



## ESTUDO TEÓRICO-EXPERIMENTAL DO COMPORTAMENTO REOLÓGICO DE FLUIDOS VISCOELÁSTICOS

Thais Machado Farias

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, COPPE, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Doutor em Engenharia Química.

Orientadores: Argimiro Resende Secchi  
Nilo Sérgio Medeiros Cardozo

Rio de Janeiro  
Março de 2014

ESTUDO TEÓRICO-EXPERIMENTAL DO COMPORTAMENTO  
REOLÓGICO DE FLUIDOS VISCOELÁSTICOS

Thais Machado Farias

TESE SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO INSTITUTO ALBERTO LUIZ  
COIMBRA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA DE ENGENHARIA (COPPE)  
DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS  
REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE DOUTOR  
EM CIÊNCIAS EM ENGENHARIA QUÍMICA.

Examinada por:

---

Prof. Argimiro Resende Secchi, D.Sc.

---

Prof. Nilo Sérgio Medeiros Cardozo, D.Sc.

---

Prof. Paulo Laranjeira da Cunha Lage, D.Sc.

---

Prof. Juliana Braga Rodrigues Loureiro, D.Sc.

---

Prof. Mônica Feijó Naccache, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ – BRASIL

MARÇO DE 2014

Farias, Thais Machado

Estudo teórico-experimental do comportamento reológico de fluidos viscoelásticos/Thais Machado Farias.  
– Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2014.

XIX, 142 p.: il.; 29, 7cm.

Orientadores: Argimiro Resende Secchi

Nilo Sérgio Medeiros Cardozo

Tese (doutorado) – UFRJ/COPPE/Programa de Engenharia Química, 2014.

Referências Bibliográficas: p. 105 – 118.

1. Fluidos viscoelásticos. 2. Reologia de polímeros.
3. Problemas inversos. 4. Simulação CFD. I. Secchi, Argimiro Resende *et al.* II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Química. III. Título.

# Agradecimentos

Aos professores Argimiro Resende Secchi e Nilo Sérgio Medeiros Cardozo pela orientação, por me mostrarem o caminho a seguir, motivando-me e auxiliando-me ao longo deste trabalho.

Agradeço aos professores Paulo Laranjeira da Cunha Lage e Luiz Fernando Lopes Rodrigues Silva por viabilizarem meu acesso ao LTFD e pelos seus ensinamentos. Ao Sr. Antonio Gonçalves Neto por toda ajuda e disponibilidade. Agradeço em especial aos amigos do LTFD, Amanda, Diogo, Enio, Fabio, Gabriel, João Mitre, Jovani, Juliana, Livia, Luiz Felipe, Sérgio, Tatiana e Thainá, que me ajudaram e me apoiaram nos momentos mais difíceis. Aos alunos de iniciação científica Monique e Victor.

Aos professores Paulo Laranjeira da Cunha Lage, Juliana Braga Rodrigues Loureiro e Mônica Feijó Naccache, pela atenção e grande contribuição.

Ao Programa de Engenharia Química (COPPE/UFRJ), seus professores e funcionários, ao CNPq e ao Programa Ciência Sem Fronteiras pelo apoio.

Ao grupo de fluidos poliméricos do Departamento de Engenharia Química e Biotecnologia da Universidade de Cambridge (UK), em especial ao Prof. Malcom Mackley e ao pesquisador Simon Butler, pela colaboração e pela cordialidade com que fui recebida na visita ao laboratório.

Ao grupo de reologia do Instituto de Mecânica da Universidade de Kassel (Alemanha), em especial ao Prof. Olaf Wünsch e aos pesquisadores Ammar Al-Baldawi, Stefan Descher, Michael Eigenbrod e Shatha Kadhum. Agradeço também à Ina Petri, Carina Muckel, Daiane Mülling Neutzling e Simone Weil pela acolhida em Kassel e por toda a ajuda.

Ao grupo do Laboratório de Reologia e Processamento de Polímeros da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo (Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais), em especial a Camila Fernanda de Paula Oliveira e Leice Gonçalves Amurin pela colaboração.

Aos meus pais, Paulo e Sonia, e à minha irmã, Michele, pelo apoio incondicional. Às minhas tias, tios, primas, primos e aos amigos que souberam compreender a minha ausência.

Aos amigos que ganhei no Rio de Janeiro. Leandro Marcos G. Cunha, Daniela

Cassol e Gabriel Tormim, agradeço pela companhia e apoio. Aos amigos do PEQ, aos colegas de disciplinas pelos estudos em grupo, aos membros da Comissão Organizadora do Colóquio 2011, à Ana Cristina B. Peixoto pelo coleguismo durante as atividades na representação discente do PEQ. À Kese Pontes, Eduardo Lemos, Simone Miyoshi, Rodrigo Brackmann e Karen Einsfeldt pelo incentivo e troca de ideias.

À Alice Simon, Clarissa Perdomo Rodrigues, Samanta Pereira e Adit Vicente Miranda, que ajudaram logo após a minha chegada na cidade do Rio de Janeiro e na difícil busca por uma moradia nessa cidade.

Resumo da Tese apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Doutor em Ciências (D.Sc.)

## ESTUDO TEÓRICO-EXPERIMENTAL DO COMPORTAMENTO REOLÓGICO DE FLUIDOS VISCOELÁSTICOS

Thais Machado Farias

Março/2014

Orientadores: Argimiro Resende Secchi  
Nilo Sérgio Medeiros Cardozo

Programa: Engenharia Química

O entendimento de como as propriedades reológicas afetam o comportamento de fluidos viscoelásticos, tais como materiais poliméricos nas operações de processamento, é de fundamental importância. Por este motivo, o objetivo deste trabalho é a avaliação de modelos fenomenológicos para a predição de propriedades e do comportamento de fluidos poliméricos. Foi proposta uma técnica de aproximação do problema denominado inverso para a determinação da distribuição de massa molar (DMM) a partir de dados reológicos em que foi usada a quadratura de Gauss-Hermite utilizando uma nova mudança de variáveis. A metodologia de determinação da DMM foi aplicada para amostras de polietileno e foram estimadas distribuições com boa representação dos dados experimentais da cromatografia por permeação em gel (GPC). Além disso, foram realizados experimentos em um reômetro multipasse que permitiram a aquisição de imagens de birrefringência, que representam o campo de tensão do escoamento, e obteve-se também a queda de pressão durante os experimentos. Estas informações, além de contribuir para a caracterização reológica de diferentes poliestirenos, foram utilizadas na identificação de parâmetros constitutivos e testes de adequação dos modelos Giesekus e Phan-Thin-Tanner Exponencial (EPTT) incluindo a simulação numérica do escoamento de um fluido viscoelástico no OpenFOAM. Os resultados apresentados neste trabalho indicam que estes modelos constitutivos são capazes de representar o comportamento viscoelástico de maneira qualitativa e de capturar razoavelmente as observações experimentais de birrefringência induzida pelo escoamento no reômetro multipasse.

Abstract of Thesis presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Doctor of Science (D.Sc.)

THEORETICAL-EXPERIMENTAL STUDY OF THE RHEOLOGICAL  
BEHAVIOR OF VISCOELASTIC FLUIDS

Thais Machado Farias

March/2014

Advisors: Argimiro Resende Secchi  
Nilo Sérgio Medeiros Cardozo

Program: Chemical Engineering

The polymers must go through processes that transform raw materials in a final product for consumption. In this way, the understanding of how the rheological properties of polymers affect their processability and final product quality is of fundamental importance. For this reason, the aim of this work is the evaluation of phenomenological models for the prediction of the properties and the viscoelastic behavior of polymeric fluids. The inverse problem, i.e., the determination of the molecular weight distribution (MWD) from rheological data using a specified relaxation model and an imposed distribution function was approximated and solved. Concerning the numerical strategy for the evaluation of the integrals appearing in the relaxation models, the use of Gauss-Hermite quadrature using a new change of variables was proposed. In the test of samples of polyethylene with polydispersities less than 10, the application of this methodology led to MWD curves which provided a good fit of the experimental gel permeation chromatography (GPC) data. In addition to that, flow experiments were carried out using a multipass rheometer, obtaining flow-induced birefringence images and pressure profiles. These data are important for the rheological characterization of polystyrene grades and are being used to investigate the material parameters of the Giesekus and Phan-Thien-Tanner-Exponencial (PTT-E) models. The models possibilities were investigated using adequacy tests including numerical simulation of a viscoelastic flow in a multipass rheometer using OpenFOAM. The results presented in this work indicate that these constitutive models are able to represent the viscoelastic behavior in a qualitative manner. These constitutive models are also capable to capture certain experimental birefringence observations reasonably well.

# Sumário

<b>Lista de Figuras</b>	<b>x</b>
<b>Lista de Tabelas</b>	<b>xiv</b>
<b>Nomenclatura</b>	<b>xv</b>
<b>1 Introdução</b>	<b>1</b>
1.1 Motivação . . . . .	1
1.2 Objetivos . . . . .	3
1.3 Estrutura do Trabalho . . . . .	3
<b>2 Fluidos poliméricos</b>	<b>5</b>
2.1 Escoamento de fluidos viscoelásticos . . . . .	5
2.2 Funções materiais . . . . .	7
2.2.1 Medição de viscosidade elongacional e matriz elongacional . . . . .	12
2.3 Viscoelasticidade linear e espectro de relaxação de polímeros . . . . .	15
2.3.1 Modelos para viscoelasticidade linear . . . . .	17
2.3.2 Determinação da distribuição de massa molar de polímeros lineares por reometria . . . . .	19
2.4 Modelos constitutivos não-lineares para fluidos viscoelásticos . . . . .	25
2.4.1 Modelos UCM, LCM e Oldroyd-B . . . . .	26
2.4.2 Modelo de Giesekus e Phan-Thien-Tanner . . . . .	27
2.4.3 Modelos Pom-Pom . . . . .	29
2.5 Escoamentos de referência . . . . .	30
2.6 Resolução numérica de escoamentos viscoelásticos . . . . .	35
2.7 Processamento de polímeros no reômetro multipasse . . . . .	37
<b>3 Materiais e métodos</b>	<b>44</b>
3.1 Materiais utilizados . . . . .	44
3.2 Avaliação do problema inverso de determinação da DMM de polímeros lineares por reometria . . . . .	45

3.2.1	Aproximação da regra de mistura por quadratura de Gauss-Hermite . . . . .	46
3.3	Experimentos no reômetro multipasse . . . . .	48
3.4	Experimentos de reometria rotacional, capilar e elongacional . . . . .	50
3.5	Determinação numérica das funções materiais de fluidos viscoelásticos	51
3.5.1	Modelo de Giesekus . . . . .	52
3.5.2	Modelos LPTT e EPTT . . . . .	53
3.5.3	Modelo XPP . . . . .	54
3.6	Identificação dos parâmetros dos modelos constitutivos diferenciais . .	56
3.6.1	Estimação dos parâmetros lineares . . . . .	56
3.6.2	Estimação dos parâmetros não-lineares . . . . .	57
3.6.3	Simulação numérica do escoamento de um fluido viscoelástico em um reômetro multipass utilizando o OpenFOAM . . . . .	59
<b>4</b>	<b>Resultados</b>	<b>62</b>
4.1	Desempenho da quadratura de Gauss-Hermite na aproximação do problema inverso de determinação da DMM . . . . .	62
4.2	Experimentos no reômetro multipasse . . . . .	73
4.3	Experimentos de reometria rotacional, capilar e elongacional . . . . .	80
4.4	Determinação numérica das funções materiais de fluidos viscoelásticos	83
4.5	Estimação dos parâmetros lineares . . . . .	88
4.6	Testes de adequação dos parâmetros não-lineares . . . . .	91
4.7	Simulação numérica do escoamento de um fluido viscoelástico em um reômetro multipasse utilizando o OpenFOAM . . . . .	95
<b>5</b>	<b>Conclusões</b>	<b>102</b>
	<b>Referências Bibliográficas</b>	<b>105</b>
<b>A</b>	<b>Publicações</b>	<b>119</b>
<b>B</b>	<b>Caracterização reológica</b>	<b>121</b>
<b>C</b>	<b>Resolução de escoamentos no Pacote de CFD OpenFOAM</b>	<b>124</b>

# Lista de Figuras

2.1	Curvas de viscosidade <i>versus</i> taxa de cisalhamento para poliestirenos cristal GPPS1 ( $\overline{M}_w = 180000$ ) e GPPS2 ( $\overline{M}_w = 280000$ ) avaliadas na mesma temperatura. . . . .	11
2.2	Esquema da matriz elongacional com esquema da localização dos transdutores de pressão. . . . .	13
2.3	Representação esquemática da variação de $G'(\omega)$ e $G''(\omega)$ para um dado polímero (adaptado de LÉONARDI, 1999). . . . .	21
2.4	Esquema da contração plana. $H$ é a altura do canal a montante e $h$ é a altura do canal a jusante. . . . .	31
2.5	Esquema do fluxo em torno de um cilindro. $R$ é o raio do cilindro e $H$ é altura do canal. . . . .	32
2.6	Esquema do fluxo de estagnação. $h$ é a altura do canal a jusante e a montante e $R$ é o raio do canto. . . . .	34
2.7	Esquema do MPR com a célula óptica para medidas de birrefringência (Cortesia de <i>Alexandra Richards</i> - Strata Technology). . . . .	39
2.8	Geometria tipo fenda <i>Slit</i> . . . . .	41
2.9	Arranjo clássico para observações de birrefringência. . . . .	43
3.1	Configuração do MPR4 durante a etapa de carregamento da amostra GPPS1. . . . .	49
3.2	MPR4 com a célula óptica (adaptado de SCELISI, 2009). . . . .	49
3.3	Esboço da geometria utilizada e da malha computacional. . . . .	60
4.1	$\%E\overline{M}_n$ <i>versus</i> número de pontos de massa molar para as amostras PE1 (a) e PE2 (b) usando a regra dos trapezoidal e a quadratura de Gauss-Hermite. . . . .	66
4.2	$\%E\overline{M}_w$ <i>versus</i> número de pontos de massa molar para as amostras PE1 (a) e PE2 (b) usando a regra dos trapezoidal e a quadratura de Gauss-Hermite. . . . .	67

4.3	<i>RMSE versus</i> número de pontos de massa molar para as amostras PE1 (a) e PE2 (b) usando a regra dos trapezoidal e a quadratura de Gauss-Hermite. . . . .	68
4.4	$EI_{TRAPZ,i}$ e $EI_{G-H,i}$ <i>versus</i> número de pontos de massa molar para as amostras PE1 (a) e PE2 (b) usando a regra dos trapezoidal e a quadratura de Gauss-Hermite. . . . .	69
4.5	DMM da amostra PE1 obtida por GPC e estimada pelas relações de <i>Schawrzl</i> (55 pontos com a regra trapezoidal e 12 pontos com a quadratura de Gauss-Hermite). . . . .	71
4.6	Módulos dinâmicos experimentais e preditos para a amostra PE1. . .	71
4.7	DMM da amostra PE2 obtida por GPC e estimada pelas relações de <i>Schawrzl</i> (55 pontos com a regra trapezoidal e 16 pontos com a quadratura de Gauss-Hermite). . . . .	72
4.8	Módulos dinâmicos experimentais e preditos para a amostra PE2. . .	72
4.9	Evolução temporal da queda de pressão durante os experimentos: (a) GPPS1 e (b) GPPS2. . . . .	74
4.10	Evolução temporal das imagens de birrefringência da amostra GPPS1 em diferentes tempos para a velocidade dos pistões igual a 1 mm/s: (a) 0,97 s (b) 1,04 s (c) 1,11 s (d) 1,27 s (e) 2,24 s (f) 3,04 s (g) 4,77 s (h) 5,15 s (i) 6,04 s e (j) 6,42 s . . . . .	75
4.11	Imagens de birrefringência induzida do GPPS1 a 176°C. Velocidade dos pistões: (a) 0,1 mm/s (b) 0,2 mm/s (c) 0,5 mm/s, (d) 1 mm/s (e) 2 mm/s. . . . .	76
4.12	Imagens de birrefringência induzida do GPPS2 a 178°C. Velocidade dos pistões: (a) 0,05 mm/s (b) 0,1 mm/s (c) 0,2 mm/s, (d) 0,5 mm/s (e) 1 mm/s. . . . .	77
4.13	$N_1$ em função da distância da linha central: (a) GPPS1 e (b) GPPS2. . . . .	79
4.14	Curvas de $G'$ e $G''$ das amostras GPPS1 e GPPS2. . . . .	81
4.15	Curvas de $\eta(\dot{\gamma})$ e $\eta_u(\dot{\epsilon})$ das amostras (a) GPPS1 (T= 176°C) e (b) GPPS2 (T= 178°C). . . . .	82
4.16	Funções materiais calculadas pelo método Gauss Newton para o modelo de Giesekus com $\eta_P=1$ Pa.s e $\lambda=1$ . . . . .	83
4.17	Funções materiais calculadas pelo método Gauss-Newton para o modelo de LPTT com $\eta_P=1$ Pa.s, $\lambda=1$ s e $\xi=0$ . . . . .	84
4.18	Funções materiais calculadas pelo método Gauss-Newton para o modelo de EPTT com $\eta_P=1$ Pa.s, $\lambda=1$ s e $\xi=0$ . . . . .	84
4.19	Funções materiais calculadas pelo método Gauss-Newton para o modelo de LPTT com $\eta_P=1$ Pa.s, $\lambda=1$ s e $\alpha=0,1$ . . . . .	85

4.20	Funções materiais calculadas pelo método Gauss-Newton para o modelo de EPTT com $\eta_P=1$ Pa.s, $\lambda=1$ s e $\alpha=0,1$ . . . . .	85
4.21	Funções materiais calculadas pelo método Gauss-Newton para o modelo de XPP com $\eta_P=1$ Pa.s, $\lambda=1$ s, $\lambda_{0\Lambda}=1$ s e $q=1$ . . . . .	86
4.22	(a) $\eta_u$ do modelo de XPP com $\eta_P=1$ Pa.s, $\lambda=1$ s, $\alpha=0,1$ e $q=1$ (b) $\eta_u$ do modelo de XPP com $\eta_P=1$ Pa.s, $\lambda=1$ s, $q=1$ e $\lambda_{0\Lambda}=1$ s (c) $\eta_u$ do modelo de XPP com $\eta_P=1$ Pa.s, $\lambda=1$ s, $\alpha=0,1$ e $\lambda_{0\Lambda}=1$ s. . . . .	87
4.23	(a) $\chi^2$ versus $N_M$ (b) $\sigma_{maxP}$ versus $N_M$ (c) $r_{condH}$ versus $N_M$ e (d) $R_{G',G''}^2$ versus $N_M$ . . . . .	89
4.24	(a) Valores experimentais e preditos de $G'(\omega)$ e $G''(\omega)$ para a amostra GPPS1 com $N_M=7$ , (b) Valores experimentais e preditos de $G'(\omega)$ e $G''(\omega)$ para a amostra GPPS2 com $N_M=7$ . . . . .	90
4.25	$\eta_{P_k}$ ( $\eta_{P_k}=g_k\lambda_k$ ) em função dos tempos de relaxação das amostras GPPS1 e GPPS2. . . . .	90
4.26	Valores experimentais e preditos de $G'(\omega)$ (a) e $G''(\omega)$ (b) da amostra GPPS1 com $N_M=3$ . . . . .	92
4.27	Predição das curvas de $\eta(\dot{\gamma})$ e $\eta_u(\dot{\epsilon})$ da amostra GPPS1 utilizando modelo de Giesekus. . . . .	93
4.28	Predição das curvas de $\eta(\dot{\gamma})$ e $\eta_u(\dot{\epsilon})$ utilizando o modelo EPTT. . . . .	94
4.29	Perfis para a primeira diferença de tensões normais ( $N_1$ ) preditos pelo modelo de Giesekus avaliados na linha central do escoamento. . . . .	97
4.30	Perfis para a primeira diferença de tensões normais ( $N_1$ ) preditos pelo modelo de EPTT avaliados na linha central do escoamento. . . . .	97
4.31	Curvas de contorno da variável PSD: (a) EPTT, $N_M=3, C1$ , (b) EPTT, $N_M=7, C1$ (c) EPTT, $N_M=7, C4$ , (d) Giesekus, $N_M=3$ , (e) Giesekus, $N_M=7, C1$ . . . . .	98
4.32	Perfis de pressão avaliados na linha central do escoamento. . . . .	99
4.33	Perfis de velocidades $U_x$ avaliados na linha central do escoamento: (a) Giesekus (b) EPTT. . . . .	99
4.34	Perfis de velocidades $U_x$ avaliados ao longo da largura da fenda na posição $x=2,5$ mm: (a) Giesekus (b) EPTT. . . . .	100
4.35	Comparação da diferença de pressão experimental e numérica para a amostra GPPS1 a $176^\circ\text{C}$ . . . . .	101
B.1	Curvas de $G'$ da amostra GPPS1. . . . .	121
B.2	Curvas de $G''$ da amostra GPPS1. . . . .	122
B.3	Curvas de $\eta(\dot{\gamma})$ da amostra GPPS1. . . . .	122
B.4	$\eta(\dot{\gamma})$ e $\eta_u(\dot{\epsilon})$ da amostra GPPS1 a $T=170^\circ\text{C}$ . . . . .	122
B.5	Curvas de $G'$ da amostra GPPS2. . . . .	123

B.6	Curvas de $G''$ da amostra GPPS2. . . . .	123
B.7	Curvas de $\eta(\dot{\gamma})$ da amostra GPPS2. . . . .	123
C.1	Estrutura de diretórios que contém os arquivos de configuração da simulação ( <i>adaptado de</i> HOLMES, FAVERO e OSSWALD, 2012). . .	125

# Lista de Tabelas

3.1	Informações disponíveis das amostras estudadas. . . . .	44
3.2	Constantes do modelo de <i>des Cloizeaux</i> (Eqs. 2.57-2.62) para PEAD a 190°C. . . . .	48
3.3	Condições de contorno conforme notação do OpenFOAM. . . . .	60
4.1	Soluções aproximadas do problema inverso de determinação da DMM para as amostras PE1 e PE2. . . . .	70
4.2	Espectro de relaxação e parâmetros não-lineares dos modelos Giesekus e EPTT da amostra GPPS1 com $N_M=3$ . . . . .	92
4.3	Espectro de relaxação e parâmetros não-lineares do modelos Giesekus para a amostra GPPS1 com $N_M=7$ . . . . .	92
4.4	Parâmetros não-lineares do modelo EPPT para a amostra GPPS1 com $N_M=7$ . . . . .	93
4.5	Condições de escoamento da amostra GPPS1. . . . .	95

# Nomenclatura

$a$	Coeficiente que define o método paramétrico
$a(T)$	Fator de deslocamento
$b$	Coeficiente que define o método paramétrico
$C$	Coeficiente de tensão óptico [ $Pa^{-1}$ ]
$c$	Constante de escala usada para regular a distribuição dos pontos de quadratura
$Co$	Número de <i>Courant</i>
$C_p$	Calor específico [ $m^2.s^{-2}K^{-1}$ ]
$2\mathbf{D}$	Tensor taxa de deformação [ $s^{-1}$ ]
$d$	Comprimento do meio anisotrópico [m]
$De$	Número de <i>Deborah</i>
$\%E\overline{M}_n$	Diferença relativa entre a massa molar média estimada e a obtida por GPC
$\%E\overline{M}_w$	Diferença relativa entre a massa molar média estimada e a obtida por GPC
$F(M, t)$	Função núcleo que descreve com comportamento de relaxação de um polímero monodisperso
$f(x)$	Polinômio de grau inferior a $2N_{quad}$
$g$	Módulo de relaxação [ $kg.m^{-1}.s^{-2}$ ]
$G'$	Módulo elástico [ $kg.m^{-1}.s^{-2}$ ]
$G''$	Módulo viscoso [ $kg.m^{-1}.s^{-2}$ ]
$G^*$	Módulo complexo [ $kg.m^{-1}.s^{-2}$ ]
$G$	Módulo elástico [ $kg.m^{-1}.s^{-2}$ ]
$G_N^0$	Módulo de platô [ $kg.m^{-1}.s^{-2}$ ]
$G(t)$	Módulo de relaxação [ $kg.m^{-1}.s^{-2}$ ]
$G_e$	Módulo de relaxação de equilíbrio [ $kg.m^{-1}.s^{-2}$ ]
$\mathbf{I}$	Tensor unitário
$K$	Constante relacionada com a temperatura e com a estrutura do material [ $s(mol/g)^\alpha$ ]
$k$	Parâmetro que define a função GEX
$K_{i,k}$	Matriz que relaciona a frequência experimental e os tempos de relaxação
$M$	Massa molar [ $g.mol^{-1}$ ]

$m$	Parâmetro que define a função GEX
$M_e$	Massa molar entre entrelaçamentos [ $g.mol^{-1}$ ]
$\overline{M}_n$	Massa molar média em número [ $g.mol^{-1}$ ]
$M_{ref}$	Parâmetro que define a função GEX [ $g.mol^{-1}$ ]
$M^*$	Parâmetro do modelo de <i>des Cloizeaux</i> relacionado com a massa molar entre entrelaçamentos ( $M_e$ ) [ $g.mol^{-1}$ ]
$\overline{M}_w$	Massa molar média em massa [ $g.mol^{-1}$ ]
$\overline{M}_w/\overline{M}_n$	Índice de polidispersão
$\overline{M}_z$	Massa molar média Z [ $g.mol^{-1}$ ]
$\mathbf{n}$	Tensor índice de refração
$N$	Número de pontos de massa molar
$N_1$	Primeira diferença de tensões normais [ $kg.m^{-1}.s^{-2}$ ]
$N_2$	Segunda diferença de tensões normais [ $kg.m^{-1}.s^{-2}$ ]
$N_M$	Número de modos de relaxação
$N_{quad}$	Número de pontos de quadratura
$p$	Pressão [ $kg.m^{-1}.s^{-2}$ ]
$P(M)$	Função distribuição usada para representar a DMM
$q$	Quantidade de ramificações existentes na cadeia polimérica, parâmetro não-linear do modelo Pom-Pom
$R$	Raio [ $mm$ ]
$Re$	Número de <i>Reynolds</i>
$T$	Temperatura [ $^{\circ}C$ ]
$t$	Tempo [ $s$ ]
$t_c$	Tempo característico do escoamento [ $s$ ]
$\mathbf{U}$	Vetor velocidade [ $m.s^{-1}$ ]
$U$	Velocidade média [ $m.s^{-1}$ ]
$We$	Número de Weissenberg
$w_i$	Pesos da quadratura
$x$	Raízes do polinômio de Hermite
$Z$	Espessura da fenda ( <i>slit</i> ) [ $mm$ ]

### Letras Gregas

$\alpha$	Constante relacionada com o material e com a estrutura
$\alpha$	Fator de mobilidade, parâmetro não-linear dos modelos constitutivos
$\beta$	Expoente da regra de mistura da reptação dupla
$\chi^2$	Função objetivo
$\Psi_1$	Primeiro coeficiente de tensões normais [ $kg.m^{-1}$ ]
$\Psi_2$	Segundo coeficiente de tensões normais [ $kg.m^{-1}$ ]
$\Delta P$	Diferença de pressão [ $bar$ ]
$\Delta\sigma$	Diferença de tensão principal [ $kg.m^{-1}.s^{-2}$ ]

$\Delta n$	Birrefringência
$\Delta$	Termo escrito em termos dos parâmetros da função GEX
$\dot{\epsilon}$	Taxa de alongação [ $s^{-1}$ ]
$\eta(\dot{\gamma})$	Viscosidade não-newtoniana [ $kg.m^{-1}.s^{-1}$ ]
$\eta'$	Viscosidade dinâmica [ $kg.m^{-1}.s^{-1}$ ]
$\eta''$	Viscosidade imaginária [ $kg.m^{-1}.s^{-1}$ ]
$\eta^+(t, \dot{\gamma}_0)$	Função de crescimento das tensões [ $kg.m^{-1}.s^{-1}$ ]
$\eta^*$	Viscosidade complexa [ $kg.m^{-1}.s^{-1}$ ]
$\eta_u^+$	Viscosidade alongacional uniaxial [ $kg.m^{-1}.s^{-1}$ ]
$\eta_u$	Viscosidade alongacional uniaxial [ $kg.m^{-1}.s^{-1}$ ]
$\eta_P$	Viscosidade polimérica a taxa de deformação nula [ $kg.m^{-1}.s^{-1}$ ]
$\eta_S$	Viscosidade newtoniana [ $kg.m^{-1}.s^{-1}$ ]
$\bar{\eta}$	Viscosidade alongacional [ $kg.m^{-1}.s^{-1}$ ]
$\bar{\eta}_1$	Primeira função viscosidade alongacional [ $kg.m^{-1}.s^{-1}$ ]
$\bar{\eta}_2$	Segunda função viscosidade alongacional [ $kg.m^{-1}.s^{-1}$ ]
$\dot{\epsilon}_u$	Taxa de alongação uniaxial [ $s^{-1}$ ]
$\dot{\gamma}$	Taxa de deformação [ $s^{-1}$ ]
$\dot{\gamma}_0$	Taxa de deformação constante [ $s^{-1}$ ]
$\Gamma$	Função gama
$\dot{\gamma}_c$	Taxa de deformação característica [ $s^{-1}$ ]
$\Lambda$	Estiramento dorsal da molécula
$\lambda$	Tempo de relaxação [ $s$ ]
$\lambda$	Comprimento de onda [ $nm$ ]
$\lambda_{O\wedge k}$	Tempo de relaxação para o estiramento [ $s$ ]
$\omega_i$	Frequência experimental [ $rad/s$ ]
$\omega(x)$	Função peso
$\phi$	Termo escrito em termos dos parâmetros da função GEX
$\rho$	Massa específica [ $kg.m^{-3}$ ]
$\sigma$	Desvio padrão
$\boldsymbol{\tau}_P$	Tensor da tensão para a contribuição polimérica [ $kg.m^{-1}.s^{-2}$ ]
$\boldsymbol{\tau}_S$	Tensor da tensão para a contribuição do solvente newtoniano [ $kg.m^{-1}.s^{-2}$ ]
$\boldsymbol{\tau}$	Tensor das tensões [ $kg.m^{-1}.s^{-2}$ ]
$\tau_{xx}$	Tensões normais $xx$ [ $kg.m^{-1}.s^{-2}$ ]
$\tau_{yy}$	Tensões normais $yy$ [ $kg.m^{-1}.s^{-2}$ ]
$\tau_{zz}$	Tensões normais $zz$ [ $kg.m^{-1}.s^{-2}$ ]
$\tau_{yx}$	Tensão de cisalhamento $yx$ [ $kg.m^{-1}.s^{-2}$ ]
$\xi$	Parâmetro não-linear do modelo PTT
$\zeta$	Parâmetro auxiliar

### Subescritos

$i$	Contador do número de experimentos
$k$	Índice para cada modo de relaxação ou contador do número de franjas
$P$	Correspondente à contribuição polimérica
$E_i$	Dados experimentais
$G', G''$	Corresponde simultaneamente a contribuição e $G'$ and $G''$
$M_i$	Valores teóricos preditos por um modelo
$ODD$	Soma de todos os inteiros ímpares
$s$	Correspondente à contribuição do solvente

### Sobrescritos

$^{exp}$	Valor experimental de determinada propriedade ou variável
----------	---

### Outros Símbolos

$\overset{\Delta}{\boldsymbol{\tau}}$	Derivada convectiva inferior no tempo do tensor das tensões
$\overset{\nabla}{\boldsymbol{\tau}}$	Derivada convectiva superior no tempo do tensor das tensões

### Siglas

AVSS	Adaptive Viscosity Stress Splitting Scheme
CFD	<i>Computational Fluid Dynamics</i>
CG	Conjugate Gradient
DCPP	Double Convected Pom-Pom
DEVSS	Discrete Elastic Viscous Split-Stress
DMM	Distribuição de Massa Molar
DXPP	Double equation eXtended Pom-Pom
EEME	Explicitly Elliptic Momentum Equation
EPTT	PTT-Exponencial, Exponential Phan-Thien-Tanner
EVF	Extensional Viscosity Fixture
EVSS	Elastic Viscous Split-Stress
FEM	Finite Element Method
FENE	Finitely Extensible Nonlinear Elastic
FENE-CR	Finitely Extensible Nonlinear Elastic-Chilcott and Rallison
FENE-P	Finitely Extensible Nonlinear Elastic-Peterlin
Feta-PTT	Fixed eta Phan-Thien-Tanner
FIB	Flow-Induced Birefringence
FVM	Finite Volume Method
GPC	Gel Permeation Chromatography
GPL	Gnu Public License
GPSS	Poliestireno Cristal (General Purpose Polystyrene)
HWNP	High Weissenberg Number Problem
LCM	Lower Convected Maxwell
LPTT	PTT-Linear, Linear Phan-Thien-Tanner
LTFD	Laboratório de Termofluidodinâmica

MPR MultiPass Rheometer  
MWD Molecular Weight Distribution  
OpenFOAM Open Source Field Operation and Manipulation  
PISO Pressure Implicit Splitting of Operators  
PP Pom-Pom  
PSD Principal Stress Difference  
RME Polymer melt elongational rheometer  
SIMPLE Semi-Implicit Method for Pressure Linked Equations  
SOR Stress Optical Rule  
SXPP Single equation eXtended Pom-Pom  
UCM Upper Convected Maxwell  
UDS Upwind Differencing Scheme  
WLF Williams-Landel-Ferry  
XPP eXtended Pom-Pom

# Capítulo 1

## Introdução

### 1.1 Motivação

Os materiais de origem polimérica, devido às suas diversas características, têm sido empregados para os mais diversos fins, que vão desde a fabricação de embalagens e eletro-eletrônicos até aplicações como criação de órgãos artificiais e produção de artefatos na indústria aeroespacial. Polímeros se diferenciam dos demais materiais por possuírem uma cadeia longa, isto é, de alta massa molar. Também, a natureza aleatória das reações de polimerização faz com que o polímero produzido apresente moléculas de diferentes tamanhos, o que implica em caracterizar não só o valor médio desta propriedade como determinar o formato da distribuição de massa molar (DMM). Além disso, materiais como policarbonato, poliestireno, polipropileno e polietileno são processados em elevadas temperaturas e, durante as operações como extrusão e moldagem por injeção, o material é submetido a altas taxas de deformação, causando a orientação e alongamento das cadeias. Nas operações industriais, que em sua maioria são feitas com o polímero na forma de fluido (polímero fundido ou em solução), o processamento é diretamente afetado pelas propriedades reológicas em estado fundido sendo necessário conhecer o comportamento desses materiais nas condições práticas de escoamento para ser possível prever e avaliar a morfologia e as propriedades finais do material (BRETAS e D'ÁVILA, 2005).

Os fluidos poliméricos, em geral, apresentam um comportamento reológico bastante distinto dos fluidos Newtonianos. Além de apresentarem viscosidade dependente da taxa de deformação, estes materiais combinam resposta mecânica viscosa e elástica, sendo, devido a isso, conhecidos como fluidos viscoelásticos. Esta propriedade é responsável por conferir algumas características especiais a esses fluidos, como o efeito de inchamento de extrudado (*die swell*) e a presença de diferenças de tensões normais em escoamentos por cisalhamento puro (BIRD *et al.*,

1987), (MACOSKO e LARSON, 1994) e (BARNES *et al.*, 1989). Assim, com o intuito de evitar ou diminuir a necessidade de procedimentos de tentativa e erro, que representam um custo elevado quando se considera o uso de máquinas de porte industrial, tem-se buscado entender melhor como as propriedades reológicas dos polímeros afetam seu processamento, concentrando grande esforço na modelagem de escoamentos de fluidos viscoelásticos e na avaliação de diferentes técnicas experimentais para obtenção das diferentes funções materiais que descrevem a resposta não-linear destes materiais.

A modelagem do escoamento requer a resolução de uma equação constitutiva adicional que relaciona a tensão macroscópica com o taxa de deformação, sendo que ao longo das últimas cinco décadas grande esforço tem sido aplicado no desenvolvimento de equações constitutivas que permitam descrever de forma adequada os diferentes efeitos viscoelásticos que surgem em situações reais de escoamento nos processos de transformação (GIESEKUS, 1982; MCLEISH e LARSON, 1998; OLDROYD, 1950; THIEN e TANNER, 1977). Paralelamente, a pesquisa sobre a simulação numérica de escoamentos de fluidos viscoelásticos tem sido bastante intensa desde a década de 70 (CROCHET *et al.*, 1984), sendo que muitas metodologias tem sido propostas, com base em diferentes métodos numéricos (ALVES *et al.*, 2000; BAAIJENS, 1998; KEUNINGS, 2000). Além disso, já existem também versões de *solvers* para escoamentos de fluidos viscoelásticos de código aberto disponibilizados em *softwares* livres (FAVERO *et al.*, 2010a,b, 2012).

Paralelamente, para o desenvolvimento de modelos fenomenológicos que descrevam o comportamento de materiais poliméricos é indispensável o uso de diferentes técnicas experimentais que permitam a descrição o mais completa possível do comportamento viscoelástico destes materiais. Na literatura existem muitos estudos (AL BALDAWI, 2012; ALVES *et al.*, 2004; CALIN *et al.*, 2010; COLLIS e MACKLEY, 2005; DUARTE *et al.*, 2008; LEMOS *et al.*, 2012; NASCIMENTO *et al.*, 2010; SOULAGES *et al.*, 2008b) sobre fluidos viscoelásticos, mas a utilização de dados experimentais para a validação de modelos fenomenológicos, na qual é necessária a aproximação do problema inverso de identificação de parâmetros que não podem ser determinados a partir de observações diretas, mas somente a partir de fenômenos ou efeitos aos quais eles se relacionam, é ainda um assunto desafiador na área de reologia de fluidos viscoelásticos. É justamente neste contexto em que está inserido este trabalho, de forma que a justificativa da pesquisa nesta área está na possibilidade de desenvolver técnicas que permitam relacionar a estrutura molecular através das propriedades reológicas dos materiais, visando o entendimento e predição do comportamento sob condições de processamento e aplicações mais práticas como a produção de moléculas de polímeros que possuam propriedades adaptadas às suas funções. Destaca-se também

a continuidade de desenvolvimento de um trabalho já iniciado com a implementação do *solver viscoelasticFluidFoam* (FAVERO *et al.*, 2010a), que consiste em um módulo desenvolvido no *software* livre de CFD OpenFOAM, disponível nas versões distribuídas pelo *Extend Project* (EXTEND-PROJECT) e também pela *OpenCFD* (OPENCDF), para a simulação de escoamentos de fluidos viscoelásticos e que incorpora modelos constitutivos diferenciais.

## 1.2 Objetivos

A avaliação de modelos fenomenológicos para a predição de propriedades e do comportamento de fluidos viscoelásticos

- Proposta de técnicas computacionais de predição de propriedades de materiais poliméricos por reometria.
- Obtenção de dados experimentais que permitam uma caracterização o mais completa possível do comportamento reológico do material de interesse e avaliação dos modelos implementados.
- Testes de adequação de modelos constitutivos e solução numérica dos escoamentos viscoelásticos via fluidodinâmica computacional.

## 1.3 Estrutura do Trabalho

No Capítulo 2 são apresentados alguns conceitos fundamentais necessários para o entendimento do trabalho e também a revisão bibliográfica a respeito de métodos encontrados na literatura para resolver o problema estudado. São enfocados os conceitos de reologia, aplicação da técnica de birrefringência em reologia de polímeros e modelagem matemática do escoamento de fluidos viscoelásticos.

No Capítulo 3 são apresentados os materiais utilizados, os métodos e formulações dos problemas de estimação de parâmetros propostos neste trabalho.

No Capítulo 4 são apresentados os resultados obtidos neste trabalho divididos nos seguintes tópicos: (i) Aproximação do problema inverso de determinação da distribuição de massa molar (DMM) por reometria (ii) Caracterização reológica e processamento de polímeros no reômetro multipasse (iii) Determinação numérica das funções materiais através de diferentes modelos constitutivos (iv) Identificação de parâmetros de modelos constitutivos diferenciais e simulação numérica do escoamento de um fluido viscoelástico em um reômetro multipasse utilizando o OpenFOAM.

No Capítulo 5 é feito o fechamento com as principais conclusões do estudo e sugestões para trabalhos futuros.

Ainda, para esclarecer melhor alguns tópicos tratados nos capítulos citados, constam no final do documento os Anexos A, B e C. O Anexo A apresenta a relação das principais publicações geradas durante a realização deste trabalho. No Anexo B tem-se resultados complementares do Capítulo 4, enquanto no Anexo C é apresentada a resolução de escoamentos no pacote de CFD OpenFOAM, o *solver viscoelasticFluidFoam* e modificações que começaram a ser feitas no código durante a realização deste trabalho para a simulação de escoamento não-isotérmico.

# Capítulo 2

## Fluidos poliméricos

Reologia é a ciência que estuda a relação entre tensão e deformação nos materiais, sendo o conhecimento das propriedades reológicas muito importante tanto na produção de matéria prima, quanto na sua transformação em produtos acabados. A descrição fenomenológica dos polímeros tem como base a descrição do comportamento reológico de materiais viscoelásticos, cuja resposta mecânica combina efeitos elásticos e viscosos. Inicia-se com a modelagem matemática do escoamento de fluidos viscoelásticos que, ao contrário de fluidos newtonianos, requerem a resolução de uma equação constitutiva adicional. Em seguida, abordam-se algumas funções materiais características de fluidos poliméricos, é feita uma exposição sobre viscosidade linear, espectro de relaxação e sua aplicação para relacionar as propriedades viscoelásticas lineares com a estrutura molecular de polímeros. São apresentados alguns modelos constitutivos não-lineares, escoamentos de referência utilizados na investigação do comportamento de fluidos poliméricos e a resolução numérica de escoamentos viscoelásticos. Por fim, é apresentado o processamento de polímeros no reômetro multipasse, que permite a aplicação da técnica de birrefringência induzida pelo escoamento.

### 2.1 Escoamento de fluidos viscoelásticos

As equações governantes para o escoamento isotérmico, laminar e incompressível de fluidos viscoelásticos são a equação da continuidade e a equação da quantidade de movimento:

$$\nabla \cdot (\mathbf{U}) = 0 \quad (2.1)$$

$$\frac{\partial(\rho\mathbf{U})}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho\mathbf{U}\mathbf{U}) = -\nabla p + \nabla \cdot \boldsymbol{\tau} \quad (2.2)$$

em que  $\rho$  é a massa específica,  $\mathbf{U}$  é o vetor velocidade,  $p$  é a pressão e  $\boldsymbol{\tau}$  é o tensor das tensões (BIRD *et al.*, 1987; WACHS e CLERMONT, 2000). As Equações 2.1, 2.2 são classificadas como um sistema diferencial incompleto. Para que este sistema de equações possa ser resolvido, além das condições de contorno e condição inicial, é necessária a inclusão de relações capazes de descreverem determinadas propriedades de transporte do fluido e equações constitutivas capazes de descrever o comportamento reológico do material viscoelástico. No caso onde se tem fluidos poliméricos, o tensor das tensões pode ser representado como a soma de duas contribuições, uma newtoniana e outra polimérica. Desta forma, considera-se que os polímeros podem ser representados como uma mistura de um solvente Newtoniano e de um polímero (BIRD *et al.*, 1987). Assim, tem-se a seguinte expressão para o tensor das tensões:

$$\boldsymbol{\tau} = \boldsymbol{\tau}_S + \boldsymbol{\tau}_P \quad (2.3)$$

na qual  $\boldsymbol{\tau}_S$  corresponde à contribuição Newtoniana e  $\boldsymbol{\tau}_P$  à contribuição polimérica. O termo  $\boldsymbol{\tau}_S$  é dado por

$$\boldsymbol{\tau}_S = 2\eta_S \mathbf{D} \quad (2.4)$$

na qual  $\eta_S$  é a contribuição Newtoniana para a viscosidade e  $\mathbf{D}$  é definido como

$$\mathbf{D} = \frac{1}{2}(\nabla \mathbf{U} + [\nabla \mathbf{U}]^T) \quad (2.5)$$

Segundo MACOSKO e LARSON (1994) e BIRD *et al.* (1987),  $2\mathbf{D}$  ( $2\mathbf{D} = \nabla \mathbf{U} + [\nabla \mathbf{U}]^T$ ) é definido como tensor taxa de deformação.  $\boldsymbol{\tau}_P$  é o tensor das tensões adicionais ou tensões poliméricas, que é dado de acordo com o modelo escolhido e composto da seguinte forma

$$\boldsymbol{\tau}_P = \sum_{k=1}^{N_M} \boldsymbol{\tau}_{P_k} \quad (2.6)$$

em que  $N_M$  é o número de modos de relaxação necessários para representar o processo de relaxação de um polímero. Desta forma, ao considerar-se a Equação 2.6 tem-se a chamada formulação multimodo que é muitas vezes necessária para representar um polímero fundido porque fornece uma descrição mais realista das tensões sobre uma grande faixa de deformação. Na próxima seção são descritos os modelos de maior interesse neste trabalho para a representação da contribuição  $\boldsymbol{\tau}_{P_k}$  da tensão.

A relaxação das cadeias poliméricas durante o escoamento determinará as suas respostas a uma dada tensão ou deformação. Este processo é caracterizado pelo tempo de relaxação, que pode ser usado para definir a relação conhecida como

número de *Weissenberg* ( $We$ ):

$$We = \lambda \dot{\gamma}_C \quad (2.7)$$

em que  $\lambda$  é o tempo relaxação e  $(\dot{\gamma}_C)$  é a taxa de deformação característica. O número de  $We$  é obtido do adimensionamento das equações constitutivas para fluidos viscoelásticos e é utilizado para quantificar a importância de efeitos elásticos em escoamentos. Segundo DEALY (2010), pode ser considerado para indicar o grau de anisotropia ou de orientação das moléculas gerada por uma deformação.

Outro grupo importante na caracterização de fluidos viscoelásticos, que também é utilizado para quantificar a importância de efeitos elásticos, é número de *Deborah* ( $De$ ):

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

em que  $t_c$  é o tempo característico do escoamento. Segundo DEALY (2010), o número de *Deborah* governa o grau em que a elasticidade se manifesta em resposta à uma deformação transiente. É possível notar que se os números de  $De$  e  $We$  assumirem valores altos, o efeito elástico é grande, enquanto se os grupos adimensionais assumirem valores muito baixos, o escoamento poderá ser considerado puramente viscoso.

## 2.2 Funções materiais

Alguns materiais, tipicamente sólidos, sofrem deformações finitas sob ação de uma tensão, retomando sua forma original com a remoção desta, apresentando desta forma propriedades elásticas. A equação mais simples que descreve a relação entre tensão e deformação para estes materiais é dada pela *Lei de Hooke*, válida para pequenas deformações:

$$\tau_{yx} = G\gamma_{yx} \quad (2.9)$$

na qual  $\tau_{yx}$  é a força por unidade de área ou tensão,  $\gamma_{yx}$  é a deformação e  $G$  é uma constante de proporcionalidade chamada de módulo elástico de cisalhamento. O sub-índice  $x$  corresponde à direção da força aplicada e sub-índice  $y$  corresponde à direção normal a área de aplicação. Ao se considerar a Eq. 2.9 não há escoamento, mas sim equilíbrio de tensões. Avaliando outro extremo, tem-se os líquidos puramente viscosos, que se deformam continuamente sob a ação de uma tensão, sendo que com a remoção desta tensão, o material mantém a forma final atingida. A equação mais simples da relação entre tensão e taxa de deformação aplicada em fluidos puramente viscosos é a *Lei de Newton* para a viscosidade:

$$\tau_{yx} = \eta_N \dot{\gamma}_{yx} \quad (2.10)$$

em que  $\tau_{yx}$  é a tensão de cisalhamento,  $\dot{\gamma}_{yx}$  é a taxa de deformação e  $\eta_N$  é a constante que representa a resistência do fluido ao escoamento, a viscosidade. Os sub-índices  $x$  e  $y$  correspondem às direções características do escoamento (BIRD *et al.*, 1987):  $x$  é a direção do escoamento e  $y$  a direção de variação da velocidade. Uma característica importante dos polímeros é o fato de sua resposta mecânica combinar efeitos elásticos e viscosos e, por isto, recebem a classificação de materiais viscoelásticos.

A resposta reológica dos fluidos poliméricos é bastante complexa e não-linear. Diferentemente dos fluidos newtonianos, onde em experimentos isotérmicos somente a constante material denominada viscosidade é suficiente para caracterizar o material, uma variedade de experimentos podem ser realizados nos fluidos poliméricos para determinar funções materiais que são dependentes da taxa de deformação, frequência e tempo. Em escoamentos estacionários, as tensões dependem somente do campo de velocidades, enquanto os escoamentos transientes avaliam a dependência das funções materiais com o tempo, além da taxa de deformação. Essas funções materiais fornecem informações para classificar os fluidos e podem ser usadas para determinar constantes de equações constitutivas de fluidos viscoelásticos tais como a que são apresentadas na Sec. 2.4.

Para caracterizar os fluidos poliméricos existem dois tipos de escoamento homogêneo padrão que são o escoamento simples por cisalhamento e o escoamento livre de cisalhamento (BIRD *et al.*, 1987) (os escoamentos são considerados homogêneos porque as deformações são uniformes e o gradiente de velocidade é independente da posição). Estes tipos de escoamento padrão podem ser encontrados em diferentes operações de processamento de polímeros, por exemplo em moldagem por injeção e extrusão e também em diferentes reômetros.

Ao se considerar o escoamento por cisalhamento simples, em qual o gradiente de velocidade é independente da posição, tem-se o seguinte campo de velocidades:

$$U_x = \dot{\gamma}_{yx}y \quad (2.11)$$

$$U_y = 0 \quad (2.12)$$

$$U_z = 0 \quad (2.13)$$

nas quais  $\dot{\gamma}_{yx}$  é a taxa de deformação. Se forem consideradas as propriedades reológicas medidas no escoamento definidos pelas Eqs. 2.11-2.13 e também escoamento em regime estacionário, o gradiente da velocidade  $\nabla\mathbf{U}$  e o tensor  $\mathbf{D}$

são definidos como

$$\nabla\mathbf{U}(\dot{\gamma}) = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 \\ \dot{\gamma} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \quad (2.14)$$

$$\mathbf{D}(\dot{\gamma}) = \begin{bmatrix} 0 & \frac{\dot{\gamma}}{2} & 0 \\ \frac{\dot{\gamma}}{2} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \quad (2.15)$$

e o tensor das tensões apresenta, além das tensões de cisalhamento, as tensões normais

$$\boldsymbol{\tau}(\dot{\gamma}) = \begin{bmatrix} \tau_{xx} & \tau_{yx} & 0 \\ \tau_{yx} & \tau_{yy} & 0 \\ 0 & 0 & \tau_{zz} \end{bmatrix} \quad (2.16)$$

Para o caso de escoamento por cisalhamento simples é possível observar diferenças de tensões normais em escoamento de fluidos viscoelásticos que são responsáveis, por exemplo, pelo efeito de *Weissenberg*. Este efeito pode ser conferido quando se gira um bastão no interior de um recipiente contendo um polímero fundido ou em solução. No caso de polímeros ocorre o deslocamento do material para o centro do recipiente e conseqüentemente, o fluido sobe pelo bastão. Já no caso de um fluido newtoniano, é observado um abaixamento no nível do fluido na região adjacente ao bastão, devido à força centrífuga. O efeito observado no fluido polimérico é decorrente da viscoelasticidade, pois neste caso em adição às tensões de cisalhamento estes fluidos apresentam tensões extras ao longo da linha de corrente, que forçam o fluido para dentro em oposição às forças centrífuga e gravitacional (BIRD *et al.*, 1987). Para escoamentos por cisalhamento podem-se definir os coeficientes de tensões normais  $\Psi_1$  e  $\Psi_2$ :

$$N_1 = \tau_{xx} - \tau_{yy} = \Psi_1(\dot{\gamma})\dot{\gamma}_{yx}^2 \quad (2.17)$$

$$N_2 = \tau_{yy} - \tau_{zz} = \Psi_2(\dot{\gamma})\dot{\gamma}_{yx}^2 \quad (2.18)$$

em que  $N_1$  e  $N_2$  são chamados de primeira e segunda diferenças de tensões normais, respectivamente. A medida dessas diferenças de tensões normais proporciona uma medida da elasticidade do fundido (BRETAS e D'ÁVILA, 2005). A função  $\Psi_1$  é para a maioria dos casos positiva, enquanto  $\Psi_2$  é negativa e mais difícil de ser medida experimentalmente. O valor absoluto de  $\Psi_1$  é consideravelmente maior que o valor absoluto de  $\Psi_2$  e, segundo BIRD *et al.* (1987),  $\Psi_2$  é 10% do valor de  $\Psi_1$ . A massa molar e a sua distribuição afetam a primeira e a segunda diferenças de

tensões normais. Quanto maior a massa molar, maior a probabilidade de ocorrer entrelaçamentos entre as cadeias poliméricas e, portanto, maior a elasticidade do material e maior  $N_1$  (BRETAS e D'ÁVILA, 2005).

Outra propriedade reológica dos polímeros que afeta o processamento destes materiais é a viscosidade. Entre estas funções materiais está a viscosidade  $\eta(\dot{\gamma})$ . A viscosidade de um fluido Newtoniano varia somente com a temperatura, enquanto a viscosidade de um fluido polimérico também é função da taxa de cisalhamento. Ainda para o caso de escoamento por cisalhamento simples, a relação entre a tensão de cisalhamento e a taxa de deformação é definida como (BIRD *et al.*, 1987; BRETAS e D'ÁVILA, 2005):

$$\tau_{xy} = \eta(\dot{\gamma})\dot{\gamma}_{xy} \quad (2.19)$$

em que  $\eta(\dot{\gamma})$  é a viscosidade dependente de  $\dot{\gamma}$ , que é a taxa de deformação ou taxa de cisalhamento. A viscosidade é medida através da aplicação de taxas ou tensões de cisalhamento crescentes ao polímero fundido. Na Figura 2.1 tem-se curvas completas de viscosidade medidas a baixas e altas taxas de cisalhamento para dois poliestirenos com diferentes massas molares. Em baixas taxas de deformação a tensão de cisalhamento é proporcional à taxa de deformação e a viscosidade nesta região é  $\eta_0$  (viscosidade à deformação nula). À medida que a taxa de deformação aumenta, a viscosidade diminui. Para descrever a dependência da viscosidade com a taxa de cisalhamento de forma empírica existem alguns modelos como o *Lei das Potências (Power-Law)*, *Carreau-Yasuda* e *Elis* que podem ser conferidos em BIRD *et al.* (1987), MACOSKO e LARSON (1994) e BRETAS e D'ÁVILA (2005). Além disso, a viscosidade dependente da taxa de cisalhamento pode ser relacionada com a viscosidade complexa (medida em testes oscilatórios de cisalhamento) através de uma relação empírica conhecida como regra de Cox-Merz (BIRD *et al.*, 1987; COX e MERZ, 1958):

$$\eta(\dot{\gamma}) = |\eta^*(\omega)| \Big|_{\dot{\gamma}=\omega} = \eta'(\omega) \left[ 1 + \left( \frac{\eta''}{\eta'} \right)^2 \right]^{0.5} \Big|_{\dot{\gamma}=\omega} \quad (2.20)$$

A Eq. 2.20 é uma aproximação empírica que representa a maioria dos polímeros fundidos e prevê que a magnitude da viscosidade complexa é igual à viscosidade não-newtoniana nos correspondentes valores de frequência e taxas de cisalhamento.

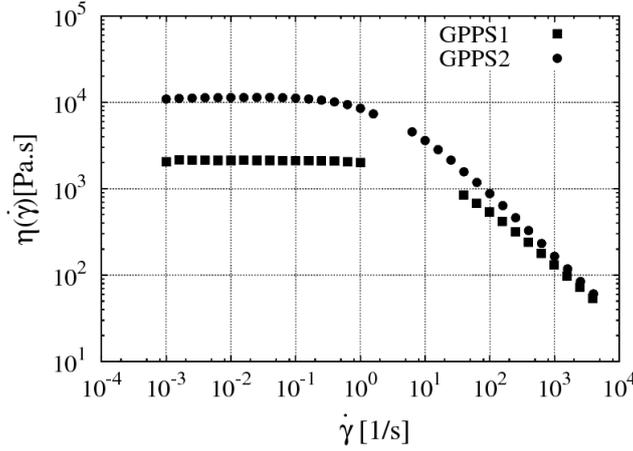


Figura 2.1: Curvas de viscosidade *versus* taxa de cisalhamento para poliestirenos cristal GPPS1 ( $\overline{M}_w = 180000$ ) e GPPS2 ( $\overline{M}_w = 280000$ ) avaliadas na mesma temperatura.

Tanto a viscosidade quanto outras propriedades reológicas podem ser determinadas em regime transiente. Estas propriedades são importantes no processamento de polímeros porque permitem determinar as respostas do material antes dele atingir o estado estacionário.

Outras propriedades reológicas de interesse são as que são medidas ao submeter-se o elemento de fluido a escoamentos puramente elongacionais (livres de cisalhamento). O escoamento livre de cisalhamento é dado pelo seguinte campo de velocidades:

$$U_x = \dot{\epsilon}x \quad (2.21)$$

$$U_y = -\frac{1}{2}\dot{\epsilon}(1-b)y \quad (2.22)$$

$$U_z = -\frac{1}{2}\dot{\epsilon}(1+b)z \quad (2.23)$$

nas quais as deformações elongacionais podem ser de três tipos (BIRD *et al.*, 1987),(BRETAS e D'ÁVILA, 2005): uniaxial ( $b = 0$ ,  $\dot{\epsilon} > 0$ ), biaxial ( $b = 0$ ,  $\dot{\epsilon} < 0$ ) e elongacional plana ( $b = 1$ ). Na deformação uniaxial, a deformação e o esforço resultante são gerados no eixo de simetria, na deformação biaxial ocorre compressão no eixo de simetria, enquanto na elongacional plana ocorre deformação gerada quando a velocidade em uma das direções cartesiana é zero. Para o caso onde  $b = 0$ , o gradiente da velocidade  $\nabla\mathbf{U}$  e o tensor  $\mathbf{D}$  é escrito como

$$\nabla \mathbf{U}(\dot{\epsilon}_u) = \begin{bmatrix} \dot{\epsilon}_u & 0 & 0 \\ 0 & -\frac{\dot{\epsilon}_u}{2} & 0 \\ 0 & 0 & -\frac{\dot{\epsilon}_u}{2} \end{bmatrix} \quad (2.24)$$

$$\mathbf{D}(\dot{\epsilon}_u) = \begin{bmatrix} \dot{\epsilon}_u & 0 & 0 \\ 0 & -\frac{\dot{\epsilon}_u}{2} & 0 \\ 0 & 0 & -\frac{\dot{\epsilon}_u}{2} \end{bmatrix} \quad (2.25)$$

e o tensor das tensões do escoamento elongacional uniaxial é escrito como

$$\boldsymbol{\tau}(\dot{\epsilon}_u) = \begin{bmatrix} \tau_{xx} & 0 & 0 \\ 0 & \tau_{yy} & 0 \\ 0 & 0 & \tau_{zz} \end{bmatrix} \quad (2.26)$$

Para o caso de escoamento estacionário pode-se definir as funções  $\bar{\eta}_1$  e  $\bar{\eta}_2$  (BIRD *et al.*, 1987):

$$\tau_{yy} - \tau_{zz} = \bar{\eta}_1(\dot{\epsilon}, b)\dot{\epsilon} \quad (2.27)$$

$$\tau_{xx} - \tau_{zz} = \bar{\eta}_2(\dot{\epsilon}, b)\dot{\epsilon} \quad (2.28)$$

Quando  $b=0$ ,  $\bar{\eta}_1 = 0$  e  $\bar{\eta}_2 = \eta_u$ , que é a viscosidade elongacional uniaxial. Se a viscosidade elongacional não variar com a taxa de alongação, o fluido é chamado *Troutoniano* e a viscosidade é chamada viscosidade de *Trouton*.

### 2.2.1 Medição de viscosidade elongacional e matriz elongacional

A viscosidade elongacional dos polímeros fundidos dificilmente pode ser correlacionada com a viscosidade em cisalhamento, devendo ser medida independentemente. A taxa de alongação, especialmente em estado estacionário, é muito difícil de medir e desta forma existem poucos dados desta propriedade reológica em polímeros. A dificuldade em se obter medidas de viscosidade elongacional está no fato de que para se obter uma deformação livre de cisalhamento deve-se evitar o contato com superfícies sólidas adjacentes. Isto é um grande empecilho, pois o polímero fundido é deformado pela gravidade, principalmente na etapa de elevação da temperatura da amostra até a temperatura de ensaio. Além disso, a maioria dos equipamentos desenvolvidos para avaliar a viscosidade elongacional não consegue atingir o regime estacionário. No entanto, a reometria elongacional é o único modo de quantificar diretamente o *strain hardening*, que é o

aumento da rigidez durante deformações alongacionais. Este fenômeno é responsável pela estabilidade do processo de estiramento do fundido.

Existem diferentes tipos de métodos que podem ser utilizados para a obtenção da viscosidade alongacional, tais como aplicação de uma tensão de alongação a uma amostra cilíndrica presa entre duas garras, estiramento da amostra por meio de dois conjuntos de rotores girando a uma determinada velocidade, e utilização de geometrias especiais que podem ser acopladas à reometria rotacional. Uma alternativa que surgiu na literatura (BINDING e WALTERS (1988); COGSWELL (1972)) foi a obtenção de uma medida experimental indireta da viscosidade alongacional, através dos valores de vazão do material e de queda de pressão durante o escoamento através de um canal de contração abrupta (matriz alongacional). No trabalho de DA SILVA (2009) encontra-se uma completa descrição de diferentes técnicas de medidas de viscosidade alongacional, entre elas: Reômetro de Tração de Munsted (MTR), Reômetro RME (*Polymer melt elongational rheometer*), Dispositivo EVF (*Extensional Viscosity Fixture*), Dispositivo SER (*Sentmanat Extensional Rheometer*), Rheotens e Técnica Fiber Windup.

A matriz alongacional, representada esquematicamente na Figura 2.2, é uma geometria que pode ser acoplada a uma extrusora seja ela de dupla rosca ou de rosca simples. Ela possui três zonas: as zonas 1 e 3 são fendas onde o polímero sofre apenas deformações por cisalhamento e a zona 2 é uma seção cônica na qual o polímero sofre escoamento por cisalhamento e deformações alongacionais. A temperatura em cada zona é controlada separadamente para se ter uma temperatura homogênea ao longo da matriz. Cada seção de cisalhamento possui dois transdutores de pressão, contabilizando desta forma quatro sensores de pressão:  $P_1$ ,  $P_2$ ,  $P_3$  e  $P_4$ .

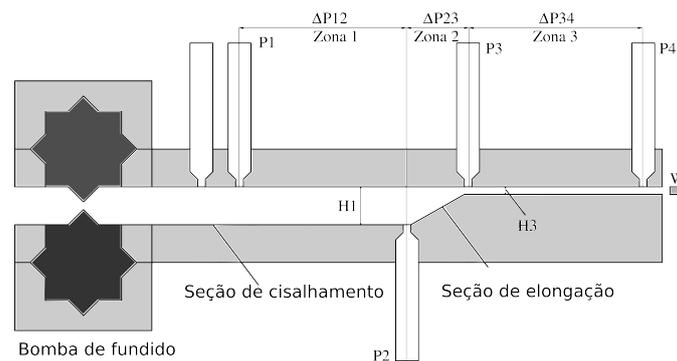


Figura 2.2: Esquema da matriz alongacional com esquema da localização dos transdutores de pressão.

Utilizando as quedas de pressões  $\Delta P$  e a vazão do material  $Q$  pode-se avaliar as tensões de cisalhamento e de extensão de acordo com o Modelo de COGSWELL (1972), que assume as seguintes hipóteses (i) fluido incompressível, (ii) fluxo unidirecional no canal, (iii) o esforço de cisalhamento está relacionado com a taxa

de cisalhamento de acordo com a Lei de Potência (MACOSKO e LARSON, 1994), (iv) as quedas de pressões devido ao cisalhamento e a extensão podem ser calculadas separadamente, e a soma delas corresponde a queda de pressão total, (v) inércia é desprezível e (vi) não há efeitos de elasticidade.

Assim, podem ser avaliadas a taxa, a tensão e a viscosidade de cisalhamento de acordo com:

$$\dot{\gamma}_{1,3} = \left( \frac{2n+1}{3} \right) \left( \frac{6Q}{WH_{1,3}^2} \right) \quad (2.29)$$

na qual  $\dot{\gamma}_{1,3}$  é a taxa de cisalhamento nas zonas 1 e 3,  $Q$  é a vazão do material,  $H_{1,3}$  é a altura das zonas 1 e 3,  $W$  é a largura do canal e  $n$  é o índice da Lei da Potência. A tensão de cisalhamento  $\tau_{1,3}$  nas zonas 1 e 3 é calculada por:

$$\tau_{1,3} = \frac{\Delta P_{1,3} H_{1,3}}{2\rho l_{1,3}} \quad (2.30)$$

na qual  $\Delta P_{1,3}$  é a variação de pressão das zonas 1 e 3,  $\rho$  é a massa específica,  $l_{1,3}$  é o comprimento da zona 1 e da zona 3. Na Equação 2.29 o fator  $\frac{2n+1}{3}$  é a correção de Rabinowitch BRETAS e D'ÁVILA (2005). Para calcular a viscosidade de cisalhamento nas zonas 1 e 3:

$$\eta_{1,3} = \frac{\tau_{1,3}}{\dot{\gamma}_{1,3}} \quad (2.31)$$

Utilizando-de esta matriz podem ser calculadas também as taxas de extensão dada por:

$$\dot{\epsilon} = \frac{Q}{Wdl_2} \left( \frac{1}{H_3} - \frac{1}{H_1} \right) \quad (2.32)$$

em que  $d$  é a densidade do material e a pressão total equivale a

$$\Delta P_{total} = \Delta P_{cisalhamento} + \Delta P_{elongacional} \quad (2.33)$$

A tensão elongacional, denominada para o desenvolvimento destas equações de  $\tau_{elongacional}$ , está relacionada com a queda de pressão  $\Delta P_{elongacional}$ . Segundo a proposta de PABEDINSKAS *et al.* (1989) *apud* DE PAULA OLIVEIRA (2010), pode-se calcular a queda de pressão devido ao escoamento por cisalhamento na zona de contração através da equação:

$$\Delta P_{cisalhamento} = m \frac{2dl_2}{H_1 - H_3} \left( \frac{2Q}{W} \frac{2n+1}{n} \right)^n \left( \frac{1}{2n} \left( \frac{1}{H_3^{2n}} - \frac{1}{H_1^{2n}} \right) + \frac{1}{W(2n-1)} \left( \frac{1}{H_3^{2n-1}} - \frac{1}{H_1^{2n-1}} \right) \right) \quad (2.34)$$

em que  $m$  e  $n$  são respectivamente, a consistência e o índice da Lei de Potência, que relacionam a tensão com a taxa de cisalhamento. Assim, a tensão elongacional pode ser aproximada ( $\tau_{elongacional} = \Delta P_{elongacional}$ ) de forma que:

$$\Delta P_{elongacional} = \Delta P_{total} - \Delta P_{cisalhamento} \quad (2.35)$$

Desta forma, a viscosidade elongacional é dada por:

$$\eta_{elongacional} = \frac{\tau_{elongacional}}{\dot{\epsilon}} \quad (2.36)$$

## 2.3 Viscoelasticidade linear e espectro de relaxação de polímeros

Outras propriedades reológicas de extrema importância são as avaliadas em testes oscilatórios de cisalhamento ou dinâmico de cisalhamento de pequena amplitude, onde a tensão de cisalhamento (ou deformação) aplicada varia com a frequência. A amplitude da tensão deve ser pequena para garantir que as propriedades reológicas sejam medidas na região da viscoelasticidade linear, ou seja, na região onde a relação entre tensão e deformação é linear. A análise do comportamento viscoelástico dos materiais é de especial importância quando é feita na região de viscoelasticidade linear, pois nestas condições é mais fácil relacionar as propriedades medidas com as características estruturais do material. Para este tipo de medida são muito utilizadas as geometrias de placas paralelas e cone-e-placa em reômetros rotacionais e esse tipo de experimento consiste na medida da resposta dinâmica da amostra, submetida a uma deformação oscilatória, que pode ser dada por:

$$\gamma_{yx} = \gamma_0 \sin(\omega t) \quad (2.37)$$

em que  $\gamma_0$  é a amplitude de deformação oscilatória aplicada e  $\omega$  é frequência de teste. Em um material viscoelástico submetido a uma deformação oscilatória de cisalhamento de pequena amplitude, as tensões resultantes oscilarão com a mesma frequência  $\omega$ , mas não estarão em fase com a deformação, podendo ser decompostas em duas componentes (uma em fase e outra fora de fase com a deformação). A representação da tensão de cisalhamento  $\tau_{yx}$  como uma função complexa indica que a deformação pode ser representada tanto como um  $\sin(\omega t)$  ou como um  $\cos(\omega t)$ :

$$\tau_{yx}(t) = A(\omega)\gamma_0 \sin(\omega t + \delta) \quad (2.38)$$

ou

$$\tau_{yx}(t) = B(\omega)\dot{\gamma}_0 \cos(\omega t + \Phi) \quad (2.39)$$

em que  $\delta$  é o ângulo de defasagem entre a tensão e a deformação e  $\Phi$  é o ângulo de defasagem entre a tensão e a taxa de deformação. O ângulo de fase caracteriza a resposta relativa entre as duas respostas (elásticas e viscosa), sendo que o limite  $\delta=0^\circ$  corresponde ao sólido de *Hooge* e o limite  $\delta=90^\circ$ , ao fluido puramente viscoso. Para separar a parte da tensão em fase da parte defasada definem-se duas funções materiais  $G'(\omega)$  e  $G''(\omega)$ , ambas funções da frequência do movimento periódico imposto:

$$\tau_{yx}(t) = G'(\omega)\gamma_0 \sin(\omega t) + G''(\omega)\gamma_0 \cos(\omega t) \quad (2.40)$$

ou ainda, da seguinte forma:

$$\tau_{yx}(t) = \frac{G'(\omega)}{\omega}\dot{\gamma}_0 \sin(\omega t) + \frac{G''(\omega)}{\omega}\dot{\gamma}_0 \cos(\omega t) \quad (2.41)$$

em que  $\dot{\gamma}_0 = \gamma_0 \omega$  é a magnitude da amplitude da taxa de cisalhamento,  $G'(\omega)$  é chamado módulo de armazenamento em cisalhamento e representa a componente em fase com a deformação, ou seja, está associado à resposta elástica. Já  $G''(\omega)$  é o módulo de perda em cisalhamento e representa a componente fora de fase com a deformação. A razão entre  $G'(\omega)$  e  $G''(\omega)$  fornece a tangente do ângulo de fase  $\delta$ :

$$\tan \delta = \frac{G''}{G'} \quad (2.42)$$

Define-se ainda o módulo complexo, dado por:

$$G^* = G' + iG'' \quad (2.43)$$

Outra forma de expressar as Eqs. 2.40 e 2.41 em termos de taxa de deformação é através das das funções materiais  $\eta'$ ,  $\eta''$  e  $\eta^*$ :

$$\tau_{yx}(t) = \eta'(\omega)\dot{\gamma}_0 \cos(\omega t) + \eta''\dot{\gamma}_0 \sin(\omega t) \quad (2.44)$$

$$\eta' = \frac{G''}{\omega} \quad (2.45)$$

$$\eta'' = \frac{G'}{\omega} \quad (2.46)$$

$$\eta^* = \eta' - i\eta'' \quad (2.47)$$

nas quais  $\eta'$  é definida como viscosidade dinâmica e está relacionada com a contribuição viscosa,  $\eta''$  é chamada de viscosidade imaginária e está relacionada à contribuição elástica e  $\eta^*$  é a viscosidade complexa. As propriedades  $G'$ ,  $G''$ ,  $\eta'$  e  $\eta''$  são chamadas de propriedades viscoelásticas lineares. Caso haja interesse do

leitor, maiores informações sobre reômetros rotacionais podem ser encontradas em BIRD *et al.* (1987), MACOSKO e LARSON (1994) e CANEVAROLO (2004).

### 2.3.1 Modelos para viscoelasticidade linear

Na caracterização reológica de polímeros, os testes feitos a baixas deformações (de relação entre tensão e deformação linear) são de grande importância porque os parâmetros determinados nestas condições não dependem do valor da deformação aplicada, podendo ser relacionados diretamente com estrutura molecular do polímero.

Existem muitos modelos para descrição do comportamento de materiais viscoelásticos na região de viscoelasticidade linear. No entanto, estes modelos podem ser representados através de uma expressão geral conhecida como modelo viscoelástico linear geral (BIRD *et al.*, 1987; MACOSKO e LARSON, 1994):

$$\tau(t) = \int_{-\infty}^t G(t-t')\dot{\gamma}(t')dt' \quad (2.48)$$

na qual  $\tau(t)$  é a tensão,  $G(t-t')$  é o módulo de relaxação,  $t$  é o tempo,  $t'$  é o tempo passado e  $\dot{\gamma}$  é a taxa de deformação. A função  $G(t-t')$  é uma função monotônica decrescente, a qual representa o processo de relaxação, ou seja, o decaimento de tensão que ocorre ao longo do tempo quando um material viscoelástico é submetido a um degrau de deformação e mantido, então, neste valor de deformação.

Um dos primeiros modelos propostos para representação do comportamento viscoelástico foi o de *Maxwell*, no qual a contribuição elástica é representada por uma mola e a contribuição viscosa por um amortecedor. O modelo de *Maxwell* é representado pela seguinte equação:

$$\tau_{yx} + \lambda \frac{d\tau_{yx}}{dt} = \eta_P \dot{\gamma}_{yx} \quad (2.49)$$

em que  $\eta_P$  é a viscosidade polimérica e  $\lambda$  é uma constante de tempo chamada de tempo de relaxação, que é um tempo característico relacionado à relaxação das tensões nas cadeias poliméricas. Este é um modelo com capacidade de prever o comportamento viscoelástico linear e é muito importante devido a alguns modelos não-lineares, que apresentam uma melhor predição frente a alguns fenômenos físicos, serem generalizações do modelo de *Maxwell*. A maioria dos modelos diferenciais não-lineares podem ser obtidos a partir do modelo para fluido viscoelástico linear, na sua forma diferencial, sendo que as modificações realizadas consistem na substituição das derivadas em relação ao tempo pela derivada convectiva no tempo e/ou na inclusão de termos não-lineares e parâmetros nas equações (BIRD *et al.*, 1987). Além do modelo de *Maxwell* para a viscoelasticidade linear existem outros modelos

como modelos de *Jeffreys*, *Kelvin-Voight* e *Zener* (BIRD *et al.*, 1987).

Para resolver a Equação 2.49 explícita para  $\tau$  é necessário resolver uma equação diferencial linear não homogênea, resultando na seguinte expressão:

$$\tau(t) = \int_{-\infty}^t \frac{\eta_P}{\lambda} \exp\left(\frac{-(t-t')}{\lambda}\right) \dot{\gamma} dt' \quad (2.50)$$

em que o módulo de relaxação é dado pela seguinte equação:

$$G(t-t') = \frac{\eta_P}{\lambda} \exp\left(\frac{-(t-t')}{\lambda}\right) \quad (2.51)$$

Devido à complexidade das cadeias poliméricas e a heterogeneidade apresentada por amostras poliméricas em termos de tamanho de cadeias, um único par mola-amortecedor não é suficiente para descrever o comportamento viscoelástico linear, sendo necessário generalizar este modelo através da superposição de modelos deste tipo, obtendo-se:

$$G(t-t') = \sum_{k=1}^{\infty} g_k \exp\left(\frac{-(t-t')}{\lambda_k}\right) \quad (2.52)$$

na qual  $g_k = \frac{\eta_{Pk}}{\lambda_k}$ . Aplicando a Equação 2.52 na Equação 2.50 tem-se o chamado *Modelo de Maxwell Generalizado*:

$$\tau(t) = \int_{-\infty}^t \sum_{k=1}^{\infty} g_k \exp\left(\frac{-(t-t')}{\lambda_k}\right) \dot{\gamma} dt' \quad (2.53)$$

No estudo da viscoelasticidade linear tem-se ainda o espectro de relaxação  $H(\lambda)$  do polímero, que é matematicamente definido a partir do módulo de relaxação (FERRY, 1980). Se o número de modos de *Maxwell* cresce sem limites, pode ser considerado que se tem uma distribuição contínua de tempos de relaxação devido aos inúmeros movimentos possíveis da cadeia polimérica, sendo que esta função  $H(\lambda)$  praticamente define todo o comportamento viscoelástico linear de um polímero, uma vez que pode ser relacionada com as funções materiais, assim como com o módulo de relaxação:

$$G(t) = G_e + \int_{-\infty}^{\infty} H(\lambda) \exp\left(\frac{-t}{\lambda}\right) d \ln \lambda \quad (2.54)$$

Na Equação 2.54,  $G_e$  é o módulo de relaxação em equilíbrio e é igual a zero para líquidos viscoelásticos (FERRY, 1980) e  $H(\lambda)$  fornece as contribuições para a relaxação das tensões associadas ao tempo de relaxação  $\lambda$ . Similarmente, os outros módulos ( $G'$ ,  $G''$ ) também podem ser obtidos através da integral sobre o espectro de relaxação (FERRY, 1980):

$$G'(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\omega^2 \lambda^2}{1 + \omega^2 \lambda^2} H(\lambda) d \ln \lambda \quad (2.55)$$

$$G''(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\omega \lambda}{1 + \omega^2 \lambda^2} H(\lambda) d \ln \lambda \quad (2.56)$$

O conhecimento do espectro de relaxação é de grande importância por uma série de razões. A informação fornecida pelo espectro de relaxação pode ser aplicada no estudo dos processos de transformação de plásticos e previsões das características de escoamento a partir das condições de operação, uma vez que ele fornece os parâmetros lineares das equações constitutivas que são empregadas para descrever o escoamento de fluidos viscoelásticos. O espectro de relaxação também é aplicado na caracterização e determinação de propriedades do produto final, podendo ser usado na caracterização de blendas e também para avaliar a presença de ramificações em polímeros. Outra importante aplicação é na determinação da distribuição de massa molar (DMM) de polímeros por reometria, que é descrita na próxima seção, uma vez que através da informação do espectro de relaxação é feita a associação do módulo de relaxação  $G(t)$  com as curvas de distribuição de massa molar.

### 2.3.2 Determinação da distribuição de massa molar de polímeros lineares por reometria

A caracterização de um polímero em termos de massa molar requer não só o valor médio mas também momentos adicionais da distribuição. A principal limitação para o uso da DMM como variável de controle em processos de polimerização é o fato de que a cromatografia por permeação de géis (GPC), que é o método mais consagrado para a sua determinação, apresenta tempos de análise e custos elevados, além de outras dificuldades como erros de medida causados pelo limite de resolução da coluna (especialmente quando se tem a presença de cadeias de alta massa molar), possibilidade de degradação térmica da amostra durante a análise, em alguns casos, necessidade do uso de solventes e custo de manutenção elevado, principalmente quando opera a elevadas temperaturas. Assim, existem várias vantagens práticas que estimulam o desenvolvimento de técnicas para determinação da DMM a partir de medidas reológicas.

Neste contexto surge a teoria da reptação ou modelo do tubo (DE GENNES, 1971), que tem sido usada com bastante sucesso para relacionar propriedades reológicas como módulo elástico ou de armazenamento em cisalhamento ( $G'(\omega)$ ), módulo viscoso ou módulo de perda em cisalhamento ( $G''(\omega)$ ) e módulo de relaxação ( $G(t)$ ) com a DMM através de modelos denominados neste trabalho de modelos moleculares, pois baseiam-se em propostas teóricas para descrição dos mecanismos

de relaxação experimentados pelas moléculas poliméricas. Entre as aplicações mais relevantes dos modelos que relacionam as propriedades viscoelásticas lineares com a estrutura molecular de polímeros estão a determinação da distribuição de massa molar (DMM) de polímeros por reometria (FARIAS *et al.*, 2013; LÉONARDI *et al.*, 2002; VAN RUYMBEKE *et al.*, 2002; VEGA *et al.*, 2004) e a detecção de ramificações de cadeia longa a partir da resposta viscoelástica linear (MAJESTÉ *et al.*, 2003; VAN RUYMBEKE *et al.*, 2005).

A determinação da DMM de polímeros por reometria é um problema inverso, pois a partir de dados reológicos (que dependem da massa molar), usando um modelo molecular especificado (que é função da massa molar) e considerando que a DMM do material pode ser representada por uma determinada função distribuição, pode-se obter a aproximação da curva de distribuição de massa molar de polímeros. Segundo WEESE (1992), existem muitas dificuldades para inverter este problema e obter uma solução aproximada devido à grande sensibilidade a flutuações experimentais, mesmo que estas sejam pequenas. Além disso, a determinação da DMM por reometria, assim como muitos outros problemas inversos, pode ser classificado do ponto de vista matemático como um problema mal posto. Este tipo de problema não possui solução única, o que faz com que estratégias específicas e todo o conhecimento prévio relativo a aspectos inerentes à solução procurada devam ser utilizadas para garantir que a solução obtida seja fisicamente correta.

Uma das primeiras técnicas que surgiram na literatura para determinação da DMM a partir de dados reológicos foi a apresentada por TUMINELLO (1986). Nesta técnica, a conversão de dados dinâmicos do módulo elástico  $G'(\omega)$  em curva de distribuição de massa molar cumulativa foi feita através de uma expressão analítica simples, obtida a partir de considerações sobre a dependência dos mecanismos de relaxação de polímeros fundidos com a massa molar. No entanto, as curvas obtidas através deste método caracterizavam-se por apresentar uma multimodalidade artificial, ou seja, não verificada experimentalmente nas análises por GPC. MCGRORY e TUMINELLO (1990) estenderam esta metodologia para utilização de dados de módulo de relaxação  $G(t)$ , onde foram avaliadas amostras monodispersas, polidispersas e bimodais de poliestireno, sendo encontrado também o problema de bimodalidade artificial para alguns casos.

Posteriormente foram apresentados métodos (LÉONARDI *et al.*, 2000, 2002; TSENOGLOU, 1991; VAN RUYMBEKE *et al.*, 2002; WASSERMAN, 1995) baseados na teoria da reptação (DE GENNES, 1971; DES CLOIZEAUX, 1988). A regra de mistura da reptação dupla de uso mais difundido na literatura (LÉONARDI *et al.*, 2000, 2002; TSENOGLOU, 1991; VAN RUYMBEKE *et al.*, 2002) é definida como:

$$\frac{G(t)}{G_N^0} = \left[ \int_{LI}^{\infty} F^{\frac{1}{\beta}}(t, M) P(M) dM \right]^{\beta} \quad (2.57)$$

na qual  $F(t, M)$  é um modelo molecular, ou seja, uma função que descreve a relaxação para um polímero de massa molar  $M$  e  $P(M)dM$  é a probabilidade normalizada de encontrar uma cadeia com massa molar entre  $M$  e  $M+dM$ . O expoente  $\beta$  possui valor 2 no modelo original da reptação dupla (DES CLOIZEAUX, 1988), porém valores diferentes vêm sendo sugeridos na literatura (MAIER *et al.*, 1998; VAN RUYMBEKE *et al.*, 2002).  $G_N^0$  é o módulo de platô, que é um parâmetro material característico de regiões onde os módulos dinâmicos  $G'(\omega)$  e  $G''(\omega)$  variam pouco e as relaxações das cadeias fazem-se entre os entrelaçamentos. Para facilitar o entendimento do módulo de platô, é considerada a representação esquemática da Fig. 2.3 (representação esquemática da variação dos módulos  $G'(\omega)$  e  $G''(\omega)$  com a frequência experimental  $\omega$ ), conforme apresentado por LÉONARDI (1999) para ajudar a descrever alguns mecanismos de relaxação apresentados por cadeias poliméricas lineares.

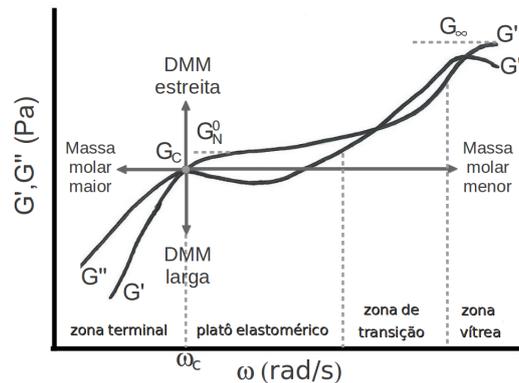


Figura 2.3: Representação esquemática da variação de  $G'(\omega)$  e  $G''(\omega)$  para um dado polímero (adaptado de LÉONARDI, 1999).

Em baixas frequências tem-se a zona terminal, onde o mecanismo predominante de relaxação é a reptação, sendo o tempo de relaxação descrito pela reptação e vinculado diretamente à distribuição de massa molar, mais particularmente a massa molar média em massa ( $\overline{M}_w$ ). As alterações na estrutura molecular podem ser mais facilmente analisadas considerando o ponto  $G_c$  (que corresponde a frequência experimental na qual  $G'(\omega)$  é igual a  $G''(\omega)$ ), que é denominado ponto de *Crossover*. Este ponto se deslocará se a massa molar média e a distribuição de massa molar forem modificadas, conforme representado na Figura 2.3, onde as setas com origem no ponto de *Crossover* indicam como os valores de  $G_c$  e  $\omega_c$  se deslocam com a variação da massa molar média e da largura da distribuição de massa molar, respectivamente.

Ainda com relação à zona terminal, da teoria da viscoelasticidade

linear(BRETAS e D'ÁVILA, 2005) tem-se as seguintes relações:

$$\lim_{\omega \rightarrow 0} \frac{G''(\omega)}{\omega} = \eta_0 \quad (2.58)$$

$$\lim_{\omega \rightarrow 0} \frac{G'(\omega)}{\omega} = \eta_0^2 J_e^0 \quad (2.59)$$

em que  $\eta_0$  é a viscosidade a taxa de cisalhamento nula e  $J_e^0$  é a compliância de equilíbrio. Em frequências um pouco maiores, os módulos  $G'(\omega)$  e  $G''(\omega)$  variam pouco com a frequência, e as relaxações das cadeias são atribuídas à dinâmica de modificação dos pontos de entrelaçamentos. Nesta região tem-se um platô elastomérico devido aos entrelaçamentos, caracterizado pelo módulo de platô, sendo que pode ser calculado a partir da definição da massa molar entre entrelaçamentos  $M_e$ (FERRY, 1980):

$$M_e = \frac{\rho RT}{G_N^0} \quad (2.60)$$

em que  $\rho$  é a massa específica,  $R$  é a constante universal dos gases e  $T$  é a temperatura.

Em frequências mais elevadas tem-se um comportamento vítreo, devido ao fato de que os tempos disponíveis para movimentação molecular são muito menores do que os tempos requeridos para tal movimento. Nesta região, somente movimentos em escala muito pequenas são possíveis, sendo o platô vítreo ( $G_\infty$ ) caracterizado por movimentos de segmentos macromoleculares da escala característica de alguns meros (LÉONARDI, 1999).

Para obter a DMM a partir da Equação 2.57 é necessário calcular o espectro de relaxação a partir de dados reológicos dos módulos de cisalhamento elástico e viscoso ( $G'$  e  $G''$ ), impor um formato de função de distribuição para a DMM, ou seja, uma função que descreva  $P(M)$  na Equação 2.57, selecionar um modelo que incorpore o conceito da reptação dupla para representar o processo de relaxação das moléculas do polímero, e aproximar um problema inverso para estimar os parâmetros da função escolhida para representar a DMM. Entre os métodos baseados na teoria da reptação destacam-se duas propostas de abordagem: i) cálculo explícito do espectro de relaxação e ii) uso das aproximações paramétricas de *Schwarzl* (SCHWARZL, 1971), que evitam a necessidade do cálculo explícito do espectro de relaxação. Para o cálculo explícito do espectro de relaxação é sugerida na literatura a aplicação da regularização de *Tikhonov* (HONERKAMP e WEESE, 1989; WEESE, 1992). Já na abordagem com aproximação paramétrica, o cálculo do espectro de relaxação é feito de modo implícito, sendo a função  $G(t)$  invertida nos módulos dinâmicos  $G'$  e  $G''$  através das aproximações de *Schwarzl* (SCHWARZL, 1971).

Em ambas as abordagens, a determinação da DMM é efetuada pela aproximação de um problema inverso onde os parâmetros de uma função escolhida para representar a DMM são estimados baseado na comparação de dados reológicos experimentais com predições teóricas. Como mencionado anteriormente, as predições teóricas em questão são obtidas a partir de um modelo molecular baseado na teoria da reptação que descreva o processo de relaxação de cadeias em função de sua massa molar. Entre estes modelos tem-se o TDD (*time-dependent diffusion*), que foi proposto por DES CLOIZEAUX (1990) para a descrição do processo de relaxação na zona terminal. DES CLOIZEAUX (1990) considerou o mecanismo de difusão dos pontos de tensão (gerados pelos entrelaçamentos) ao longo da cadeia e formulou uma equação de difusão cuja solução está baseada na probabilidade de distribuição dos pontos de tensão. Desta forma, o modelo de *des Cloizeaux* é capaz de descrever melhor a trajetória de flutuação das cadeias combinada com os mecanismos de reptação. Este modelo, com base na forma apresentada por VAN RUYMBEKE *et al.* (2002), é descrito pela seguinte equação:

$$F^\beta(t, M) = \frac{8}{\pi} \sum_{i_{\text{odd}}} \frac{1}{i^2} \exp(-i^2 U(t, M)) \quad (2.61)$$

em que  $i_{\text{odd}}$  representa uma soma sobre os valores ímpares de  $i$  e  $U(t, M)$  é avaliado por:

$$U(t, M) = \frac{t}{\lambda(M)} + \frac{M^*}{M} g\left(\frac{Mt}{M^* \lambda_{\text{rept}}(M)}\right) \quad (2.62)$$

na qual

$$\lambda_{\text{rept}}(M) = KM^3 \quad (2.63)$$

e  $g$  é uma função dada por:

$$g(x) = -x + x^{\frac{1}{2}} [x + (\pi x)^{\frac{1}{2}} + \pi]^{\frac{1}{2}} \quad (2.64)$$

nas quais  $K$  e  $M^*$  são parâmetros materiais. Para descrever o formato da DMM pode-se usar a função GEX proposta por GLOOR (1983), na sua forma alternativa proposta por LÉONARDI *et al.* (2002):

$$P(M) = \frac{1}{\Gamma\left(\frac{k+1}{m}\right)} \left(\frac{M}{M_{\text{ref}}}\right)^{k+1} \exp\left[-\left(\frac{M}{M_{\text{ref}}}\right)^m\right] \quad (2.65)$$

na qual  $k$ ,  $m$ ,  $M_{\text{ref}}$  são os parâmetros que definem o formato final da distribuição, sendo que  $k$  define a polidispersão do polímero e  $\Gamma$  é a função gama. Segundo GLOOR (1983), o parâmetro  $M_{\text{ref}}$  é relacionado à massa molar e é sempre positivo, entretanto, nos resultados obtidos por COCCHINI e NOBILE (2003)

foram reportados valores entre  $5,28 \times 10^{-10}$  e  $1,97 \times 10^4$  para o parâmetro  $M_{ref}$  na aproximação do problema inverso para amostras de polipropileno, poliacetal e misturas de poliestirenos de diferentes massas molares. A função GEX é bastante usada na literatura para a resolução de problemas de determinação da DMM por reometria, uma vez que se ajusta a uma larga faixa de massa molar experimental. A partir dos parâmetros  $k$ ,  $m$ ,  $M_{ref}$  da função GEX, as massas molares médias podem ser expressas como:

$$\bar{M}_n = M_{ref} \frac{\Gamma(\frac{k+1}{m})}{\Gamma(\frac{k}{m})} \quad (2.66)$$

$$\bar{M}_w = M_{ref} \frac{\Gamma(\frac{k+2}{m})}{\Gamma(\frac{k+1}{m})} \quad (2.67)$$

$$\bar{M}_z = M_{ref} \frac{\Gamma(\frac{k+3}{m})}{\Gamma(\frac{k+2}{m})} \quad (2.68)$$

na qual  $\bar{M}_n$  é a massa molar média em número,  $\bar{M}_w$  é a massa molar média em massa,  $\bar{M}_z$  é a massa molar média Z e a o índice de polidispersão ou polidispersividade é definido como:

$$PD = \frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n} = \frac{\Gamma(\frac{k+2}{m})\Gamma(\frac{k}{m})}{\Gamma(\frac{k+1}{m})^2} \quad (2.69)$$

Devido às características intrínsecas do problema em questão, o uso de métodos de integração baseado em polinômios ortogonais aparece como uma alternativa interessante. Polinômios ortogonais são amplamente utilizados na aproximação de problemas inversos nas áreas de física e matemática. Na área de engenharia de polímeros, são encontrados trabalhos em que taxas de formação de momentos são expressas em termos de modelos cinéticos de reação, sendo a distribuição de massa molar durante reações de polimerização representada como uma série de polinômios de Laguerre (SAIDEL e KATZ, 1968), Lagrange (SEFERLIS e KIPARISSIDES, 2002) ou usado um polinômio ortogonal cuja função peso é a distribuição de *Flory-Shulz* (CONI JR., 1992). Com relação ao problema inverso de determinação da DMM de polímeros, PEIROTTI e DEIBER (2003) compararam duas metodologias para a aproximação do problema inverso via dados de reometria. Na primeira, desenvolveram um procedimento para estimar a DMM a partir do  $G(t)$ , em que as funções densidade de probabilidade normal e gama, aplicadas na regra de mistura da reptação dupla, foram expandidas através dos polinômios de Hermite e Laguerre, respectivamente. O segundo procedimento aplica o teorema do valor médio para funções contínuas e reescreve a integral em uma forma diferencial. As melhores previsões em relação ao GPC foram obtidas nos testes em que foi aplicado o primeiro

método e a função normal expandida através do polinômio de Hermite. No entanto, mais pesquisas são necessárias para encontrar tanto um algoritmo robusto e modelos que descrevam de maneira mais completa os mecanismos de relaxação das cadeias poliméricas e que considerem amostras multimodais e altamente polidispersas.

## 2.4 Modelos constitutivos não-lineares para fluidos viscoelásticos

As equações constitutivas que descrevem o comportamento dos fluidos viscoelásticos podem ser enquadradas em diferentes grupos de acordo com a sua forma, capacidade de predição das funções materiais e natureza matemática. Na literatura podem ser encontrados muitos modelos viscoelásticos, contudo ainda não se tem um modelo que sirva adequadamente para todos os diferentes tipos de fluidos poliméricos especialmente em escoamentos nos quais o material seja submetido simultaneamente a campos de deformação e alongação. Além disso, como o processamento de polímeros ocorre a altas taxas de deformação, a modelagem do comportamento viscoelástico durante o processamento requer o uso de modelos não-lineares (BRETAS e D'ÁVILA, 2005), que são de grande complexidade. Os modelos viscoelásticos não-lineares permitem descrever ao menos qualitativamente efeitos elásticos e as características não-lineares como diferenças de tensões normais e viscosidade não-newtoniana.

Os modelos constitutivos não-lineares podem ser classificados como diferenciais e modelos integrais. Os modelos diferenciais, que são de interesse deste trabalho, podem ser obtidos através da generalização do fluido viscoelástico linear (Equação 2.49). As modificações consistem na substituição das derivadas em relação ao tempo pela derivada convectiva no tempo e/ou inclusão de termos não-lineares e parâmetros nas equações. A derivada convectiva, que foi proposta de maneira a obrigar as equações constitutivas a serem independentes do sistema de coordenadas (BIRD e WIEST, 1995; BIRD *et al.*, 1987), pode ser representada conforme equação a seguir:

$$\overset{\nabla}{\boldsymbol{\tau}} = \frac{D}{Dt}\boldsymbol{\tau} - [(\nabla\mathbf{U})^T \cdot \boldsymbol{\tau}] - [\boldsymbol{\tau} \cdot \nabla\mathbf{U}] \quad (2.70)$$

A forma descrita pela Equação 2.70 é denominada derivada convectiva superior. Para tensores simétricos tem-se a seguinte expressão:

$$\overset{\nabla}{\boldsymbol{\tau}} = \frac{D}{Dt}\boldsymbol{\tau} - [\boldsymbol{\tau} \cdot \nabla\mathbf{U}] - [\boldsymbol{\tau} \cdot \nabla\mathbf{U}]^T \quad (2.71)$$

Existe também outra formulação denominada derivada convectiva inferior:

$$\overset{\Delta}{\boldsymbol{\tau}} = \frac{D}{Dt}\boldsymbol{\tau} + [\nabla\mathbf{U} \cdot \boldsymbol{\tau}] + [\boldsymbol{\tau} \cdot (\nabla\mathbf{U})^T] \quad (2.72)$$

As definições destas derivadas supõem que as tensões são produzidas somente quando há deformação do material, sem levar em consideração rotações. A derivada  $\frac{D}{Dt}\boldsymbol{\tau}$  representa a derivada material:

$$\frac{D}{Dt}\boldsymbol{\tau} = \frac{\partial}{\partial t}\boldsymbol{\tau} + \mathbf{U} \cdot \nabla\boldsymbol{\tau} \quad (2.73)$$

A seguir são descritas algumas equações constitutivas não-lineares diferenciais que vem sendo utilizadas para descrever o comportamento viscoelástico de polímeros fundidos e que são de interesse neste trabalho, tais como os modelos de Oldroyd-B (OLDROYD, 1950) e Giesekus (GIESEKUS, 1982), que derivam da teoria cinética, o modelo de Phan-Thien-Tanner (PTT), que deriva da teoria de rede de soluções concentradas e polímeros fundidos (THIEN e TANNER, 1977) e o modelo X-Pom-Pom (VERBEETEN *et al.*, 2001a,b), derivado da teoria da reptação. Uma descrição mais completa pode ser encontrada em BIRD *et al.* (1987), MACOSKO e LARSON (1994), LARSON (1988) e AL BALDAWI (2012).

### 2.4.1 Modelos UCM, LCM e Oldroyd-B

Os modelos diferenciais mais conhecidos que combinam efeitos do tempo e das não linearidades são os modelos UCM (*Upper Convected Maxwell*) e LCM (*Lower Convected Maxwell*). Tais modelos são generalizações do modelo de *Maxwell* linear e aplicam, respectivamente, a derivada convectiva superior (Equação 2.70) e a derivada convectiva inferior (Equação 2.72):

$$\boldsymbol{\tau}_{P_k} + \lambda \overset{\nabla}{\boldsymbol{\tau}}_{P_k} = 2\eta_{P_k} \mathbf{D} \quad (2.74)$$

$$\boldsymbol{\tau}_{P_k} + \lambda \overset{\Delta}{\boldsymbol{\tau}}_{P_k} = 2\eta_{P_k} \mathbf{D} \quad (2.75)$$

O modelo LCM não é usado devido ao fato de não ter base molecular (LARSON (1988)). Quanto ao modelo UCM, as constantes da Equação 2.74 tem o mesmo significado do modelo linear correspondente (Equação 2.49). É uma expressão empírica que apresenta resultados qualitativamente corretos em uma ampla variedade de situações de escoamento; por isso, sua utilização já foi muito popular para a avaliação de técnicas numéricas para dinâmica de fluidos não-newtonianos. Outro modelo encontrado na literatura é o Oldroyd-B (MACOSKO e LARSON, 1994):

$$\boldsymbol{\tau}_{P_k} + \lambda \overset{\nabla}{\boldsymbol{\tau}}_{P_k} = 2\eta_{P_k} (\mathbf{D} + \lambda_r \overset{\nabla}{\mathbf{D}}) \quad (2.76)$$

em que  $2\overset{\nabla}{\mathbf{D}}$  é a derivada convectiva do tensor taxa de deformação e  $\lambda_r$  é um segundo tempo de relaxação definido por  $\lambda_r = \frac{\eta_S}{\eta_S + \eta_{P_k}} \lambda$ . O modelo de Oldroyd-B é capaz de prever escoamentos transientes e efeitos elásticos. No entanto, pode estimar valores constantes da viscosidade e dos coeficientes das tensões normais em relação à taxa de deformação. Além disso, para escoamentos elongacionais possui a deficiência de estimar viscosidade elongacional infinita para taxas de elongação finitas. Se a viscosidade do solvente for nula, então o modelo de Oldroyd-B torna-se o modelo UCM (Equação 2.74). Para representar de forma mais real o comportamento do fluido, existe uma classe de modelos similares aos modelos UCM e Oldroyd-B, tais como o modelo de White-Metzner, que considera a viscosidade polimérica e o tempo de relaxação como funções da taxa de deformação (LARSON, 1988). O modelo de White-Metzner é capaz de prever razoavelmente a dependência da viscosidade com a taxa de deformação e o primeiro coeficiente de tensões normais. No entanto, não é recomendado para escoamentos livres de cisalhamento (BIRD *et al.*, 1987). Existem formulações e funções que podem ser encontradas na literatura para relacionar a viscosidade polimérica e o tempo de relaxação com a taxa de deformação tais como Larson, Cross e Carreau-Yasuda (BIRD *et al.*, 1987; LARSON, 1988).

## 2.4.2 Modelo de Giesekus e Phan-Thien-Tanner

Os primeiros modelos obtidos através da generalização de Maxwell representaram um grande avanço na área de reologia, mas não foram capazes de descrever corretamente o comportamento pseudoplástico dos materiais poliméricos e a viscosidade elongacional finita para altas taxas de elongação. Essas limitações foram melhoradas com o surgimento dos modelos de Giesekus (GIESEKUS, 1982) e Phan-Thien-Tanner (PHAN-THIEN, 1978; THIEN e TANNER, 1977), que podem ser representados genericamente pela seguinte expressão escrita em termos do tensor  $\mathbf{Q}$ :

$$\boldsymbol{\tau}_{P_k} + \lambda_k \overset{\diamond}{\boldsymbol{\tau}}_{P_k} + \overset{(2)}{\mathbf{Q}}(\boldsymbol{\tau}_{P_k}) \cdot \boldsymbol{\tau}_{P_k} = 2\eta_{P_k} \mathbf{D} \quad (2.77)$$

na qual (2) é a ordem do tensor  $\mathbf{Q}$  e a derivada  $\overset{\diamond}{\boldsymbol{\tau}}_{P_k}$  é definida como:

$$\overset{\diamond}{\boldsymbol{\tau}}_{P_k} = \overset{\nabla}{\boldsymbol{\tau}}_{P_k} + \xi_k (\boldsymbol{\tau}_{P_k} \cdot \mathbf{D} + \mathbf{D} \cdot \boldsymbol{\tau}_{P_k}) \quad (2.78)$$

em que  $\xi_k$  é um parâmetro que depende do material e  $\overset{\nabla}{\boldsymbol{\tau}}_{P_k}$ :

$$\overset{\nabla}{\boldsymbol{\tau}}_{P_k} = \frac{D}{Dt} \boldsymbol{\tau}_{P_k} - (\nabla \mathbf{U})^T \cdot \boldsymbol{\tau}_{P_k} - \boldsymbol{\tau}_{P_k} \cdot \nabla \mathbf{U} \quad (2.79)$$

O tensor  $\mathbf{Q}^{(2)}$  assume diferentes formas para os modelos Giesekus, PTT-Linear e PTT-Exponencial:

- Giesekus:

$$\mathbf{Q}^{(2)} = \alpha_k \frac{\lambda}{\eta_{P_k}} \boldsymbol{\tau}_{P_k} \quad (2.80)$$

- PTT-Linear:

$$\mathbf{Q}^{(2)} = \alpha_k \frac{\lambda}{\eta_{P_k}} \text{tr}[\boldsymbol{\tau}_{P_k}] \mathbf{I} \quad (2.81)$$

- PTT-Exponencial:

$$\mathbf{Q}^{(2)} = \left[ \exp\left(\alpha_k \frac{\lambda}{\eta_{P_k}} \text{tr}[\boldsymbol{\tau}_{P_k}]\right) - 1 \right] \mathbf{I} \quad (2.82)$$

em que  $\mathbf{I}$  é o tensor unitário:

$$\mathbf{I} = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad (2.83)$$

Nas Eqs. 2.77-2.82,  $\eta_{P_k}$  e  $\lambda_{P_k}$  são a viscosidade e o tempo de relaxação de cada modo de relaxação e representam o espectro de relaxação do material. Já  $\alpha_k$  e  $\xi_k$  são parâmetros não lineares que apresentam valores diferentes para cada modo de relaxação e estão relacionados com propriedades elongacionais e diferenças de tensões normais. Para o modelo de Giesekus (Equação 2.80),  $\xi_k = 0$ , enquanto que para os modelos PTT (Eqs. 2.81 e 2.82),  $\xi_k \in (0, 2]$ .

O modelo de Giesekus considera a contribuição das moléculas circundantes para a relaxação das tensões através da incorporação de um parâmetro empírico  $\alpha_k$  associado ao movimento Browniano anisotrópico ou arrasto anisotrópico das moléculas (BIRD *et al.*, 1987). Além disso, este modelo caracteriza-se por apresentar um termo não-linear dado pelo produto entre o tensor das tensões. O modelo de Giesekus é capaz de descrever o comportamento pseudoplástico corretamente, mas não é muito preciso na descrição da viscosidade elongacional.

Já o modelo Phan-Thien-Tanner (PTT) é derivado da teoria de rede de soluções concentradas. Neste modelo,  $\alpha_k$  está relacionado com a predição da viscosidade elongacional (a oposição à elongação aumenta com a diminuição de  $\alpha_k$ ) e  $\xi_k$  relaciona as diferenças de tensões normais. A viscosidade elongacional predita pelos modelos Giesekus e LPTT (PTT-Linear) atinge patamares permanentes e finitos em elevados valores de taxa de elongação. Já a viscosidade elongacional predita pelo modelo EPTT (PTT-Exponencial) atinge um valor máximo e logo após decresce com o aumento da taxa de elongação.

### 2.4.3 Modelos Pom-Pom

O modelo de Pom-Pom foi desenvolvido por MCLEISH e LARSON (1998) e tem como base a teoria da reptação. A teoria da reptação, proposta por de Gennes (DE GENNES, 1971), considera o polímero como constituído de uma cadeia polimérica sozinha dentro de um tubo imaginário difundindo-se em uma rede tridimensional (gel polimérico), sendo a cadeia impedida de cruzar qualquer um dos obstáculos impostos pelo gel. O movimento da cadeia polimérica nestas condições seria semelhante ao movimento de uma cobra. Assim, desta ideia, que surgiu o termo reptação, como derivação do termo *reptare* do latim. Levando em conta que as propriedades reológicas dos polímeros dependem da estrutura topológica das moléculas poliméricas, este modelo considera que a interação de uma cadeia com a cadeia vizinha é modelada como um conjunto de obstáculos (entrelaçamentos) ao movimento de difusão. Com o objetivo de contornar algumas das limitações da equação Pom-Pom original, foi sugerida na literatura (VERBEETEN *et al.*, 2001a), (VERBEETEN *et al.*, 2001b) e (VAN MEERVELD, 2002) uma versão modificada do modelo nomeada de *extended Pom-Pom* (SXPP), sendo mais comumente utilizadas as formulações *Single-equation XPP* e *Double-equation XPP*. Estes modelos são capazes de desacoplar o escoamento por cisalhamento do escoamento elongacional através de uma equação que descreve o estiramento da cadeia polimérica. A seguir é apresentado o modelo Double-equation XPP (VERBEETEN *et al.*, 2001a,b):

$$\boldsymbol{\tau}_{P_k} = \frac{\eta_{P_k}}{\lambda_k} (3\Lambda^2 \mathbf{M}_{P_k} - \mathbf{I}) \quad (2.84)$$

em que  $\lambda_k$  é obtido do espectro de relaxação,  $\mathbf{M}_{P_k}$  é chamado de tensor orientação e  $\Lambda$  descreve o estiramento da molécula polimérica:

$$\frac{1}{\lambda_k \Lambda^2} \left[ 3\alpha_k \Lambda^4 \mathbf{M}_{P_k} \cdot \mathbf{M}_{P_k} + (1 - \alpha_k + 3\alpha_k \Lambda^4 I_{MM}) \mathbf{M}_{P_k} - \frac{1 - \alpha_k}{3} \mathbf{I} \right] + \quad (2.85)$$

$$\overset{\nabla}{\mathbf{M}}_{P_k} + 2(\mathbf{D} : \mathbf{M}_{P_k}) \mathbf{M}_{P_k} = 0$$

em que

$$\frac{D}{Dt} \Lambda = \mathbf{D} : \mathbf{M}_{P_k} \Lambda - \frac{1}{\lambda_{\wedge k}} (\Lambda - 1) \quad (2.86)$$

$$\lambda_{\wedge k} = \lambda_{O_{\wedge k}} \exp \left[ -\frac{2}{q_k} (\Lambda - 1) \right] \quad (2.87)$$

e

$$I_{MM} = tr[\mathbf{M}_{P_k} \cdot \mathbf{M}_{P_k}] \quad (2.88)$$

No modelo XPP,  $\alpha_k$  é um parâmetro não linear com o mesmo significado do modelo de Giesekus,  $\lambda_{O\wedge k}$  representa o tempo de relaxação do estiramento e  $q_k$  é a quantidade de ramificações existentes na cadeia. Este modelo é capaz de prever diferenças de tensões normais diferentes de zero e viscosidade elongacional que aumenta até um valor máximo (após o platô newtoniano) e depois diminui.

## 2.5 Escoamentos de referência

A predição do comportamento de um fluido em um dado escoamento apresenta complexidade inerente à sua geometria. Devido à diversidade de processos industriais, o uso de geometrias específicas para cada processo poderia demandar muito esforço e criar dificuldades no desenvolvimento e avaliação dos modelos reológicos. Deste modo, são sugeridas na literatura algumas geometrias padrão para teste de modelos reológicos e avaliação comparativa de modelos e métodos numéricos.

Entre estes escoamentos de referência (*benchmark flows*) tem-se a geometria que representa uma contração plana, que foi apresentada durante o quinto *workshop* internacional sobre métodos numéricos para fluidos não-newtonianos (HASSAGER, 1988). A contração plana apresentada na Figura 2.4 é bastante simples, mas contém algumas características muito importantes associadas ao entendimento do comportamento dos materiais poliméricos. A jusante e a montante da contração são observados regiões de cisalhamento simples. Já a região da contração apresenta deformação elongacional e perto dos cantos de entrada existe uma mistura de cisalhamento e escoamento elongacional. Devido a estas características, a contração plana é a geometria mais amplamente investigada de forma experimental e numérica e do ponto de vista prático é encontrado em diversos processos tais como extrusão e injeção.

Os primeiros trabalhos que surgiram na literatura ou utilizaram a queda de pressão de entrada para estimar as propriedades elongacionais do fluido investigado (LAUN e SCHUCH, 1989; MACKAY e ASTARITA, 1997; MACOSKO e LARSON, 1994) ou tiveram foco no estudo do surgimento do vórtice a montante da contração, no canto lateral e reentrante da geometria (HULSEN e VAN DER ZANDEN, 1991; NGUYEN e BOGER, 1979; WHITE *et al.*, 1987).

A primeira proposta encontrada na literatura para medidas indiretas das propriedades em elongação através dos dados de queda de pressão do escoamento em uma contração pode ser verificada no trabalho de COGSWELL (1972). No referido trabalho, as contribuições da queda de pressão devido ao escoamento cisalhante e devido ao escoamento elongacional foram consideradas separadamente, a viscosidade cisalhante foi calculada com o modelo não-newtoniano Lei da

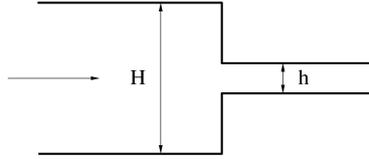


Figura 2.4: Esquema da contração plana.  $H$  é a altura do canal a montante e  $h$  é a altura do canal a jusante.

Potência (MACOSKO e LARSON, 1994) e a viscosidade elongacional considerada constante para uma determinada taxa de deformação, de forma que foi possível o desenvolvimento de expressões analíticas para a estimativa da viscosidade elongacional. Outras abordagens para a obtenção da viscosidade elongacional via dados e queda de pressão através de uma contração e também utilização desta geometria para a estimativa de parâmetros reológicos podem ser encontradas na literatura (BINDING e WALTERS, 1988; BINDING *et al.*, 2006; NASCIMENTO *et al.*, 2010). Segundo NGUYEN e BOGER (1979), a elasticidade é o fator responsável pelo crescimento dos vórtices no escoamento de fluidos viscoelásticos em contrações, uma vez que ao compararem o escoamento de um fluido newtoniano com um fluido elástico não pseudoplástico de igual viscosidade cisalhante, verificaram a formação de vórtices com o fluido elástico e não com o fluido newtoniano. A maioria dos estudos que investigaram o escoamento de polímeros fundidos em contração plana mostraram profundas diferenças de comportamento entre diferentes materiais, como mostrado no trabalho de WHITE *et al.* (1987), em que é reportado que foi identificada a presença (para polietileno de baixa densidade) ou ausência (para poliestireno) de vórtices. Ou seja, a formação de vórtices depende do tipo de polímero (BRETAS e D'ÁVILA, 2005), polímeros com ramificações formam vórtices, enquanto polímeros lineares não formam vórtices.

Na literatura estão disponíveis diversos trabalhos onde a contração plana foi utilizada para a simulação de escoamentos viscoelásticos com boa acurácia. ALVES *et al.* (2000, 2003, 2004) investigaram numericamente o tamanho e a intensidade dos vórtices. ALVES *et al.* (2004) usaram a razão de aspecto  $\frac{H}{h}$  e o número  $De$  como parâmetros de investigação da formação de vórtices. Segundo HULSEN e VAN DER ZANDEN (1991), que estudaram LDPE, a intensidade do vórtice é função do  $De$  e depende da relação entre as propriedades elongacionais e de cisalhamento. Quanto aos modelos constitutivos, podem ser encontrados trabalhos na literatura onde foram testados os modelos PTT (LI *et al.*, 1998; WHITE *et al.*, 1987), Giesekus (AZAIEZ *et al.*, 1996; HULSEN e VAN DER ZANDEN, 1991; LI *et al.*, 1998) e eXtended Pom-Pom (AGUAYO *et al.*, 2006; VERBEETEN *et al.*, 2004) para simular escoamentos viscoelásticos através de uma contração plana com boa acurácia. Assim como para o modelo de Giesekus, VERBEETEN *et al.* (2002)

mostrou que o modelo de XPP forneceu previsões inacuradas de tensão ao longo de linha central do escoamento em uma contração planar. FAVERO *et al.* (2010a) propôs uma metodologia para resolver problemas de altos números de  $We$ . A implementação do módulo foi feita no pacote de CFD OpenFOAM (WELLER *et al.*, 1998) e a metodologia proposta foi avaliada comparando os resultados das simulações com os dados experimentais e numéricos da literatura para a análise no escoamento de contração planar 4:1, mostrando-se estável e eficiente. HOLMES *et al.* (2012a) usou o *solver* viscoelástico do OpenFOAM e os mesmos fluidos de FAVERO *et al.* (2010a) para testar modelos Giesekus e PTT e explorar as diferenças entre as simulações 2D e 3D. Os resultados mostraram evidências de que a modelagem de fluidos viscoelásticos deve ocorrer em 3D para capturar com maior precisão o comportamento destes materiais.

Outra geometria também sugerida como padrão é a que representa o escoamento em torno de um cilindro (Figura 2.5). Esta geometria também foi apresentada durante o quinto *workshop* internacional sobre métodos numéricos para fluidos não-newtonianos (HASSAGER, 1988). A geometria diferencia-se fundamentalmente da contração especialmente porque um elemento do material ao longo da linha central é comprimido quando se aproxima do cilindro, cisalhado ao longo do cilindro e esticado na esteira do cilindro. Desta forma, no caso do cilindro há uma forte interação entre o cisalhamento e o escoamento elongacional, que é uma importante característica na investigação da resposta não linear dos fluidos viscoelásticos.

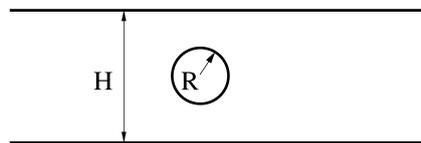


Figura 2.5: Esquema do fluxo em torno de um cilindro.  $R$  é o raio do cilindro e  $H$  é altura do canal.

Entre os estudos que podem ser encontrados na literatura em que são realizadas medidas do campo de tensão através da técnica de birrefringência e comparação com simulações numéricas está o de BAAIJENS *et al.* (1995), no qual o objetivo principal foi avaliar equações constitutivas viscoelásticas por meio da comparação de dados experimentais de velocidade e tensão do escoamento de uma solução polimérica de 5% em peso de poli-isobutileno em tetradecano com resultados numéricos de simulação. BAAIJENS *et al.* (1997b) investigaram também o escoamento de polímero fundido (polietileno de baixa densidade) em torno de um cilindro, tanto para o caso simétrico quanto assimétrico, onde as previsões do modelos Giesekus e EPTT não foram capazes de capturar corretamente o campo de tensões e também não foram mencionados os possíveis efeitos 3D do escoamento. Em um outro trabalho sobre o escoamento de poliestireno de baixa densidade através de um

cilindro, BAAIJENS *et al.* (1997a) mostraram que o modelo de Giesekus não permitiu capturar o campo de tensões na esteira do cilindro e entre o cilindro e as paredes do canal (região em que tem-se cisalhamento combinado com campos de deformação alongacional). Assim, os autores (BAAIJENS *et al.*, 1997a) concluíram que o modelo de Giesekus pode revelar-se inadequado para descrever os campos complexos de escoamento de fluidos viscoelásticos sem considerar os efeitos possíveis efeitos 3D. VAN OS e PHILLIPS (2005) demonstraram que o modelo XPP foi eficiente para a predição do cisalhamento e também da resposta alongacional.

Escoamentos de polímeros fundidos ou de soluções poliméricas em outras geometrias também são muito investigados atualmente. Entre elas está a geometria com ponto de estagnação (representada na Figura 2.6) tem recebido muita atenção nos últimos anos, especialmente no que diz respeito à determinação da viscosidade alongacional. Neste tipo de escoamento um elemento de fluido perto do ponto de estagnação experimentará uma tensão muito maior que um elemento mais distante. Além disso, a existência de um centro de simetria resulta em longos tempos de residência necessários para as moléculas se esticarem. Este recurso é particularmente interessante nas medidas de birrefringência induzida por escoamento de polímeros (SOULAGES, 2007). Inicialmente, a fim de gerar escoamentos alongacionais, vários sistemas de mover pequenos rolos com eixos paralelos foram estudados. A primeira tentativa foi provavelmente realizada por TAYLOR (1934) *apud* SOULAGES (2007) com seu aparato de quatro rolos. Também um moinho de dois rolos foi estudado por GEFFROY e LEAL (1992) e FRANK e MACKLEY (1976). Um dos primeiros estudos reo-ópticos foi conduzido por FRANK *et al.* (1971), em que foi usado um sistema de jatos opostos para estudar a cristalização induzida pelo escoamento em soluções de polietileno. Uma revisão sobre aparatos propostos na literatura para estudar escoamentos com ponto de estagnação pode ser encontrada em MACOSKO e LARSON (1994), onde é possível verificar que assim como para o caso da contração, os primeiros estudos tiveram foco sobre a determinação de propriedades reológicas do fluido polimérico. Atualmente os trabalhos estão mais concentrados na determinação e avaliação de equações reológicas, uso da técnica de birrefringência induzida por escoamento e investigação da cristalização induzida pelo escoamento.

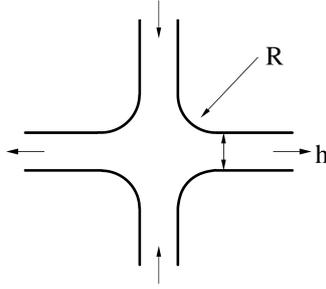


Figura 2.6: Esquema do fluxo de estagnação.  $h$  é a altura do canal a jusante e a montante e  $R$  é o raio do canto.

Um dos primeiros trabalhos que surgiram na literatura usando a geometria com fluxo de estagnação no teste de equações constitutivas diferenciais foi o de SCHOONEN ET AL (1998), onde o fluido viscoelástico utilizado foi uma solução de poli-isobutileno na geometria *cross-slot*. Foi verificado que para diferentes valores de  $We$  os modelos viscoelásticos fizeram uma predição incorreta dos campos de tensão perto da linha de estagnação. VERBEETEN *et al.* (2002) argumentaram que previsões imprecisas das tensões na linha do *cross-slot* podem surgir a partir de efeitos 3D. Para tentar contornar estas discrepâncias, SOULAGES (2007) e SOULAGES *et al.* (2008a) propuseram lubrificação na frente e atrás das janelas de visualização do aparelho *cross-slot*. Isto permitiria eliminar as variações das propriedades ópticas ao longo do caminho percorrido pela luz polarizada usada nas medidas ópticas, de forma a garantir que o escoamento pudesse ser considerado 2D. SOULAGES *et al.* (2008b) apresentaram um estudo numérico e experimental do escoamento de poliestireno de baixa densidade utilizando a geometria *cross-slot* lubrificada para obtenção dos dados experimentais. Foram analisadas as predições dos modelos Giesekus, XPP e XPP modificado em diferentes números de  $We$  ao longo de diferentes linhas de corrente. De uma maneira geral foi observado que os modelos tiveram uma performance semelhante e suas predições puderam representar somente de forma qualitativa as experimentos de birrefringência. No entanto, segundo os autores, o fato de não se poder diferenciar os modelos constitutivos está relacionado com limitações experimentais devido ao efeito da refração que ocorre com a fonte de luz perto do ponto de estagnação. O escoamento na geometria *cross-slot* também foi gerado usando o reômetro multipasse MACKLEY *et al.* (1995), onde os primeiros resultados experimentais foram obtidos para poliestireno fundido (COVENTRY, 2006).

## 2.6 Resolução numérica de escoamentos viscoelásticos

Os métodos das diferenças finitas, elementos finitos e volumes finitos são os mais utilizados para a solução dos escoamentos viscoelásticos. O método das diferenças finitas, que é o mais antigo a ser usado nas resoluções de equações diferenciais parciais, foi o primeiro a ser empregado (CROCHET e PILATE, 1976; PERERA e WALTERS, 1977). O método de elementos finitos, que originou-se da necessidade de resolver problemas complexos de elasticidade e análise estrutural em engenharia civil e aeronáutica, é o método mais utilizado para simulação de escoamentos viscoelásticos. Um dos trabalhos pioneiros foi o de VIRIYAYUTHAKORN e CASWELL (1980), que desenvolveram uma técnica em elementos finitos para modelos viscoelásticos integrais. Mais recentemente surgiram trabalhos em que foi empregado o método dos volumes finitos, que teve sucesso especialmente por apresentar maior estabilidade numérica, menor quantidade de memória requerida e menor tempo computacional para soluções de mesma qualidade (XUE *et al.*, 1995, 1999).

A simulação numérica de fluidos viscoelásticos tem se tornado um objeto de pesquisa importante com o desenvolvimento da indústria de transformação de plásticos. Apesar de progressos consideráveis nas últimas décadas, muitos desafios ainda são necessários tais como o desenvolvimento de técnicas numéricas para resolver problemas em geometrias complexas. Na literatura podem ser encontrados vários trabalhos usando um ou mais modelos diferenciais não-lineares apresentados no próximo capítulo. Em todos estes trabalhos, uma dificuldade presente do método iterativo de solução das equações constitutivas utilizadas, independente do método de discretização, é o conhecido HWNP (*High Weissenberg Number Problem*). Este problema consiste na dificuldade de obtenção de soluções em número de  $We$  elevados (ROLAND e KEUNINGS, 1986), sendo comum encontrar trabalhos em que é verificado um número a partir do qual torna-se impossível obter uma solução. Para tentar resolver este problema algumas estratégias como esquemas de interpolações especiais (ALVES *et al.*, 2003; LEMOS *et al.*, 2012; MUNIZ *et al.*, 2005, 2008) e metodologias numéricas tais como a EEME (*explicit elliptic momentum equation* (KING ET AL, 1988)), a EVSS (*elastic viscous split-stress*) desenvolvida por PERERA e WALTERS (1977) para o método das diferenças finitas e para o método de elementos finitos por RAJAGOPALAN *et al.* (1990), a DEVSS (*discrete elastic viscous split-stress* (GUÉNETTE e FORTIN, 1995)) e a AVSS (*adaptive viscosity stress splitting scheme* (SUN *et al.*, 1996)). Com a utilização dos métodos de EVSS e DEVSS conseguiu-se chegar a soluções estáveis para valores bem mais elevados de  $We$ . Ambos os métodos são muito utilizados, porém o segundo, que

é uma modificação do primeiro, é mais facilmente aplicado aos modelos complexos devido a não necessitar uma mudança de variáveis nas equações constitutivas.

Para exemplificar as formulações citadas anteriormente, a seguir é feita uma breve descrição da metodologia DEVSS. Esta formulação foi proposta por GUÉNETTE e FORTIN (1995). No referido trabalho foi mostrado que esta formulação pode ser usada no cômputo de soluções de modelos reológicos onde a metodologia EVSS não pode ser aplicada devido às dificuldades numéricas ou em casos em que é complicado efetuar uma mudança de variável na equação constitutiva. Na formulação DEVSS é introduzido um termo difusivo adicional em cada lado da equação de conservação de quantidade de movimento e a equação final assume a forma:

$$\frac{\partial(\rho\mathbf{U})}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho\mathbf{U}\mathbf{U}) - (\eta_S + \kappa)\nabla \cdot (\nabla\mathbf{U}) = -\nabla p + \nabla \cdot \boldsymbol{\tau}_P - \kappa\nabla \cdot (\nabla\mathbf{U}) \quad (2.89)$$

onde  $\kappa$  é um número positivo relacionado com parâmetros do modelo constitutivo. Segundo GUÉNETTE e FORTIN (1995) o valor  $\kappa = \eta_P$  pode ser uma boa escolha. O método DEVSS pode ser também encontrado como BSD (*both sides diffusion*). Um estudo comparativo entre o BSD e a formulação viscosa (*viscous formulation*) para escoamentos transientes foi feita por XUE *et al.* (2004).

Recentemente foi apresentada por FAVERO *et al.* (2010a) uma metodologia em que é sugerida que a viscosidade seja calculada de forma tensorial. No referido trabalho é proposto uma correção explícita para  $\boldsymbol{\tau}$ :

$$\nabla \cdot \boldsymbol{\tau} = \nabla \cdot (\boldsymbol{\eta}_T \cdot \nabla\mathbf{U}) + \nabla \cdot \boldsymbol{\tau}_{\text{corr}} \quad (2.90)$$

Ao aplicar a equação 2.90 tem-se que:

$$\frac{\partial(\rho\mathbf{U})}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho\mathbf{U}\mathbf{U}) - \nabla \cdot (\boldsymbol{\eta}_T \cdot \nabla\mathbf{U}) = -\nabla p + \nabla \cdot \boldsymbol{\tau}_{\text{corr}} \quad (2.91)$$

Quando a definição de  $\boldsymbol{\tau}_{\text{corr}}$  (Equação 2.90) é substituída em 2.91, tem-se que:

$$\frac{\partial(\rho\mathbf{U})}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho\mathbf{U}\mathbf{U}) - \nabla \cdot (\boldsymbol{\eta}_T \cdot \nabla\mathbf{U}) = -\nabla p + \nabla \cdot \boldsymbol{\tau} - \nabla \cdot (\boldsymbol{\eta}_T \cdot \nabla\mathbf{U}) \quad (2.92)$$

Note que a Equação 2.92 é matematicamente idêntica à equação 2.2, mas numericamente são diferentes, pois, como é prática em CFD, os termos do lado esquerdo da equação são resolvidos implicitamente e os do lado direito da equação são resolvidos explicitamente.

Atualmente já existem uma grande variedade de *solvers* numéricos disponíveis para a simulação do escoamento de fluidos viscoelásticos baseados nos métodos de elementos finitos e volumes finitos, incluindo *softwares* comerciais tais como

o Rem3D<sup>o</sup> e o Ansys CFD. No entanto, os pacotes comerciais apresentam a desvantagem de possuírem custos elevados e, no geral, serem de código fechado. Também existem códigos desenvolvidos na área acadêmica (LUO e MITSOULIS (1990), HARLEN *et al.* (1995), BOGAERDS *et al.* (1999), WAPPEROM e WEBSTER (1999), OLIVEIRA *et al.* (1998), HULSEN *et al.* (2001), RASMUSSEN (2002), INKSON *et al.* (2009), TENCHEV *et al.* (2008)), que geralmente visam resolver problemas específicos. O *solver* recentemente proposto por FAVERO *et al.* (2010a), que tem sido usado na sua versão original e também com modificações para o estudo de processos não-isotérmicos e multifásicos (FAVERO *et al.*, 2012; HABLA *et al.*, 2011; HOLMES *et al.*, 2012a,b), foi utilizado neste trabalho usando dados reológicos de poliestireno.

## 2.7 Processamento de polímeros no reômetro multipasse

Os reômetros convencionais mencionados anteriormente oferecem um conhecimento detalhado dos escoamentos padrão de cisalhamento e alongação. No entanto, uma profunda compreensão das propriedades viscoelásticas de fluidos poliméricos em escoamentos envolvendo tanto cisalhamento quanto deformações de alongação é essencial para melhoria de equipamentos e projeto de otimização de processos industriais. Neste contexto insere-se o reômetro multipasse (COLLIS e MACKLEY, 2005; LEE e MACKLEY, 2001) (*Multipass Rheometer -MPR*). O multipasse é um reômetro capilar de duplo pistão desenvolvido por Mackley e colaboradores (MACKLEY *et al.*, 1995; MACKLEY e HASSELL, 2011), da Universidade de Cambridge (UK). O equipamento foi inicialmente projetado para acomodar capilares de diferentes comprimentos e diâmetros, sendo posteriormente modificado a fim de permitir observações de imagens de birrefringência induzida pelo escoamento, o que tornou possível o uso do equipamento em estudos reo-ópticos (COLLIS e MACKLEY, 2005; LEE e MACKLEY, 2001; LORD *et al.*, 2010; SCELISI, 2009).

A reometria utilizando o reômetro multipasse é uma técnica com grande potencial de aplicação na área de polímeros, porém ainda relativamente pouco explorada. Entre as principais características desta técnica estão: (i) a quantidade observada ou medida é efeito da orientação molecular; (ii) permite obter o perfil de tensões em toda a região de análise (janela óptica), ao contrário das técnicas reométricas convencionais que geralmente fornecem somente um valor de tensão para cada condição de medida. Ainda neste tipo de experimento pode-se usar a regra de tensão óptica (COLLIS e MACKLEY, 2005; LEE e MACKLEY, 2001; LODGE, 1955;

QUINZANI *et al.*, 1994) (*Stress Optical Rule -SOR*) para relacionar a birrefringência com a tensão, uma vez que os padrões de luz observados são essencialmente curvas de contorno do campo de tensões de forma que as imagens observadas fornecem a distribuição espacial da tensão no polímero fundido.

Conforme mostrado por Muller e Vergnes (MULLER e VERGNES, 1996), a medida da birrefringência induzida pelo escoamento pode ser feita utilizando um plano de luz monocromática circularmente polarizada propagado através da amostra em teste, com o feixe emergente sendo analisado com outro elemento polarizador perpendicular ao primeiro. Assim, o campo de tensão no escoamento do fluido pode ser medido através dos efeitos de birrefringência, observados através de padrões de franjas brilhantes e escuras visualizadas através do segundo polarizador. Em alguns casos, o sistema conta também com uma placa de onda intercalada entre cada polarizador e a amostra, para possibilitar a visualização de franjas isocromáticas. Exemplos deste tipo de medida são encontrados nas referências (AHMED *et al.*, 1995; KALOGRIANITIS e VAN EGMOND, 1997; LEE e MACKLEY, 2001). Para quantificar a anisotropia observada nas imagens, o padrão de franjas pode ser convertido em perfis de tensão em termos da diferença de tensão principal (PSD: *Principal Stress Difference*) considerada válida a regra da tensão óptica (AHMED *et al.*, 1995; COLLIS e MACKLEY, 2005; LEE e MACKLEY, 2001; LODGE, 1955; QUINZANI *et al.*, 1994):

$$\Delta n = C(\Delta\sigma) \quad (2.93)$$

onde  $\Delta n$  é o índice de birrefringência principal (*principal birefringence index*),  $\Delta\sigma$  é a diferença de tensão principal (*principal stress difference*) e  $C$  é o coeficiente de tensão óptico, que estabelece a relação entre a tensão o índice de refração. Para homopolímeros flexíveis, a relação apresentada pela Eq. 2.93 é quase universalmente válida (MACOSKO e LARSON, 1994). Exemplos para poliestireno, polietileno e óleo de silicone podem ser vistos em MACOSKO e LARSON (1994), onde é descrito que o coeficiente  $C$  é independente da taxa de cisalhamento ou taxa de deformação (inclusive para as regiões em que a viscosidade diminui com o aumento da taxa de deformação), da massa molar, da distribuição de massa molar e do tempo (após o início do cisalhamento). De uma maneira geral o fator  $C$  é dependente da estrutura química de um determinado material e quase independente da temperatura acima de 150°C (COLLIS, 2003).

Um dos primeiros aparatos experimentais para medir a birrefringência em fluidos poliméricos foi proposto por DEXTER *et al.* (1961) e consistia em dois pratos paralelos de vidro onde um deles move-se e provoca o deslocamento do fluido entre eles enquanto um feixe de luz propaga-se na direção perpendicular do escoamento.

Desde então diferentes geometrias/equipamentos surgiram na literatura (FARRELL *et al.*, 1980; FULLER e LEAL, 1981; MILLER e SCHRAG, 1975; SOULAGES *et al.*, 2008a) e entre eles está o reômetro multipasse (COLLIS e MACKLEY, 2005; LEE e MACKLEY, 2001; MACKLEY e HASSELL, 2011). O MPR foi projetado como um reômetro capilar com três seções: os barris superior e inferior (que consistem em reservatórios de líquido) e a seção central de testes, conforme mostrado esquematicamente na Figura 2.7. O polímero é forçado a fluir através do capilar por dois pistões e a diferença de pressão através do capilar é medida por transdutores. Os barris superior e inferior, bem como a seção central, são aquecidos por óleo de silicone, sendo as temperaturas do fundido na parte superior, inferior e centro medidas por transdutores. A zona central foi inicialmente projetada para acomodar capilares de diferentes comprimentos e diâmetros, sendo posteriormente modificada a fim de permitir a realização de estudos reo-ópticos (COLLIS e MACKLEY, 2005; LEE e MACKLEY, 2001; LORD *et al.*, 2010; SCELISI, 2009). Tal modificação consistiu em trocar a geometria padrão (capilar) por uma geometria *slit* (tipo fenda) equipada com janelas de quartzo em ambos os lados que permitem a visualização do escoamento.

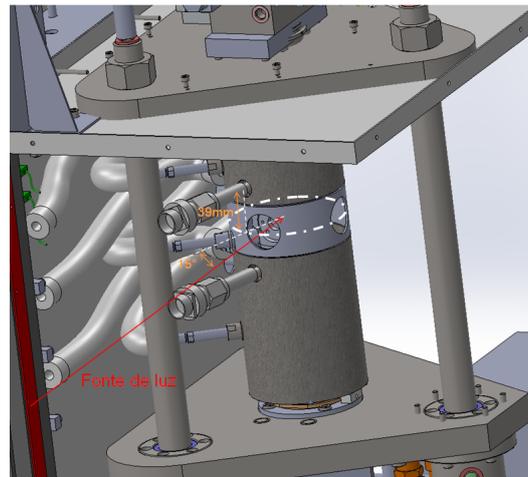


Figura 2.7: Esquema do MPR com a célula óptica para medidas de birrefringência (Cortesia de *Alexandra Richards* - Strata Technology).

A seção central de teste é composta por diferentes partes que são montadas em conjunto e se assemelha a um cubo com buracos por todas as seis faces. As faces verticais são compostas por um par de inserções de aço inoxidável em uma direção, e um par de janelas de quartzo (*stress free quartz window*) em outra direção. Uma das principais características do aparelho é que o projeto é especificamente destinado a pequenos volumes de material da amostra, normalmente sendo necessário 10-12 g do material, suficiente para carregar a seção de teste. O polímero flui através dos orifícios superior e inferior e a natureza fechada do sistema possibilita que vários testes sucessivos sejam executados na amostra.

Os pistões podem ser movidos para trás e para frente de forma a conduzir o material através da seção de teste. Como os barris inferior e superior possuem transdutores, pode-se efetuar medidas de diferença de pressão através da seção de teste. A velocidade dos pistões pode ser variada entre 0,05 mm/s e 200 mm/s, permitindo gerar altas taxas de cisalhamento nas paredes. A pressão máxima de operação é 200 bar e a temperatura pode variar de -20 °C a 200 °C. Em operação normal, a velocidade dos pistões é variada e medidas ópticas e de mudança de pressão podem ser feitas simultaneamente. O MPR possui alguns modos de operação que foram desenvolvidos, tais como: *SinglePass Mode*, *MultiPass Mode* e *Oscillatory Mode*. O *SinglePass Mode*, ou seja, o modo de passagem única, que é o mais importante para este trabalho e consiste no movimento de ambos os pistões para ou cima ou para baixo em uma velocidade única forçando o escoamento do material através de uma contração, e aquisição dos dados de diferença de pressão ao longo de um determinado período. Neste modo de operação, quando os pistões começam a se mover, a diferença de pressão através da seção central de teste geralmente aumenta rapidamente para um nível de estado estacionário e permanece lá até o relaxamento do fundido após os pistões pararem. Alternativamente, o modo *MultiPass*, onde os pistões são movidos para cima e para baixo periodicamente pode ser selecionado. Finalmente o modo oscilatório pode ser selecionado, onde os dois pistões se movimentam em oscilação harmônica, a frequência e amplitude são definidas. Frequências na faixa de 0,1 a 50 Hz podem ser acessadas, embora não em todas as amplitudes de teste. Conforme descrito por MACKLEY *et al.* (1995), o *software* escrito na plataforma Labview, proposto durante o desenvolvimento do reômetro multipasse, permite o cálculo da viscosidade complexa  $\eta^*$ ,  $G'$  e  $G''$  do fluido de teste. Maiores informações podem ser encontradas nos trabalhos de MACKLEY *et al.* (1995), SCELISI (2009) e MACKLEY e HASSELL (2011).

Entre as principais vantagens do MPR tem-se: pressurização da amostra, altas taxas de cisalhamento, deslocamento do material e controle da pressão. O uso deste equipamento para a aquisição de dados experimentais é de grande importância para o entendimento do comportamento de diferentes materiais e no estudo de modelos constitutivos. A principal desvantagem em aplicar o MPR em estudos de polímeros fundidos é a etapa de carregamento do material, que precisa ser realizada manualmente, pode exigir várias horas e levar à introdução de impurezas na amostra. Segundo SCELISI (2009) outra pequena desvantagem é a limitação máxima de deslocamento do pistão (cerca de 20 mm), especialmente para os casos nos quais o escoamento exija um tempo longo para desenvolver. Além da birrefringência, outra técnica que tem sido utilizada em conjunto com a MPR é a de espalhamento de raios-X, que auxilia na investigação da microestrutura do material (MACKLEY *et al.*, 2000). Este módulo adicional acoplado ao MPR

torna o equipamento capaz de monitorar a mudança no grau de cristalinidade de uma amostra sob condições de escoamento (HASSELL e MACKLEY, 2008), o que não é normalmente encontrado em equipamentos utilizados para investigar o comportamento de materiais poliméricos durante o processamento. Uma outra alteração disponível foi o desenvolvimento de uma seção de fluxo cruzado, permitindo a geração de escoamento com ponto de estagnação (COVENTRY, 2006).

Uma das geometrias utilizadas no MPR é a geometria tipo fenda (*slit*), caracterizada por uma contração/expansão tal qual mostrada na Figura 2.8. A espessura da fenda,  $Z$ , é ajustável, de maneira que a razão de aspecto  $\frac{Z}{d}$  da fenda permita uma aproximação razoável de escoamento bidimensional. Além disso, não está mostrado na figura, mas os cantos são arredondados na entrada e saída da fenda para melhorar as observações experimentais e facilitar a simulação numérica LORD *et al.* (2010).

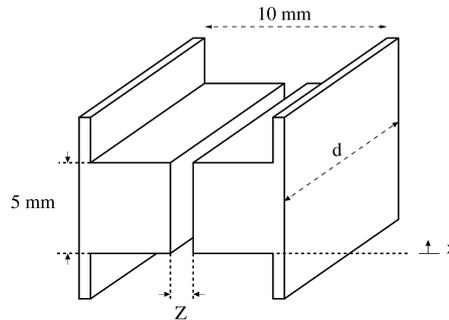


Figura 2.8: Geometria tipo fenda *Slit*.

Neste escoamento existem regiões de cisalhamento e uma região com características alongacionais perto das regiões de entrada e saída da fenda. Para analisar os resultados obtidos é necessário considerar que o índice de birrefringência principal definido na Equação 2.93 é dependente do comprimento de onda  $\lambda$  da luz polarizada que incide sobre o meio birrefringente e do comprimento  $d$  do meio anisotrópico. Se a diferença de fase associada é deslocada de um número inteiro múltiplo de  $2\pi$  do comprimento de onda, a birrefringência é dada por:

$$n_{11} - n_{22} = \frac{k\lambda}{d} \quad (2.94)$$

em que  $n_{11} - n_{22}$  é o índice de birrefringência principal e  $k$  ( $k = 0, 1, 2, \dots$ ) é a ordem da franja. Segundo LEE e MACKLEY (2001), a Equação 2.94 considera que o material é homogêneo e possui propriedades ópticas constantes ao longo da direção de propagação da luz. Também é considerado que a birrefringência é um efeito integrado ao longo de um feixe de luz que é válido apenas para um escoamento bidimensional. As Eqs. 2.93 e 2.94 permitem a medida quantitativa do campo de tensões do escoamento de um polímero fundido a partir das observações

de birrefringência, que pode ser comparada à predição numérica do campo de tensão utilizando-se a seguinte expressão (AHMED *et al.*, 1995):

$$PSD = \sigma_{11} - \sigma_{22} = 2 \left[ \left( \frac{\tau_{11} - \tau_{22}}{2} \right)^2 + \tau_{12}^2 \right]^{\frac{1}{2}} \quad (2.95)$$

Na linha central onde o escoamento é elongacional, a componente de tensão de cisalhamento é nula e, desta forma, a Equação 2.95 pode ser escrita como:

$$PSD = | \tau_{11} - \tau_{22} | \quad (2.96)$$

A Equação 2.96 pode ser combinada com as Eqs.2.93 e 2.94 de forma que:

$$|N_1| = | \tau_{11} - \tau_{22} | = \frac{k\lambda}{|C|d} \quad (2.97)$$

na qual  $N_1$  é a primeira diferença de tensões normais. A partir da contagem das franjas conforme mostrado na Figura 2.9 e conhecendo-se os valores de  $\lambda$ ,  $C$  e  $d$ ,  $N_1$  pode ser determinada ao longo da linha central do escoamento utilizando-se a Equação 2.97.

A aplicação da técnica da birrefringência induzida e o uso da geometria tipo *slit*, além de permitir a caracterização reológica, fornece um conjunto de dados que apresenta um potencial muito grande para aplicação em testes de adequação de modelos constitutivos e de códigos computacionais para a simulação do escoamento de fluidos viscoelásticos. O primeiro trabalho (LEE e MACKLEY, 2001) que investigou diferentes geometrias do tipo contração/expansão utilizou predições do modelo integral de WAGNER (1976) implementado no ANSYS POLYFLOW para diferenciar o comportamento de diferentes materiais. Além disso, diferentes configurações do módulo óptico permitiram a análise de respostas transientes anteriormente não observadas em *slits*.

Em um trabalho posterior, COLLIS e MACKLEY (2005) apresentaram resultados experimentais e numéricos de escoamento em uma geometria *slit* de poliestirenos monodispersos de diferentes massas molares e blendas destes materiais com polímeros ramificados de estruturas tipo pente (*comblike structures*). Resultados experimentais da queda de pressão através da fenda e das imagens de birrefringência foram comparadas com predições numéricas do escoamento de dois *solvers*, um deles usando um modelo integral (WAGNER, 1976) e elementos finitos (ANSYS POLYFLOW) e outro uma abordagem Euleriana-Lagrangeana implementada no *solver* denominando *flowSolve* (BISHKO *et al.*, 1999; HARLEN *et al.*, 1995) e um modelo baseado na equação Pom-Pom. Segundo COLLIS e MACKLEY (2005), ambas as metodologias foram capazes de prever razoavelmente

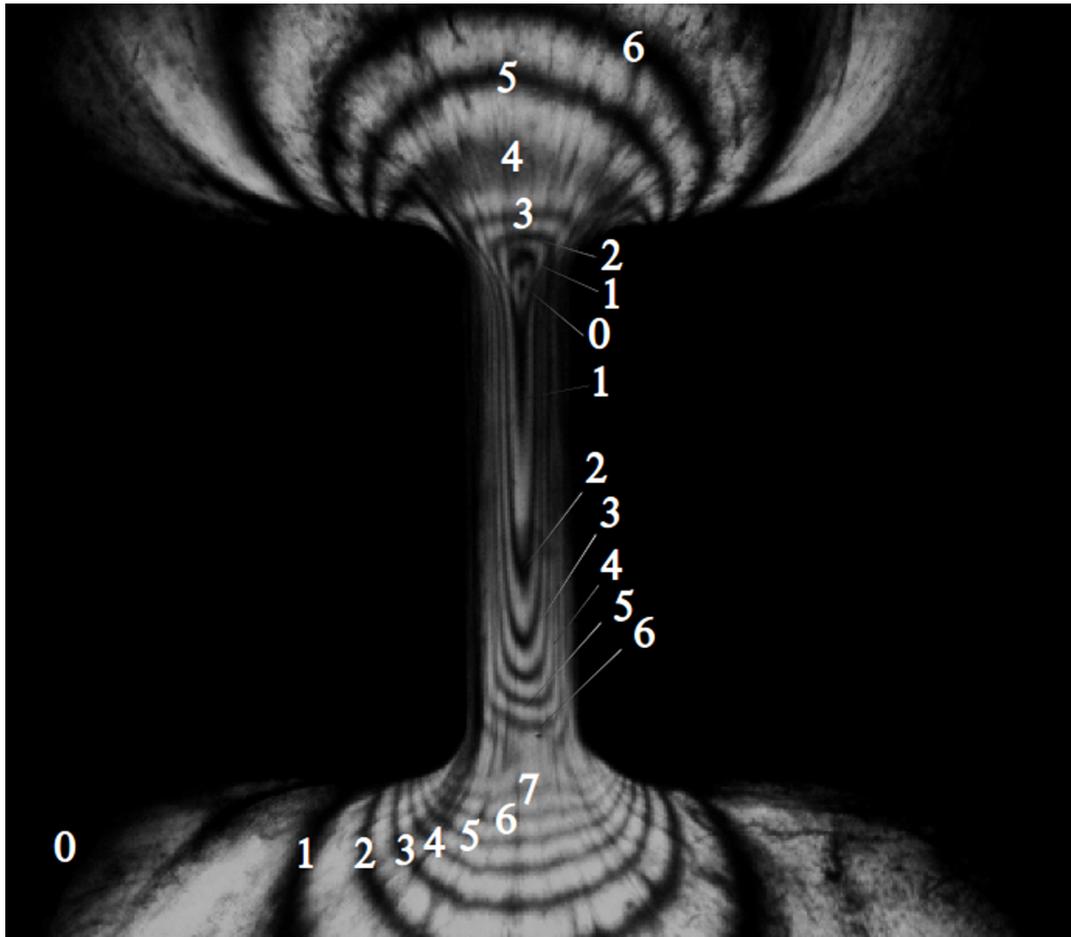


Figura 2.9: Arranjo clássico para observações de birrefringência.

as observações no regime definido pelos autores como estável, mas não foram capazes de prever instabilidades geradas pelo escoamento em alguns casos. Tais instabilidades são oscilações observadas nas franjas (das imagens de birrefringência) em taxas de cisalhamento elevadas. As instabilidades observadas por COLLIS e MACKLEY (2005) caracterizam-se por um aumento repentino do número de franjas com posterior diminuição suave deste número antes de um novo aumento repentino.

No trabalho de LORD *et al.* (2010) foi investigado o comportamento de poliestireno na geometria *slit* e também na geometria com ponto de estagnação utilizando-se diferentes razões de aspecto especialmente para analisar o efeito tridimensional do escoamento. Para as simulações foram utilizados o *solver* *EUFLOW* (TENCHEV *et al.*, 2008) e o modelo constitutivo Rolie-Poly (LIKHTMAN e GRAHAM, 2003). Foi mostrado que ao utilizar-se uma geometria tipo fenda com razão de aspecto semelhante a da Figura 2.8 tanto os resultados obtidos com a simulação 2D quanto com a 3D se equipararam aos resultados experimentais.

# Capítulo 3

## Materiais e métodos

Neste capítulo são apresentados os materiais utilizados e a metodologia utilizada nas diferentes etapas deste trabalho.

### 3.1 Materiais utilizados

Neste trabalho foram utilizadas duas amostras de polietileno de alta densidade com curvas de GPC conhecidas denominadas PE1 e PE2 e duas amostras de poliestireno, nomeadas de GPPS1 e GPPS2. Algumas características das amostras estudadas são apresentadas na Tabela 3.1 a seguir

Tabela 3.1: Informações disponíveis das amostras estudadas.

Amostra	Informações disponíveis	$\overline{M}_n$ (g/mol)	$\overline{M}_w$ (g/mol)	$\overline{M}_w/\overline{M}_n$
PE1	PEAD, homopolímero, injeção	21000	70000	3,3
PE2	PEAD, copolímero, injeção	14000	80000	5,7
GPPS1	PS, injeção, co-extrusão	-	180000	-
GPPS2	PS, injeção, extrusão	-	280000	-

As massas molares médias e a polidispersão das amostras PE1 e PE2 foram determinadas pelo Centro de Tecnologia da BRASKEM S.A. e cordialmente fornecidas para a realização deste trabalho. Foi usado um cromatógrafo líquido Waters modelo GPC/V2000, sendo as medidas realizadas conforme procedimento da empresa. Já os dados experimentais de  $G'$  e  $G''$  foram obtidos durante um trabalho anterior (FARIAS, 2009) em ensaios dinâmicos realizados em um reômetro rotacional Rheoplus da Anton Paar, usando a geometria de pratos paralelos. Para garantir que as medidas fossem feitas na região de viscoelasticidade linear, efetuaram-se ensaios preliminares de varredura de tensão. Posteriormente, realizaram-se as varreduras de frequência nas faixas de frequências de 0,1-500 rad/s. A caracterização reológica das amostras GPPS1 e GPPS2 ocorreu durante a realização deste trabalho e é descrita

nas próximas seções. As amostras PE1 e PE2 foram fornecidas pela BRASKEM S.A. e as amostras GPPS1 e GPPS2 pela INNOVA S.A.

## 3.2 Avaliação do problema inverso de determinação da DMM de polímeros lineares por reometria

Nesse trabalho foi desenvolvida uma metodologia para a obtenção da DMM a partir de dados reológicos baseada no modelo molecular de *des Cloizeaux* e na regra de mistura proveniente da teoria da reptação dupla (Eq. 2.57). Foi utilizada a função exponencial generalizada GEX (Eq. 2.65) para representar a DMM e para a avaliação das integrais da regra de mistura duas metodologias foram utilizadas: i) integração pelo método trapezoidal, que é o procedimento clássico utilizado neste tipo de problema e ii) integração por quadratura de Gauss-Hermite, a partir da proposição de uma nova mudança de variáveis na função GEX. Os parâmetros da função GEX foram determinados usando a função objetivo

$$\chi^2 = \min_{(k,m,M_{ref})} \left\{ \frac{1}{2N_E} \sum_{i=1}^{N_E} \left[ \left( \frac{G'_{E_i} - G'_{M_i}}{G'_{E_i}} \right)^2 + \left( \frac{G''_{E_i} - G''_{M_i}}{G''_{E_i}} \right)^2 \right] \right\} \quad (3.1)$$

em que  $G'_{E_i}$  e  $G''_{E_i}$  são os valores experimentais dos módulos de cisalhamento dinâmico medidos na frequência  $\omega_i$  ( $i = 1, 2, 3, \dots, N_E$ ) e  $G'_{M_i}$  e  $G''_{M_i}$  são os valores calculados pelo modelo molecular e pela regra de mistura, usando o método baseado nas aproximações de SCHWARZL (1971). Conforme discutido na Seção 2.1, o espectro de relaxação é uma função matematicamente empregada para representar o módulo de relaxação  $G(t)$  e os módulos  $G'(\omega_i)$  e  $G''(\omega_i)$  (Eqs 2.54-2.56), sendo essas funções relacionadas entre si através do espectro de relaxação. Desta forma, ao obter-se o espectro a partir dos dados experimentais de  $G'(\omega_i)$  e  $G''(\omega_i)$  pelas é possível calcular-se o  $G(t)$ . Na literatura (SCHWARZL, 1971) é proposto um método que relaciona as referidas funções através de aproximações paramétricas que partem da definição matemática do espectro de relaxação (Eq. 2.54) e permitem chegar às seguintes expressões para o cálculo de para  $G'_{M_i}(\omega_i)$  e  $G''_{M_i}(\omega_i)$  em termos de  $G(t)$ :

$$\begin{aligned} G'_{M_i}(\omega_i) \sim & G(t) + a_1[G(4t) - G(8t)] + a_2[G(2t) - G(4t)] + a_3[G(t) - G(2t)] \\ & + a_4[G(t/2) - G(t)] + a_5[G(t/4) - G(t/2)] + a_6[G(t/8) - G(t/4)] \\ & + a_7[G(t/16) - G(t/8)] - a_8[G(t/64) - G(t/32)] \quad (3.2) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
G''_{M_i}(\omega_i) \sim & G(t) - b_1[G(2t) - G(4t)] + b_2[G(t) - G(2t)] + b_3[G(t/2) - G(t)] \\
& + b_4[G(t/4) - G(t/2)] + b_5[G(t/8) - G(t/4)] + b_6[G(t/16) - G(t/8)] \\
& + b_7[G(t/64) - G(t/32)] + b_8[G(t/256) - G(t/128)] \quad (3.3)
\end{aligned}$$

nas quais os coeficientes  $a'_{i's}$  e  $b'_{i's}$  são as constantes que definem a aproximação paramétrica e o valor de  $t$  usado no cálculo é igual ao inverso da frequência no ponto considerado.

### 3.2.1 Aproximação da regra de mistura por quadratura de Gauss-Hermite

Com base na ortogonalidade dos polinômios de Hermite, em relação à função peso  $\omega(x) = \exp(-x^2)$  no intervalo  $(-\infty, \infty)$ , a integração numérica de uma função  $g(x) = \omega(x)f(x)$  pode ser feita utilizando a quadratura de Gauss-Hermite

$$\int_{-\infty}^{\infty} f(x)e^{-x^2} dx \approx \sum_{i=1}^{N_{quad}} w_i f(x_i) \quad (3.4)$$

na qual as abscissas  $x_i$  são as raízes do polinômio de Hermite de grau  $N_{quad}$  e  $w_i$  são os pesos da quadratura. Esta integral é exata quando  $f(x)$  é um polinômio de grau menor que  $2N_{quad}$  (ABRAMOWITZ e STEGUN, 1964). Para aplicar a quadratura de Gauss-Hermite na aproximação do problema inverso, a primeira etapa necessária foi escrever a função GEX (Equação 2.65), em termos da função peso  $\omega(x)$ . Definindo as variáveis  $\Delta$ ,  $\phi$  e  $x$  em termos dos parâmetros  $k$ ,  $m$  e  $M_{ref}$  da função GEX

$$\Delta = \left[ \frac{\Gamma(\frac{k+2}{m})}{\Gamma(\frac{k}{m})} \right]^{1/2} = \frac{\sqrt{M_n M_w}}{M_{ref}} \quad (3.5)$$

$$\phi = c\sqrt{\ln(PD)} \quad (3.6)$$

e

$$x = \frac{\ln \frac{M}{M_{ref} \Delta}}{\phi} \quad (3.7)$$

em que  $c$ , na Equação 3.6, é um fator de escala utilizado para regular a distribuição dos pontos de quadratura no domínio de interesse de valores de massa molar. Pode-se, então, escrever a função GEX conforme a equação

$$\tilde{P}(x) = \frac{m}{M_{ref} \Gamma(\frac{k+1}{m})} \Delta^k \exp \left[ k\phi x - \Delta^m \exp(m\phi x) \right] \quad (3.8)$$

A Equação 3.8 pode ser escrita em termos da função peso  $\omega(x)$  do seguinte modo

$$\tilde{P}(x) = g(x)\exp(-x^2) \quad (3.9)$$

em que

$$g(x) = \frac{m}{M_{ref}\Gamma(\frac{k+1}{m})}\Delta^k \exp\left[k\phi x - \Delta^m \exp(m\phi x) + x^2\right] \quad (3.10)$$

Assim, a quadratura de Gauss-Hermite pode ser aplicada para calcular o módulo de relaxação de  $G(t)$  representado pela regra da reptação dupla (Equação 2.57). Aplicando as mudanças mencionadas, tem-se a seguinte relação

$$P(M)dM = M_{ref}\Delta \exp(\phi x)\phi \tilde{P}(x)dx \quad (3.11)$$

que permite escrever a Equação 2.57 como

$$\frac{G(t)}{G_N^0} = \left[ \int_{-\infty}^{\infty} g^*(x)\exp(-x^2)dx \right]^\beta \approx \left[ \sum_{i=1}^{N_{quad}} w_i g^*(x) \right]^\beta \quad (3.12)$$

na qual  $g^*(x) = g(x)F^{\frac{1}{\beta}}(t, x)M_{ref}\Delta \exp(\phi x)\phi$ . Assim, considerando-se a Equação 3.12, a regra de mistura da reptação dupla pode então ser calculada em termos da quadratura Gauss-Hermite. Como os parâmetros  $k$ ,  $m$ ,  $M_{ref}$  da função GEX cobrem uma grande gama de valores possíveis e devido à observação de uma relação linear entre o logaritmo de  $m$  e  $M_{ref}$ , o problema de otimização descrito pela Equação 3.1 foi resolvido considerando um parâmetro auxiliar  $\zeta$

$$\zeta = \frac{1}{M_{ref}^m} \quad (3.13)$$

que implica em:

$$M_{ref} = \zeta^{-\frac{1}{m}} \quad (3.14)$$

A metodologia proposta para a aproximação do problema inverso foi testada para um conjunto de amostras de polietileno com polidispersões inferiores a 10 (PE1 e PE2). Os valores dos parâmetros  $\beta$  (Equação 2.57),  $K$  (Equação 2.62), do módulo de platô ( $G_N^0$ ), da massa molar entre entrelaçamentos ( $M_e$ ) e do parâmetro  $M^*$  (Equação 2.62) foram obtidos a partir da literatura (LÉONARDI *et al.* (2000); VAN RUYMBEKE *et al.* (2002); VAN RUYMBEKE *et al.* (2002) e são mostrados na Tabela 3.2. Com relação aos parâmetros apresentados na Tabela 3.2, torna-se importante mencionar que o valor  $G_N^0$  foi corrigido, multiplincado-se o parâmetro por um fator de correção de 6/4. Este procedimento pode ser considerado como uma calibração dos parâmetros do modelo. A necessidade de calibração foi verificada em um trabalho anterior do grupo de pesquisa (FARIAS, 2009), em que foi resolvido o problema direto, ou seja para avaliar as respostas do modelo foi feita uma

comparação dos módulos  $G'$  e  $G''$  calculados pelas aproximações de *Schwarzl* e os dados experimentais de  $G'$  e  $G''$ . Este problema foi analisado com o objetivo de testar a implementação dos modelos moleculares utilizados no trabalho, previamente ao seu uso no problema inverso.

Tabela 3.2: Constantes do modelo de *des Cloizeaux* (Eqs. 2.57-2.62) para PEAD a 190°C.

Parâmetro	Valor	Parâmetro	Valor
$\beta$	2,25	$M_e$ [g/mol]	1500
$K$ [s(mol/g) $^\alpha$ ]	$1,4 \times 10^{-7}$	$G_N^0$ [Pa]	$2,6 \times 10^6$
$M^*$ [g/mol]	$7 \times 10^4$		

### 3.3 Experimentos no reômetro multipasse

Os testes foram realizados no Departamento de Engenharia Química e Biotecnologia da Universidade de Cambridge/UK e utilizou-se o reômetro multipasse MPR nº 4, denominado MPR4. Caso haja interesse do leitor as diferentes versões do reômetro multipasse já fabricadas podem ser conferidos em MACKLEY e HASSELL (2011). Foram utilizadas as amostras de poliestireno GPPS1 e GPPS2. Tratam-se de homopolímeros amorfos, duros, com brilho, elevados índices de refração e compostos por uma única fase de poliestireno, o que lhes confere alto brilho e transparência.

A etapa de carregamento da amostra de polímero no equipamento é a mais importante para a realização dos experimentos de birrefringência no MPR. Inicialmente, o conjunto cilindro-pistão inferior foi fixado na base do sistema (Figura 3.1) e aquecido até a temperatura de medida. Durante esta etapa também se realizou, separadamente, o acondicionamento térmico do conjunto cilindro-pistão superior e da seção óptica, contendo as inserções de aço e as janelas de quartzo (Figura 3.1). Após o conjunto cilindro-pistão inferior e a seção óptica atingirem a temperatura de medida, estes dois elementos foram gradualmente carregados com pellets, pressionando-se periodicamente com uma barra de metal para evitar a presença de bolhas de ar. Na Figura 3.1, em que é mostrada a configuração do equipamento durante a etapa de carregamento da amostra, é possível observar o conjunto cilindro-pistão inferior e a seção óptica durante o carregamento da amostra. Após o preenchimento destas duas unidades, a seção óptica e, subsequentemente, o conjunto cilindro-pistão superior foram conectados ao conjunto inferior. Em seguida, por meio do movimento descendente do pistão superior, foi feita a drenagem de ar do sistema e efetuado o deslocamento dos cilindros para a posição desejada de início da medida. O módulo óptico foi acoplado também antes do experimento (fonte de luz, polarizador, placas de onda, analisador

e câmera digital) e a configuração final do equipamento pode ser observada na Figura 3.2.

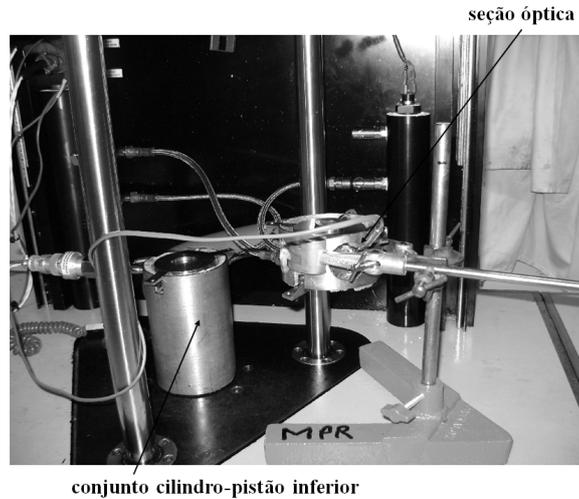


Figura 3.1: Configuração do MPR4 durante a etapa de carregamento da amostra GPPS1.

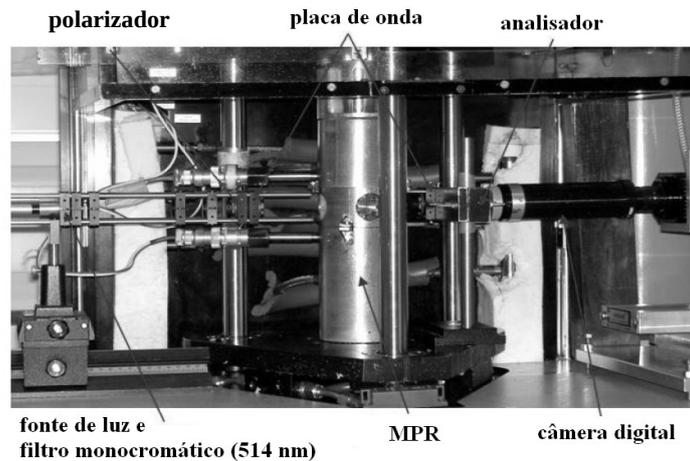


Figura 3.2: MPR4 com a célula óptica (adaptado de SCELSEI, 2009).

Na configuração mostrada na Figura. 3.2, o polarizador é alinhado verticalmente (ou seja, no sentido do escoamento) e o analisador está alinhado horizontalmente, enquanto as placas de onda estão a  $45^\circ$  da direção vertical e a  $90^\circ$  uma da outra. Usando esta configuração, um padrão de franjas escuras e brilhantes com intervalo de tensão constante pode ser observado (SCELSEI, 2009).

A aquisição de dados e configurações do experimento foram especificadas usando software desenvolvido na plataforma LabVIEW (Laboratory Virtual Instrument Engineering Workbench), exceto para a temperatura, que foi controlada através

de um sistema independente de aquecimento com óleo. Foi utilizado o modo de operação de passagem única, que consiste no movimento de ambos os pistões para cima ou para baixo em uma velocidade única forçando o escoamento do material através da fenda, e testadas diferentes velocidades dos pistões.

As condições especificadas nos experimentos foram a velocidade de deslocamento dos pistões (0,1; 0,2; 0,5; 1 e 2 mm/s nos testes da amostra GPPS1 e 0,05; 0,1; 0,2; 0,5 e 1 mm/s nos testes da amostra GPPS2), o deslocamento máximo dos pistões em cada experimento (2, 4, 10, 10 e 20 mm nos testes da amostra GPPS1 e 1, 2, 4, 5 e 10 mm nos testes da amostra GPPS2) e a temperatura de teste. Foram utilizados intervalos de velocidade diferentes nos experimentos em cada uma das amostras para garantir que o limite máximo e mínimo de observação das franjas fosse alcançado. Por exemplo, nos experimentos envolvendo a amostra de maior massa molar (GPPS2), a velocidade máxima analisada foi igual a 1 mm/s, pois foi observado que acima desta velocidade a identificação das diferentes franjas tornava-se muito difícil devido ao alto grau de birrefringência observado. Por outro lado, ao considerar-se a amostra GPPS1, velocidades menores que 0,1 mm/s originaram imagens onde praticamente não eram observadas franjas. Além disso, como foram utilizadas diferentes velocidades, foi necessário o uso de diferentes deslocamentos dos pistões para que as amostras fossem analisadas aproximadamente durante o mesmo intervalo de tempo. Durante os ensaios da amostra GPPS1, o sensor de temperatura localizado no centro do MPR4 (mais próximo da geometria *slit*) indicava 176°C, enquanto que nos testes da amostra GPPS2 indicava 178°C. Os dados coletados durante as medidas foram a queda de pressão entre os dois pontos de monitoramento de pressão e as imagens de padrões de franjas brilhantes e escuras. Foi considerado  $C = -4.5 \times 10^{-9} \text{Pa}^{-1}$  para o coeficiente de tensão óptico do poliestireno (COLLIS e MACKLEY, 2005) e utilizada luz polarizada monocromática de comprimento de onda de 514 nm. Conforme mencionado na Sec. 2.7,  $C$  é dependente da estrutura química e quase independente da temperatura (acima de 150°C), sendo que o valor pode ser considerado constante para o poliestireno. No entanto, acredita-se que o procedimento mais correto é determinar o valor de  $C$  para os materiais utilizados nesse trabalho (GPPS1 e GPPS2) em cada uma das temperaturas avaliadas a fim de diminuir o erro da variável  $N_1$  calculada pela Eq. 2.97.

### 3.4 Experimentos de reometria rotacional, capilar e elongacional

A caracterização reológica da viscosidade de cisalhamento  $\eta(\dot{\gamma})$  foi realizada utilizando um reômetro rotacional AR-G2 da TA-Instruments para baixas taxas

de cisalhamento e um reômetro capilar de alta pressão RG20-Göttfert para altas taxas de cisalhamento. Os módulos dinâmicos também foram obtidos utilizando o reômetro rotacional AR-G2. Para garantir que as medidas fossem feitas na região de viscoelasticidade linear, efetuaram-se ensaios preliminares de varredura de tensão. Posteriormente, realizaram-se as varreduras de frequência nas faixas de frequências de 0,05-628,3 rad/s. A regra de Cox-Merz (COX e MERZ, 1958) foi utilizada para transformar dados reológicos e verificar a consistência dos dados coletadas em diferentes experimentos. No caso do reômetro rotacional foi utilizada a geometria de pratos paralelos e os experimentos realizados sob atmosfera de nitrogênio, enquanto a razão entre o comprimento e o diâmetro do capilar (no caso do reômetro RG20) foi de 20/1. Os ensaios nos reômetros AR-G2 e RG20 foram realizados no Laboratório de Reometria da Universidade de Kassel/Alemanha (Instituto de Mecânica). Foram realizados experimentos em diferentes temperaturas (de 150°C a 210°C incluindo as temperaturas em que as amostras GPPS1 e GPPS2 foram testadas no MPR4) e um mínimo de três experimentos foram realizados em cada temperatura.

Os ensaios de reometria elongacional foram realizados no Laboratório de Reologia e Processamento de Polímeros da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo (Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais), utilizando-se a matriz plana acoplada a uma extrusora dupla rosca Haake, modelo Rheomix PTW16/25D, a um anel de aquecimento e a uma bomba de fundido. O anel de aquecimento é utilizado com o objetivo de para manter a temperatura do polímero fundido constante entre a bomba de fundido e a matriz elongacional. Para a aplicação das expressões apresentadas na Seção 2.2.1, a vazão do material ( $Q$ ) foi estimada pesando-se a quantidade de material que passa através da matriz em 30 segundos cronometrados, dividida pela massa específica do polímero fundido. Essa vazão é influenciada pela velocidade de alimentação do material, velocidade de rotação da extrusora, velocidade de rotação da bomba de fundido e pela posição da válvula *by-pass* de controle de fluxo. A amostra GPPS1 foi testada nas temperaturas de 170°C e 176°C, enquanto a amostra GPPS2 foi testada na temperatura de 178°C.

### **3.5 Determinação numérica das funções materiais de fluidos viscoelásticos**

Conforme mencionado na Sec. 2.2, existem dois tipos de escoamento padrão utilizados para a caracterização dos fluidos poliméricos (escoamento simples por cisalhamento e escoamento livre de cisalhamento). Se forem consideradas as propriedades reológicas medidas nesses campos de escoamento, nos quais as expressões para o gradiente da velocidade  $\nabla\mathbf{U}$ , para o tensor  $\mathbf{D}$  e para

o tensor das tensões  $\boldsymbol{\tau}$  são dadas pelas Eqs.2.14-2.16 e 2.24-2.26, é possível determinar numericamente as funções materiais descritas na Sec. 2.2. Esse tipo de aproximação é extremamente importante para investigar o comportamento dos modelos constitutivos em função da variação de seus parâmetros materiais, uma vez que se deve conhecer o campo de velocidades do escoamento para então realizar um estudo paramétrico e posteriormente efetuar o procedimento de estimação.

Para a determinação numérica das funções materiais foi considerado escoamento em estado estacionário e utilizada a abordagem proposta por AL BALDAWI (2012), onde o termo  $\nabla\boldsymbol{\tau}_{P_k}$  que aparece nos diferentes modelos constitutivos é considerado igual a zero ( $\nabla\boldsymbol{\tau}_{P_k}$  depende das constantes do fluido e das condições de escoamento, como o fluido é o mesmo e as taxas de deformação e alongação são constantes,  $\nabla\boldsymbol{\tau}_{P_k}$  pode ser considerado igual a zero). Dessa forma, as simplificações propostas consideram escoamento estacionário e homogêneo, tais como os encontrados na geometria cone e prato (reometria rotacional) e no acessório EVF (mencionado na Seção 2.2.1). Assim, foi possível chegar no sistema de equações resultante dos modelos Giesekus, PTT e XPP (Seções 2.4.2 e 2.4.3), descritas a seguir.

### 3.5.1 Modelo de Giesekus

Ao aplicar-se as Eqs. 2.15 e 2.16 e as aproximações descritas por AL BALDAWI (2012) no modelo de Giesekus (Seção 2.4.2) é possível chegar ao sistema de equações para o escoamento por cisalhamento

$$\tau_{xx} + \alpha \frac{\lambda}{\eta_P} (\tau_{xx}^2 + \tau_{yx}^2) - 2\lambda\dot{\gamma}\tau_{yx} = 0 \quad (3.15)$$

$$\tau_{yy} + \alpha \frac{\lambda}{\eta_P} (\tau_{yy}^2 + \tau_{yx}^2) = 0 \quad (3.16)$$

$$\tau_{zz} + \alpha \frac{\lambda}{\eta_P} \tau_{zz}^2 = 0 \quad (3.17)$$

$$\tau_{yx} + \alpha \frac{\lambda}{\eta_P} (\tau_{xx}\tau_{yx} + \tau_{yx}\tau_{yy}) - \lambda\dot{\gamma}\tau_{yy} = \eta_P\dot{\gamma} \quad (3.18)$$

As Eqs. 3.15-3.18 não apresentam o sub-índice  $k$  porque nesta etapa da análise dos modelos foi considerado apenas um único modo de relaxação. As demais equações apresentadas nesta seção também não apresentarão o sub-índice  $k$ .

De maneira análoga, ao considerarem-se as Eqs. 2.25 e 2.26, foi possível chegar-se ao sistema de equações do modelo de Giesekus para o escoamento alongacional

$$\frac{\alpha\lambda}{\eta_P} \tau_{xx}^2 + (1 - 2\lambda\dot{\epsilon}_u)\tau_{xx} = 2\eta_P\dot{\epsilon}_u \quad (3.19)$$

$$\frac{\alpha\lambda}{\eta_P}\tau_{yy}^2 + (1 + \lambda\dot{\epsilon}_u)\tau_{yy} = -\eta_P\dot{\epsilon}_u \quad (3.20)$$

$$\frac{\alpha\lambda}{\eta_P}\tau_{zz}^2 + (1 + \lambda\dot{\epsilon}_u)\tau_{zz} = -\eta_P\dot{\epsilon}_u \quad (3.21)$$

Após obtido o sistema de equações para os escoamentos por cisalhamento e elongacional, a obtenção das funções materiais pode ser feita resolvendo cada sistema pelo método Gauss-Newton para cada taxa de deformação/elongação e aplicando as definições de  $N_1$ ,  $N_2$ ,  $\eta(\dot{\gamma})$  e  $\eta_u(\dot{\epsilon}_u)$  (Eqs. 2.17, 2.18, 2.19, 2.28). Ainda, para o modelo de Giesekus, ao verificar-se a igualdade das equações 3.20 e 3.21, pode-se considerar que o sistema do modelo de Giesekus para o escoamento elongacional é constituído por duas equações e duas incógnitas  $\tau_{xx}$  e  $\tau_{yy}$ , de forma que é possível chegar na solução analítica para  $\eta_u(\dot{\epsilon}_u)$  (AL BALDAWI, 2012)

$$\eta_u(\dot{\epsilon}_u) = \frac{3\dot{\epsilon}_u\lambda + \sqrt{4\dot{\epsilon}_u\lambda(2\alpha + \dot{\epsilon}_u\alpha - 1) + 1} - \sqrt{\dot{\epsilon}_u\lambda(-4\alpha + \dot{\epsilon}_u\lambda + 2) + 1}}{2\alpha\dot{\epsilon}_u\lambda} \quad (3.22)$$

### 3.5.2 Modelos LPTT e EPTT

Ao efetuar-se o mesmo procedimento descrito na seção anterior para o modelo EPTT (PTT-Exponencial), foi possível chegar-se nas seguintes equações para o escoamento por cisalhamento

$$\tau_{xx} \left[ \exp\left(\frac{\alpha\lambda}{\eta_P}(\tau_{xx} + \tau_{yy} + \tau_{zz}) - 1\right) + 1 \right] + (\xi - 2)\lambda\dot{\gamma}\tau_{yx} = 0 \quad (3.23)$$

$$\tau_{yy} \left[ \exp\left(\frac{\alpha\lambda}{\eta_P}(\tau_{xx} + \tau_{yy} + \tau_{zz}) - 1\right) + 1 \right] + \xi\lambda\dot{\gamma}\tau_{yx} = 0 \quad (3.24)$$

$$\tau_{zz} \left[ \exp\left(\frac{\alpha\lambda}{\eta_P}(\tau_{xx} + \tau_{yy} + \tau_{zz}) - 1\right) + 1 \right] = 0 \quad (3.25)$$

$$\tau_{yx} \left[ \exp\left(\frac{\alpha\lambda}{\eta_P}(\tau_{xx} + \tau_{yy} + \tau_{zz}) - 1\right) + 1 \right] + \lambda\dot{\gamma} \left( -\tau_{yy} + \frac{\xi}{2}(\tau_{xx} + \tau_{yy}) \right) = \eta_P\dot{\gamma} \quad (3.26)$$

Enquanto as equações para o escoamento elongacional uniaxial são

$$\tau_{xx} \left[ \exp\left(\frac{\alpha\lambda}{\eta_P}(\tau_{xx} + \tau_{yy} + \tau_{zz}) - 1\right) - (\xi - 2)\lambda\dot{\epsilon}_u + 1 \right] = 2\eta_P\dot{\epsilon}_u \quad (3.27)$$

$$\tau_{yy} \left[ \exp \left( \frac{\alpha \lambda}{\eta_P} (\tau_{xx} + \tau_{yy} + \tau_{zz}) - 1 \right) - (\xi - 1) \lambda \dot{\epsilon}_u + 1 \right] = \eta_P \dot{\epsilon}_u \quad (3.28)$$

$$\tau_{zz} \left[ \exp \left( \frac{\alpha \lambda}{\eta_P} (\tau_{xx} + \tau_{yy} + \tau_{zz}) - 1 \right) + (\xi - 1) \lambda \dot{\epsilon}_u + 1 \right] = \eta_P \dot{\epsilon}_u \quad (3.29)$$

Nesse trabalho também foram calculadas as funções materiais do modelo LPTT (PTT-Linear), mas as equações não são apresentadas devido às semelhanças com o modelo EPTT. Ao considerar-se o modelo LPTT, o termo exponencial, que aparece nas Eqs. 3.27-3.29, é substituído por  $\frac{\alpha \lambda}{\eta_P} (\tau_{xx} + \tau_{yy} + \tau_{zz}) - 1$ .

### 3.5.3 Modelo XPP

O modelo XPP, conforme mencionado no capítulo anterior, trata-se de uma abordagem diferente dos modelos anteriormente considerados. Para este modelo, o sistema de equações das tensões para o escoamento por cisalhamento é

$$\tau_{xx} = 3\Lambda^2 \frac{\eta_P}{\lambda} (M_{xx} - 1) \quad (3.30)$$

$$\tau_{yy} = 3\Lambda^2 \frac{\eta_P}{\lambda} (M_{yy} - 1) \quad (3.31)$$

$$\tau_{zz} = 3\Lambda^2 \frac{\eta_P}{\lambda} (M_{zz} - 1) \quad (3.32)$$

$$\tau_{yx} = 3\Lambda^2 \frac{\eta_P}{\lambda} M_{yx} \quad (3.33)$$

enquanto que a expressão que descreve o estiramento da molécula polimérica encontrada é

$$0 = \frac{1 - \Lambda}{\lambda_{0\Lambda}} + \dot{\gamma} \Lambda M_{yx} \quad (3.34)$$

Ao considerar-se o escoamento simples por cisalhamento, a expressão para o tensor  $\mathbf{M}(\dot{\gamma})$  é escrita como

$$\mathbf{M}(\dot{\gamma}) = \begin{bmatrix} M_{xx} & M_{yx} & 0 \\ M_{yx} & M_{yy} & 0 \\ 0 & 0 & M_{zz} \end{bmatrix} \quad (3.35)$$

e as componentes do tensor orientação são

$$0 = -2\dot{\gamma}M_{yx} + 2\dot{\gamma}M_{xx}M_{yx} + \frac{3\alpha\Lambda^4M_{yx}^2(1 - 2M_{xx})}{\Lambda^2\lambda} + \frac{-1 + \alpha - 3M_{xx}(-1 + \alpha + 3\alpha\Lambda^4((M_{xx} - 1)M_{xx} + M_{yy}^2 + M_{zz}^2))}{3\Lambda^2\lambda} \quad (3.36)$$

$$0 = 2\dot{\gamma}M_{yy}M_{yx} + \frac{3\alpha\Lambda^4M_{yx}^2(1 - 2M_{yy})}{\Lambda^2\lambda} + \frac{-1 + \alpha - 3M_{yy}(-1 + \alpha + 3\alpha\Lambda^4(M_{xx}^2 + (M_{yy} - 1)M_{yy} + M_{zz}^2))}{3\Lambda^2\lambda} \quad (3.37)$$

$$0 = \frac{-1 + \alpha - 3M_{zz}(-1 + \alpha)}{3\Lambda^2\lambda} + \frac{M_{zz}(2\lambda\dot{\gamma}\Lambda^2M_{yx})}{\Lambda^2\lambda} - \frac{3\alpha\Lambda^2M_{zz}(M_{xx}^2 + M_{yy}^2 + (M_{zz}^2 - 1)M_{zz} + 2M_{yx}^2)}{\lambda} \quad (3.38)$$

$$0 = -\dot{\gamma}M_{yy} + 2\dot{\gamma}M_{yx}^2 - \frac{(\alpha - 1)M_{yx}}{\Lambda^2\lambda} - \frac{3\alpha\Lambda^2M_{yx}((M_{xx} - 1)M_{xx} + (M_{yy} - 1)M_{yy} + M_{zz}^2 + 2M_{yx}^2)}{\lambda} \quad (3.39)$$

É possível observar que existe igualdade entre  $M_{xx}$  e  $M_{yy}$ , e portanto entre  $\tau_{xx}$  e  $\tau_{yy}$ . No entanto, este sistema não pode ser resolvido analiticamente.

O sistema de equações do modelo XPP para o escoamento livre de cisalhamento é apresentado a seguir

$$\tau_{xx} = 3\Lambda^2\frac{\eta_P}{\lambda}(M_{xx} - 1) \quad (3.40)$$

$$\tau_{yy} = 3\Lambda^2\frac{\eta_P}{\lambda}(M_{yy} - 1) \quad (3.41)$$

$$\tau_{zz} = 3\Lambda^2\frac{\eta_P}{\lambda}(M_{zz} - 1) \quad (3.42)$$

com equação que descreve o estiramento da molécula polimérica

$$0 = \dot{\epsilon}_u\Lambda M_{xx} - \frac{1}{2}\dot{\epsilon}_u\Lambda(M_{yy} + M_{zz}) + \frac{1 + \Lambda}{\lambda_\Lambda} \quad (3.43)$$

Ao considerar-se o escoamento livre de cisalhamento, a expressão para o tensor

$\mathbf{M}(\dot{\varepsilon}_u)$  é escrita como

$$\mathbf{M}(\dot{\varepsilon}_u) = \begin{bmatrix} M_{xx} & 0 & 0 \\ 0 & M_{yy} & 0 \\ 0 & 0 & M_{zz} \end{bmatrix} \quad (3.44)$$

e as componentes do tensor orientação

$$\begin{aligned} 0 &= -2\dot{\varepsilon}_u M_{xx} + 2M_{xx} \left( \dot{\varepsilon}_u M_{xx} - \frac{\dot{\varepsilon}_u M_{yy}}{2} - \frac{\dot{\varepsilon}_u M_{zz}}{2} \right) \\ &+ \frac{\frac{1}{3}(\alpha - 1) + 3\alpha\Lambda^4 M_{xx} + M_{xx}(1 - \alpha - 3\alpha\Lambda^4(M_{xx}^2 + M_{yy}^2 + M_{zz}^2))}{\Lambda^2\lambda} \end{aligned} \quad (3.45)$$

$$\begin{aligned} 0 &= \dot{\varepsilon}_u M_{yy} + 2M_{yy} \left( \dot{\varepsilon}_u M_{xx} - \frac{\dot{\varepsilon}_u M_{yy}}{2} - \frac{\dot{\varepsilon}_u M_{zz}}{2} \right) \\ &+ \frac{\frac{1}{3}(\alpha - 1) + 3\alpha\Lambda^4 M_{yy} + M_{yy}(1 - \alpha - 3\alpha\Lambda^4(M_{xx}^2 + M_{yy}^2 + M_{zz}^2))}{\Lambda^2\lambda} \end{aligned} \quad (3.46)$$

$$\begin{aligned} 0 &= \dot{\varepsilon}_u M_{zz} + 2M_{zz} \left( \dot{\varepsilon}_u M_{xx} - \frac{\dot{\varepsilon}_u M_{yy}}{2} - \frac{\dot{\varepsilon}_u M_{zz}}{2} \right) \\ &+ \frac{\frac{1}{3}(\alpha - 1) + 3\alpha\Lambda^4 M_{zz} + M_{zz}(1 - \alpha - 3\alpha\Lambda^4(M_{xx}^2 + M_{yy}^2 + M_{zz}^2))}{\Lambda^2\lambda} \end{aligned} \quad (3.47)$$

## 3.6 Identificação dos parâmetros dos modelos constitutivos diferenciais

### 3.6.1 Estimação dos parâmetros lineares

O espectro de relaxação não é avaliado diretamente a partir de dados experimentais, sendo determinado de maneira indireta e representado através dos módulos dinâmicos  $G''(\omega_i)$  e  $G'''(\omega_i)$ . Para a determinação do espectro de relaxação discreto foi utilizado uma técnica de regressão não linear através da estimação de  $\{\lambda_k, g_k\}$  conforme sugerido por MUSTAPHA e PHILLIPS (2000). Conforme apresentado em um trabalho anterior (FARIAS, 2009), foi avaliada a adequação do modelo de *Maxwell* com o aumento de modos de relaxação ( $N_M$ ) necessários para representar o polímero. Para isto utilizou-se a técnica da *Máxima Verossimilhança* com a função objetivo definida como

$$\chi^2 = \min_{(N_M, \lambda_k, g_k)} \sum_{i=1}^{2N_E} \frac{1}{\sigma_0^2} \left[ \frac{\sum_{i=1}^{N_M} K_{i,k} g_k}{G_i^\sigma} - 1 \right]^2 \quad (3.48)$$

onde  $\sigma_i = \sigma_0 G_i^\sigma$  é o erro experimental em cada ponto experimental  $i$ ,  $G_i^\sigma$  são os dados experimentais medidos nas frequências  $\omega_i$  for  $i = 1, 2, 3 \dots N_E$ , onde  $N_E$  é o número de experimentos e  $N_M$  é o número de modos de relaxação. Os valores teóricos dos módulos dinâmicos foram escritos da seguinte forma:

$$G'_i(\omega_i) = \sum_{k=1}^{N_M} K'_{i,k} g_k = \sum_{k=1}^{N_M} \frac{\omega_i^2 \lambda_k^2}{1 + \omega_i^2 \lambda_k^2} g_k \quad 1 \leq i \leq N_E \quad (3.49)$$

$$G''_i(\omega_i) = \sum_{k=1}^{N_M} K''_{i,k} g_k = \sum_{k=1}^{N_M} \frac{\omega_i \lambda_k}{1 + \omega_i^2 \lambda_k^2} g_k \quad 1 \leq i \leq N_E \quad (3.50)$$

As incógnitas do problema de otimização são o número de modos de relaxação ( $N_M$ ) e os  $2N_M$  parâmetros do modelo  $\lambda_k$  e  $g_k$  (note que  $\eta_{P_k} = \lambda_k g_k$ ). Foi utilizado o Método de *Newton* com a modificação de *Levenberg-Marquadt* na matriz Hessiana implementado na função `lsqnonlin` do *software* MATLAB (*The MathWorks, Inc*), que é adequado para resolver o problema de mínimos quadrados uma vez que assegura a positividade da matriz Hessiana através da adição de um fator ajustável na diagonal dessa matriz ou da sua inversa, garantindo a obtenção de um mínimo da função objetivo. Os resultados do problema de estimação foram expressos em termos da variação da função objetivo  $\chi^2$ , do inverso do número de condicionamento estimado pela função `rcond` do MATLAB, do valor máximo do desvio padrão percentual observado para o conjunto de parâmetros estimados e do coeficiente de correlação calculado considerando a contribuição simultânea de cada módulo  $G'(\omega_i)$  e  $G''(\omega_i)$ .

### 3.6.2 Estimação dos parâmetros não-lineares

Para estimar os parâmetros não-lineares dos modelos constitutivos (Seção 2.4) é necessário a medida de alguma propriedade reológica não-linear. Neste trabalho é proposta uma estratégia de estimação onde os dados experimentais de  $N_1$  (primeira diferença de tensões normais na linha central do escoamento), obtidos através das imagens de birrefringência e da Equação 2.97, de  $\eta(\dot{\gamma})$  (viscosidade que depende da taxa de cisalhamento) e de  $\eta(\dot{\epsilon}_u)$  (viscosidade dependente da taxa de alongação) obtidas experimentalmente conforme descrito na Seção 3.4. Desta forma, para a estimação dos parâmetros não-lineares é proposta a seguinte função objetivo

$$F_{obj} = \min_{(\mathbf{p})} \frac{1}{N_E} \sum_{i=1}^{N_E} \left[ \left( \frac{N_{1,i} - N_{1,i}^{exp}}{N_{1,i}^{exp}} \right)^2 \right] + \frac{1}{N_E} \sum_{i=1}^{N_E} \left[ \left( \frac{\eta_i(\dot{\gamma}) - \eta_i^{exp}(\dot{\gamma})}{\eta_i^{exp}(\dot{\gamma})} \right)^2 + \left( \frac{\eta(\dot{\epsilon}_u)_{u,i} - \eta(\dot{\epsilon}_u)_{u,i}^{exp}}{\eta(\dot{\epsilon}_u)_{u,i}^{exp}} \right)^2 \right] \quad (3.51)$$

em que  $N_{1,i}^{exp}$  é a primeira diferença de tensões normais na linha central do escoamento, que é obtida através das imagens de birrefringência e da Equação 2.97.  $N_{1,i}$  é a primeira diferença de tensões normais numérica calculada usando componentes do tensor das tensões definida em um utilitário de pós-processamento do OpenFOAM. Já  $\eta_i(\dot{\gamma})$  e  $\eta_i(\dot{\epsilon}_u)$  são as viscosidades preditas pelas tensões dadas por um modelo constitutivo não-linear (Seção 3.5) com parâmetros a estimar e aplicadas nas Eqs. 2.19 e 2.28, equanto  $\eta_i^{exp}(\dot{\gamma})$  e  $\eta_i^{exp}(\dot{\epsilon}_u)$  são os valores experimentais. Na Eq. 3.51  $\mathbf{p} = \{\alpha_k\}$  para o modelos de Giesekus,  $\mathbf{p} = \{\alpha_k, \xi_k\}$  para o modelo EPTT e  $\mathbf{p} = \{\alpha_k, \lambda_{O\wedge k}, q_k\}$  para o modelo XPP. A chamada da função objetivo envolve as seguintes etapas:

1. Leitura dos dados experimentais e as das estimativas iniciais dos parâmetros não-lineares dos modelos constitutivos
2. Realização de manipulações de arquivos de texto para a escrita do arquivo que define as propriedades viscoelásticas (`viscoelasticProperties`) no caso de simulação no OpenFOAM. Os parâmetros lineares (determinados anteriormente) são definidos no arquivo `viscoelasticProperties` e também realizadas operações de `input` para que os parâmetros não-lineares (variáveis de otimização) também sejam escritos. Caso haja interesse do leitor, outras informações sobre a definição do caso de simulação são encontradas no Apêndice A, em que é apresentada a resolução de escoamentos no pacote de CFD OpenFOAM e o `solver viscoelasticFluidFoam`
3. Simulação do escoamento no reômetro multipasse para cada uma das velocidades dos pistões descritas na Seção 3.3 até que o tempo seja  $t = 6s$ . Ao término da simulação são realizadas operações de pós-processamento para a obtenção dos valores numéricos de  $N_{1,i}$  utilizados no primeiro termo da Equação 3.51
4.  $\eta_i(\dot{\gamma})$  e  $\eta_{u,i}(\dot{\epsilon}_u)$  são calculadas através das equações definidas na Seção 3.5 e do Método de Gauss-Newton

Os parâmetros são estimados pela aplicação da Equação 3.51 e do algoritmo de otimização RComplex com restrições de desigualdade, que é baseado no método dos

poliedros flexíveis (SECCHI, 2001).

A metodologia utilizada para as simulações do escoamento no reômetro multipasse, requeridas no passo 3 do procedimento deste procedimento, é descrita na seção seguinte.

### 3.6.3 Simulação numérica do escoamento de um fluido viscoelástico em um reômetro multipass utilizando o OpenFOAM

A simulação do escoamento do poliestireno no MPR4 foi executada usando o *solver viscoelasticFluidFoam* (FAVERO *et al.*, 2010a) disponível no OpenFOAM e os modelos de Giesekus (GIESEKUS, 1982) e EPTT (PHAN-THIEN, 1978; THIEN e TANNER, 1977) descritos na Seção 2.4. Foi utilizada a geometria tipo fenda representada na Figura 2.8. Para esta geometria, a tensão de cisalhamento na parede é expressa como (SCELSI, 2009)

$$\dot{\gamma}_{app} = \frac{3\pi D_p^2 U_i}{2Z^2 d} \quad (3.52)$$

na qual  $D_p$  é o diâmetro do pistão (10 mm),  $U_i$  é a velocidade dos pistões ( $mm.s^{-1}$ ),  $Z$  é a espessura (1.3 mm) e  $d$  representa a profundidade da fenda. A Equação 3.52 origina-se de uma aproximação em que é considerado que o polímero é representado pela equação reológica de fluido Newtoniano e a taxa de cisalhamento varia com o diâmetro do pistão de forma que apresenta valor máximo na parede. O número de Weissenberg é dado pela seguinte equação

$$We = \dot{\gamma}_{app} \tilde{\lambda} \quad (3.53)$$

na qual  $\tilde{\lambda}$  é o tempo de relaxação característico do polímero definido como

$$\tilde{\lambda} = \frac{1}{\eta_{P_k}} \sum_{i=1}^{N_M} \lambda_k \eta_{P_k} \quad (3.54)$$

Conforme descrito na Seção 2.7, o escoamento na geometria *slit* pode ser caracterizado como 2D. Para a investigação deste escoamento foi considerada a geometria de teste mostrada na Figura 3.3. Como condição inicial foi dado um valor igual a zero para todas as variáveis. As condições de contorno são de não escorregamento nas paredes, ou seja, velocidade igual a zero. Na entrada (*inlet*) foi dada uma condição de velocidade uniforme corresponde a cada uma das velocidades dos pistões descritas na Seção 3.3, totalizando cinco casos de simulação para cada uma das amostras estudadas. Na saída, (*outlet*) foi usada a condição de *Neumann*, onde o escoamento está plenamente desenvolvido. Para a pressão foi definido

gradiente normal igual a *zero* na entrada e também nas paredes (condição de *Neumann*), enquanto que valor fixo igual a *zero* na saída (condição de contorno de Dirichlet). Já para a tensão foi definido valor igual a *zero* na entrada e gradiente normal igual a zero nas paredes e na saída.

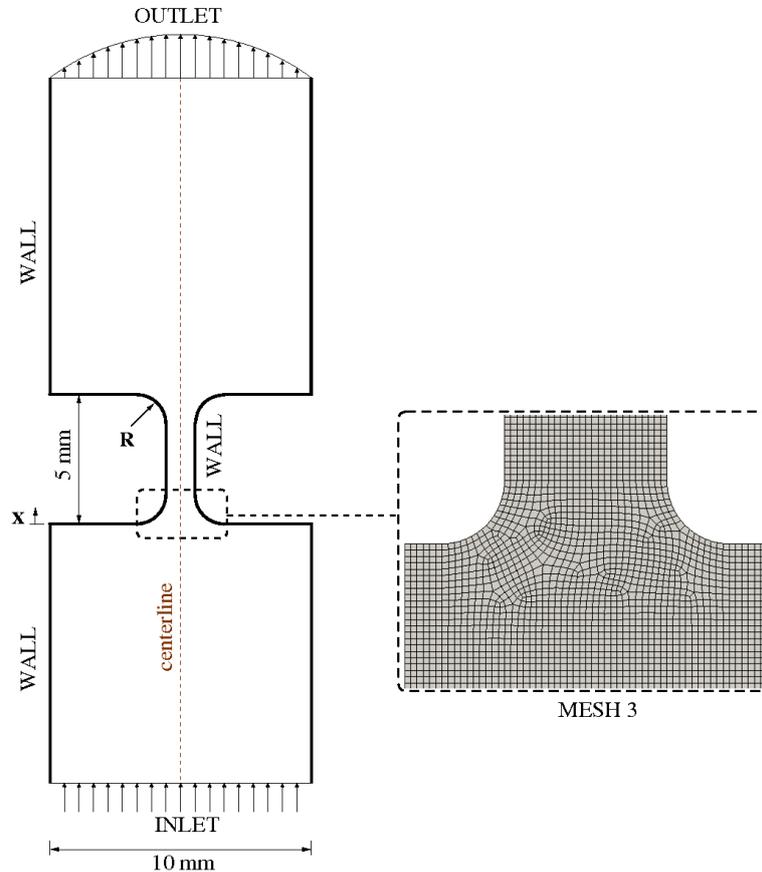


Figura 3.3: Esboço da geometria utilizada e da malha computacional.

Para uma melhor visualização são listadas na Tabela 3.3 as especificações das condições de contorno utilizadas de acordo com a notação do OpenFOAM.

Tabela 3.3: Condições de contorno conforme notação do OpenFOAM.

Contorno/Variável	$U$	$\tau$	$p$
<i>inlet</i>	fixedValue	fixedValue	zeroGradient
<i>outlet</i>	zeroGradient	zeroGradient	fixedValue
<i>wall</i>	fixedValue	zeroGradient	zeroGradient

Testes de convergência de malha foram realizados usando malhas com 45,728; 85,814 e 192,924 elementos, sendo que somente os resultados obtidos com a malha mais fina serão apresentados. A Figura 3.3 mostra a malha intermediária, que contém tanto elementos hexaédricos quanto elementos não-hexaédricos. Todas as simulações foram realizadas utilizando o método Euler implícito para resolução do

termo temporal, como passo de tempo adaptativo que foi controlado para manter o número máximo de Courant da malha abaixo de 0,8 e um passo de tempo máximo de  $10^{-3}$  s. O método utilizado para resolução do sistema linear discretizado foi o de gradientes conjugados, **CG**, com pré-condicionamento, **AMG**, para a pressão e pré-condicionamento **Cholesky** para a velocidade e tensão. As tolerâncias dos *solvers* do sistema linear foram definidas como  $10^{-8}$  para pressão  $10^{-7}$  para a velocidade e tensão dentro de um mesmo passo de tempo. Para se obter convergência nas soluções foi necessário usar a técnica de relaxação nas variáveis, ou seja, uma ponderação entre as soluções antiga e nova para compor a nova variável. No OpenFOAM, o fator de ponderação atua na nova variável acrescido de um termo que contém a variável antiga multiplicada pela diferença entre o valor 1 e o fator de ponderação. Os valores definidos para a relaxação das variáveis foram 0,2 para a pressão e 0,5 para a velocidade e tensão. Os termos convectivos `div(phi,U)` e `div(phi,tau)` foram interpolados com `linearUpwindV cellLimited` e `upwind`. Diferenças centrais foram utilizadas para interpolar os demais termos.

# Capítulo 4

## Resultados

Este capítulo inicialmente apresenta a avaliação do problema inverso de determinação da DMM. Em seguida são apresentados os principais resultados obtidos nos experimentos realizados no reômetro multipasse e a caracterização reológica dos materiais estudados. Posteriormente, são avaliadas as funções para a determinação numérica das funções materiais de fluidos viscoelásticos. Por fim, são mostrados os resultados de estimações de parâmetros e testes de adequação de modelos constitutivos que envolvem a modelagem e simulação do escoamento no reômetro MPR4.

### 4.1 Desempenho da quadratura de Gauss-Hermite na aproximação do problema inverso de determinação da DMM

A aproximação do problema inverso representado pela Eq. 2.57 foi aproximado para as amostras de PE1 e PE2, utilizando a regra trapezoidal e também a metodologia descrita na Seção 3.2. No caso da regra trapezoidal,  $M_e$  foi adotado como o limite inferior de integração, o valor de massa molar igual a  $10^7$ g/mol foi usado como o limite superior de integração e os pontos de integração considerados foram igualmente espaçados em escala logarítmica entre os limites inferior e superior. A fim de efetuar-se uma comparação entre estes procedimentos de integração, o número de pontos,  $N$ , utilizados para representar a distribuição de massa molar, foi variado no intervalo de 12 a 55 pontos. Os parâmetros  $k$ ,  $m$  e  $\zeta$  foram estimados utilizando o algoritmo de Nelder-Mead (NELDER e MEAD, 1965) implementado na função `fminsearch` do MATLAB (*The MathWorks, Inc.*). Foram utilizadas diferentes estimativas iniciais, para tentar garantir que a solução encontrada correspondesse ao mínimo global da função objetivo, e as soluções encontradas

foram refinadas empregando-se o algoritmo Levenberg-Marquardt implementado na função `lsqnonlin`, também do MATLAB. O critério de convergência utilizado foi que a mudança absoluta no valor  $\chi^2$  entre duas iterações sucessivas fosse inferior a  $10^{-6}$ . A análise comparativa da DMM estimada foi feita utilizando-se os dados experimentais da caracterização por GPC e também os dados experimentais dos módulos dinâmicos e as predições da regra de mistura da reptação dupla e das aproximações de Schwarzl (SCHWARZL (1971)). Para isto, os resultados foram expressos e avaliados em termos dos seguintes parâmetros: (i) diferença relativa entre os valores experimentais (GPC) e preditos das massas molares médias  $\bar{M}_n$  e  $\bar{M}_w$  ( $\%E\bar{M}_n$  e  $\%E\bar{M}_w$ , respectivamente), (ii) erro quadrático médio (RMSE) e (iii) estimativa do erro de integração médio ( $EI_{metodo,i}$ ). Estes parâmetros foram definidos como:

$$\%E\bar{M}_n = \left| \frac{\bar{M}_{n,calculado} - \bar{M}_{n,GPC}}{\bar{M}_{n,GPC}} \right| \times 100 \quad (4.1)$$

$$\%E\bar{M}_w = \left| \frac{\bar{M}_{w,calculado} - \bar{M}_{w,GPC}}{\bar{M}_{w,GPC}} \right| \times 100 \quad (4.2)$$

$$RMSE = \left[ \frac{1}{N_E} \sum_{i=1}^{N_E} \left[ \left( \frac{G'_{E_i} - G'_{M_i}}{G'_{E_i}} \right)^2 + \left( \frac{G''_{E_i} - G''_{M_i}}{G''_{E_i}} \right)^2 \right] + \frac{\%E\bar{M}_n}{100} + \frac{\%E\bar{M}_w}{100} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (4.3)$$

$$EI_{metodo,i} = \frac{|I_{G-H,55}| - |I_{metodo,i}|}{I_{G-H,55}} \quad (4.4)$$

em que  $G'_{E_i}$  e  $G'_{M_i}$  são os valores experimentais e preditos de  $G'$ ,  $G''_{E_i}$  e  $G''_{M_i}$  são os valores experimentais e preditos de  $G''$ ,  $I_{G-H,55}$  é o valor da integral que representa a área sob a curva de DMM obtido com a metodologia de Gauss-Hermite usando 55 pontos de quadratura,  $I_{metodo,i}$  é o valor desta integral obtida através do método especificado ( $G-H$ : quadratura de Gauss Hermite ou  $TRAPZ$ : regra trapezoidal) e  $i$  são os pontos de quadratura. Para a aplicação destes parâmetros,  $I_{G-H,55}$  foi tomado como o valor "exato" da integral. A Eq. 4.3 é semelhante à apresentada por BORG e PÄÄKKÖNEN (2009), diferindo no fato de que o número de experimentos ( $N_E$ ) está dentro da raiz quadrada para calcular a média dos erros quadrados.

O problema foi avaliado usando os critérios descritos acima e, depois de testes preliminares, o número apropriado de pontos de massa molar necessários para representar o DMM de cada amostra foi escolhido.

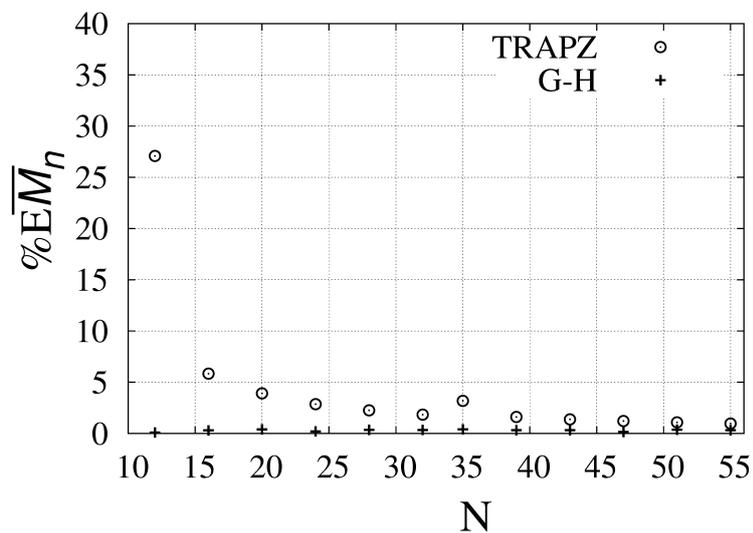
As Figuras 4.1-4.4 apresentam a evolução dos parâmetros utilizados para avaliar a otimização como uma função do número de pontos de quadratura usados. Os resultados apresentados nestas figuras foram obtidos utilizando o algoritmo Nelder-Mead e os valores da constante de escala  $c$  (Eq. 3.6) da quadratura de Gauss-Hermite de 1/2 para PE1 e 1/3 para PE2, de acordo com o seguinte procedimento: (i) testando diferentes estimativas iniciais para  $N=8$ , verificou-se que os conjuntos de parâmetros  $k=5$ ;  $m=0,15$ ;  $\zeta=8$ , para PE1 e  $k=0,5$ ;  $m=0,5$ ; e  $\zeta=0,1$ , para PE2 fornecem o melhores ajustes dos dados de GPC, (ii) a solução para os valores subsequentes de  $N$  testados (até 55), foram obtidas usando o melhor conjunto de parâmetros encontrado no passo anterior como estimativas iniciais.

Na Figura 4.1 é mostrada a variação do parâmetro  $\%E\overline{M}_n$  com o número de pontos de massa molar considerados para representar a distribuição das amostras PE1 e PE2, considerando a regra trapezoidal e também a quadratura de Gauss-Hermite. É possível observar que, para as duas amostras, um valor limite de  $\%E\overline{M}_n$  foi obtido para um valor alto de número de pontos de quadratura, indicando a convergência do método de integração. Este valor limite de  $\%E\overline{M}_n$ , foi próximo a 0% para amostra PE1 e a 4% para a amostra PE2, sendo estes valores atingidos com  $N=12$  e  $N=16$ , respectivamente. Por outro lado, os resultados apresentados na Figura 4.1 mostram que a regra trapezoidal de integração fornece uma convergência mais lenta de tal forma que um número de pontos de quadratura maior do que o máximo utilizado neste trabalho ( $N=55$ ) seria necessário para atingir valores limites de  $\%E\overline{M}_n$  obtidos com a quadratura de Gauss-Hermite. Já as Figuras. 4.2-4.3 mostram o comportamento da quadratura de Gauss-Hermite e da regra trapezoidal em termos dos valores resultantes de  $\%E\overline{M}_w$  e  $RMSE$ . Observa-se para estas variáveis basicamente o mesmo comportamento descrito para  $\%E\overline{M}_n$ , exceto pelos valores limites de  $\%E\overline{M}_w$  obtidos com a quadratura de Gauss-Hermite (4% para PE1 e 15% para PE2), que foram mais elevados do que os correspondes ao parâmetro  $\%E\overline{M}_n$ . Entretanto, em ambos os casos os valores encontrados são da mesma ordem de magnitude dos resultados obtidos por LÉONARDI *et al.* (2002) ( $\%E\overline{M}_n=2,46$  e  $\%E\overline{M}_n=6,45$ ), que investigou o problema inverso para outro PEAD de índice de polidispersão igual a 4,6. Além disso, LÉONARDI (1999) obteve  $\%E\overline{M}_n=14,36$  e  $\%E\overline{M}_w=19,59$  para uma amostra de PEAD de polidispersão igual a 6,42 ao aplicar a função GEX e o modelo DRMD (*Double Reptation with Molecular Dynamics*).

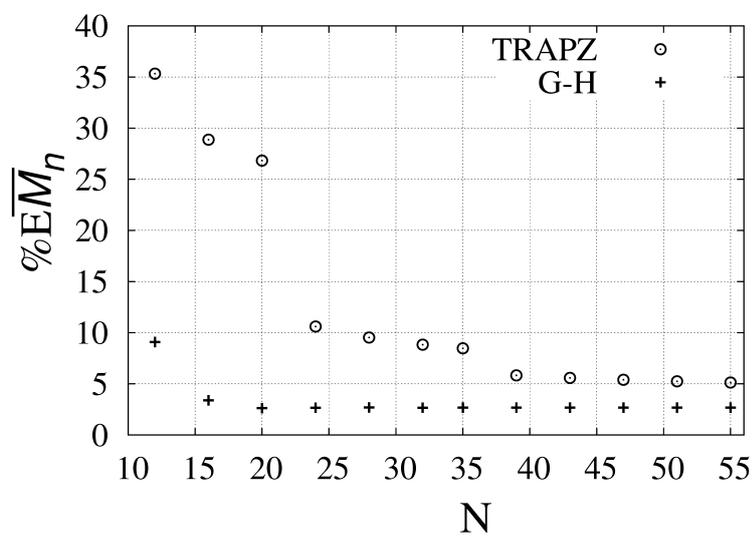
A convergência lenta da regra trapezoidal em relação à quadratura de Gauss-Hermite em termos dos parâmetros  $\%EM_n$ ,  $\%EM_w$  e  $RMSE$  pode ser explicada diretamente com base na variação intrínseca apresentada por cada um dos métodos em relação ao ganho em termos de precisão, resultante do aumento do número de pontos de integração. Assim como pode ser verificado na Figura 4.4, os valores de  $EI_{G-H,i}$  decrescem rapidamente para valores próximos de zero com aumento de número de pontos de massa molar, enquanto que para  $EI_{TRAPZ,i}$  a redução com o número de pontos é menor, principalmente após cerca de 20 pontos, o que limita a precisão que pode ser obtida.

Com base na discussão anterior dos resultados apresentados nas Figuras 4.1-4.4, os resultados obtidos pela regra trapezoidal com  $N=55$ , para ambas as amostras PE1 e PE2, e da quadratura de Gauss-Hermite com  $N=12$  para a amostra PE1 e  $N=16$  para a amostra PE2, foram tomados como referência na análise subsequente, onde são comparados os valores experimentais e preditos da DMM. Os valores  $N=12$  (PE1) e  $N=16$  (PE2) correspondem ao número mínimo de pontos de quadratura requeridos pela quadratura de Gauss-Hermite para proporcionar a precisão satisfatória comparada à  $N=55$ . É importante observar que os resultados indicam uma tendência de aumento do número de pontos de quadratura necessária para representar a DMM, quando o índice de polidispersão das amostras aumenta. No caso da regra trapezoidal, o valor  $N=55$  foi tomado como um compromisso entre a precisão e esforço computacional com base no fato de que um número muito maior de pontos de integração é necessário para obter a mesma precisão fornecida pela quadratura de Gauss-Hermite.

A Tabela 4.1 apresenta os valores dos parâmetros da função GEX e seus desvios-padrão, as massas molares médias e os parâmetros  $\%EM_n$ ,  $\%EM_w$  e  $RMSE$ , obtidos pela regra trapezoidal ( $N=55$ ) e pela quadratura de Gauss-Hermite ( $N=12$  para PE1 e  $N=16$  para PE2).

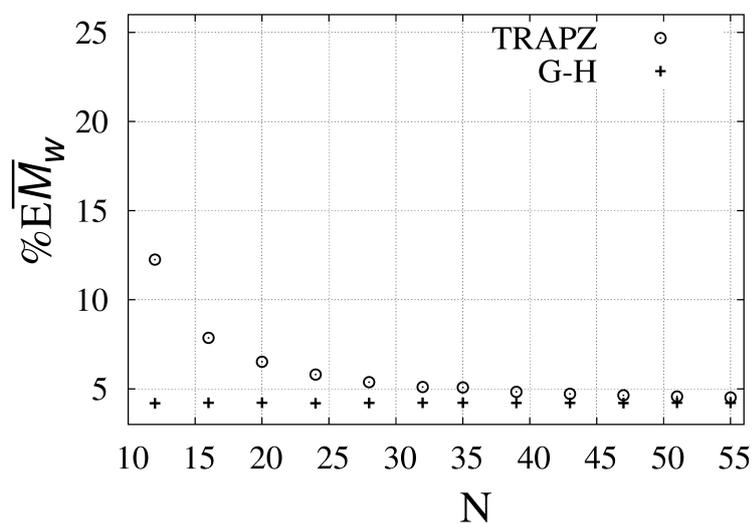


(a)

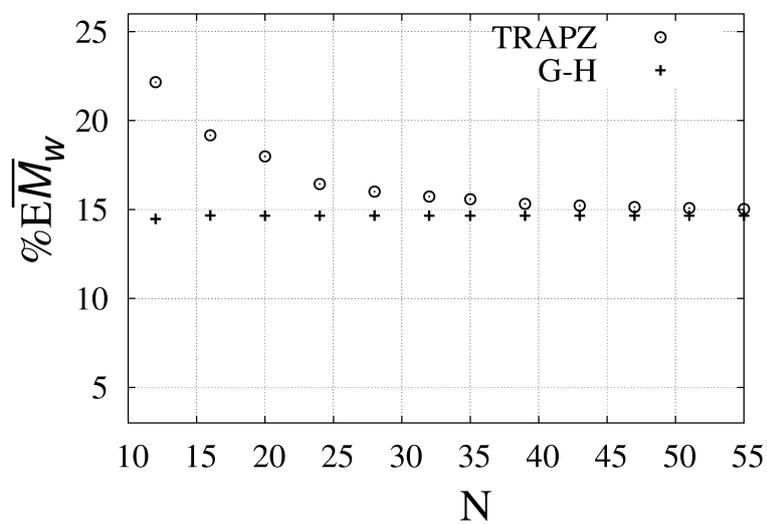


(b)

Figura 4.1:  $\%EM_n$  versus número de pontos de massa molar para as amostras PE1 (a) e PE2 (b) usando a regra dos trapezoidal e a quadratura de Gauss-Hermite.

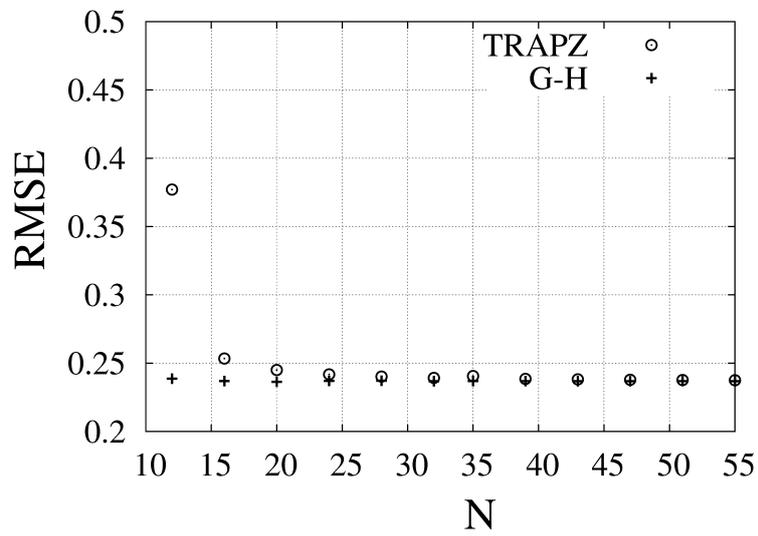


(a)

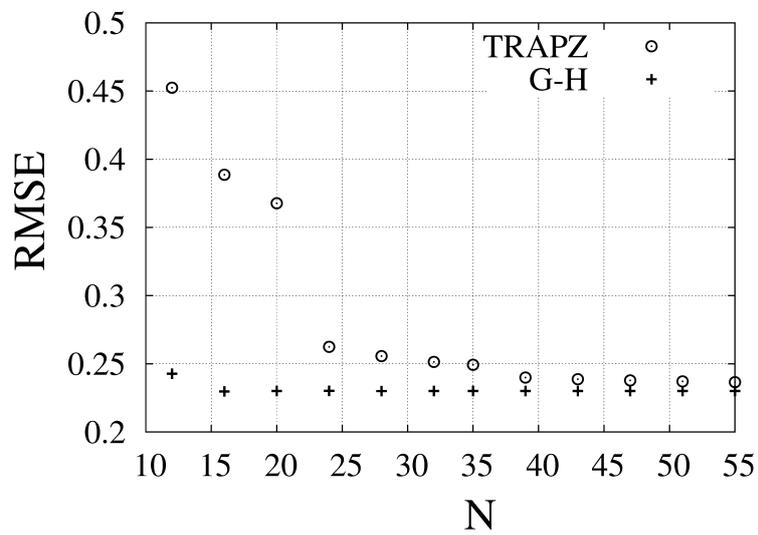


(b)

Figura 4.2:  $\%EM_w$  versus número de pontos de massa molar para as amostras PE1 (a) e PE2 (b) usando a regra dos trapezoidal e a quadratura de Gauss-Hermite.

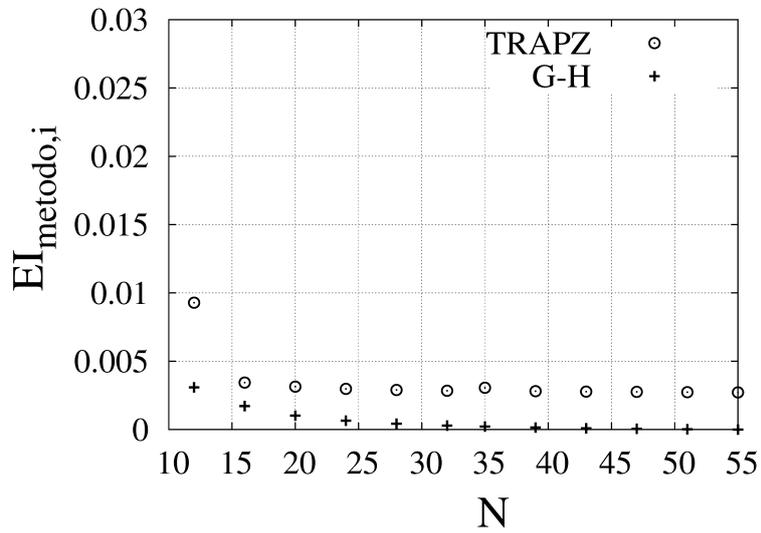


(a)

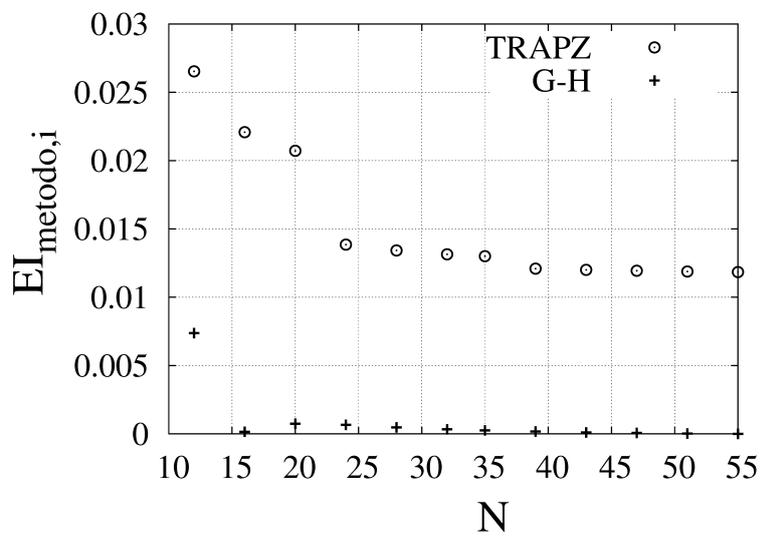


(b)

Figura 4.3: *RMSE* versus número de pontos de massa molar para as amostras PE1 (a) e PE2 (b) usando a regra dos trapezoidal e a quadratura de Gauss-Hermite.



(a)



(b)

Figura 4.4:  $EI_{TRAPZ,i}$  e  $EI_{G-H,i}$  versus número de pontos de massa molar para as amostras PE1 (a) e PE2 (b) usando a regra dos trapezoidal e a quadratura de Gauss-Hermite.

Tabela 4.1: Soluções aproximadas do problema inverso de determinação da DMM para as amostras PE1 e PE2.

PE1	55 pontos -TRAPZ	$k = 4,144$ $m = 0,1704$ $\zeta = 4,9081$ $M_{ref} = 8,8124 \times 10^{-5}$	$\sigma_k = 0,10945$ $\sigma_m = 0,0031738$ $\sigma_\zeta = 0,37222$ $RMSE = 0,2375$	$\bar{M}_n = 20796$ $\%E\bar{M}_n = 0,97$ $\bar{M}_w = 66837$ $\%E\bar{M}_w = 4,52$ $\bar{M}_w/\bar{M}_n = 3,2$
	12 pontos - G-H	$k = 4,16303$ $m = 0,17056$ $\zeta = 4,9067$ $M_{ref} = 8,9115 \times 10^{-5}$	$\sigma_k = 0,09302$ $\sigma_m = 0,002714$ $\sigma_\zeta = 0,31615$ $RMSE = 0,2386$	$\bar{M}_n = 20979$ $\%E\bar{M}_n = 0,10$ $\bar{M}_w = 67062$ $\%E\bar{M}_w = 4,20$ $\bar{M}_w/\bar{M}_n = 3,2$
PE2	55 pontos -TRAPZ	$k = 2,7864$ $m = 0,1674$ $\zeta = 3,8857$ $M_{ref} = 3,0181 \times 10^{-4}$	$\sigma_k = 0,02467$ $\sigma_m = 0,0009381$ $\sigma_\zeta = 0,08626$ $RMSE = 0,2365$	$\bar{M}_n = 13282$ $\%E\bar{M}_n = 5,13$ $\bar{M}_w = 67976$ $\%E\bar{M}_w = 15,03$ $\bar{M}_w/\bar{M}_n = 5,1$
	16 pontos - G-H	$k = 2,9597$ $m = 0,16101$ $\zeta = 4,5207$ $M_{ref} = 8,5279 \times 10^{-5}$	$\sigma_k = 0,02936$ $\sigma_m = 0,001035$ $\sigma_\zeta = 0,1130$ $RMSE = 0,2298$	$\bar{M}_n = 13525$ $\%E\bar{M}_n = 3,39$ $\bar{M}_w = 68269$ $\%E\bar{M}_w = 14,66$ $\bar{M}_w/\bar{M}_n = 5,4$

Em relação ao parâmetro  $M_{ref}$ , GLOOR (1983) afirma que seu valor é sempre positivo e relacionado com a massa molar. No entanto, os resultados obtidos neste trabalho indicam que esse parâmetro se comporta exatamente como um fator de ajuste e não apresenta significado físico, o que está de acordo com os resultados obtidos por COCCHINI e NOBILE (2003), que reportou valores entre  $5,28 \times 10^{-10}$  e  $1,97 \times 10^4$  para o parâmetro  $M_{ref}$  na aproximação do problema inverso para amostras de polipropileno, poliacetal e misturas de poliestirenos de diferentes massas molares. Isto pode ser explicado se forem avaliadas as funções gama nas Eqs. 2.66-2.68, que podem assumir valores altos e/ou baixos, o que permite que  $M_{ref}$  assumam ordens de grandezas diferentes da ordem de grandeza da massa molar. Além disso, a correlação observada entre os parâmetros  $m$  e  $M_{ref}$  é dada pela Eq. 3.13.

As curvas de DMM obtidas aplicando os parâmetros da função GEX reportados na Tabela 4.1 na Eq. 2.65 são comparadas com os dados experimentais de GPC nas Figuras 4.5 e 4.7. No entanto, este não é o melhor critério para avaliar a qualidade dos resultados, uma vez que o desejável é obter-se um método que seja capaz de determinar com confiabilidade a DMM sem o conhecimento prévio da distribuição de massa molar para comparação dos resultados. Neste contexto, uma melhor avaliação dos modelos moleculares e metodologias utilizadas ainda é necessária para avaliar a influência dos principais parâmetros envolvidos neste tipo de problema. Como pode ser verificado nas Figuras 4.6 e 4.8, os parâmetros estimados não reproduzem perfeitamente os módulos dinâmicos (obtidos a partir das Eqs. 3.2 e 3.3). No entanto, apesar da deficiência de modelo em reproduzir com precisão os dados de  $G'$  na região

de baixa frequência, a precisão obtida é ainda suficiente para se obter uma boa previsão da DMM.

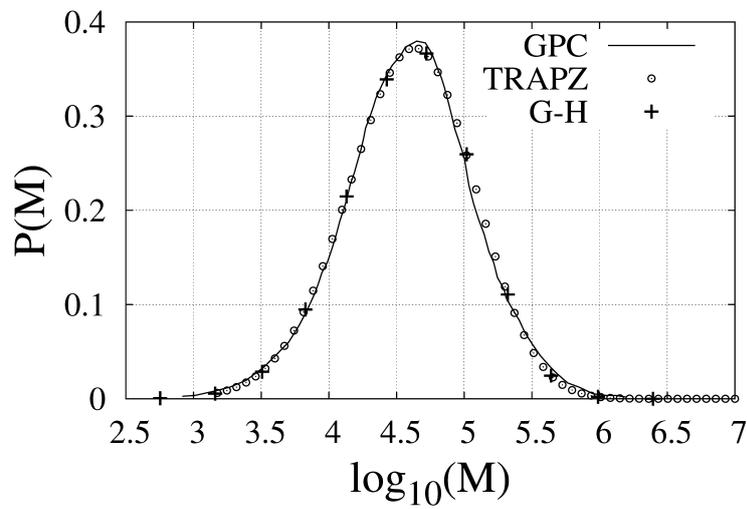


Figura 4.5: DMM da amostra PE1 obtida por GPC e estimada pelas relações de *Schawrzl* (55 pontos com a regra trapezoidal e 12 pontos com a quadratura de Gauss-Hermite).

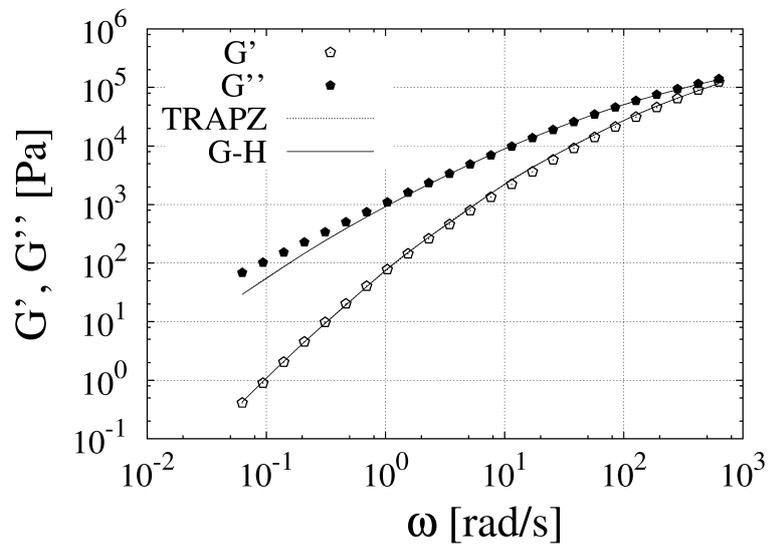


Figura 4.6: Módulos dinâmicos experimentais e preditos para a amostra PE1.

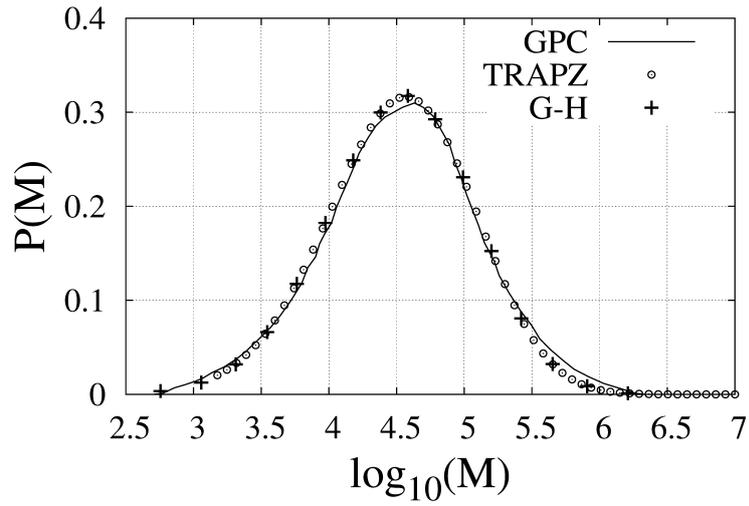


Figura 4.7: DMM da amostra PE2 obtida por GPC e estimada pelas relações de *Schawrzl* (55 pontos com a regra trapezoidal e 16 pontos com a quadratura de Gauss-Hermite).

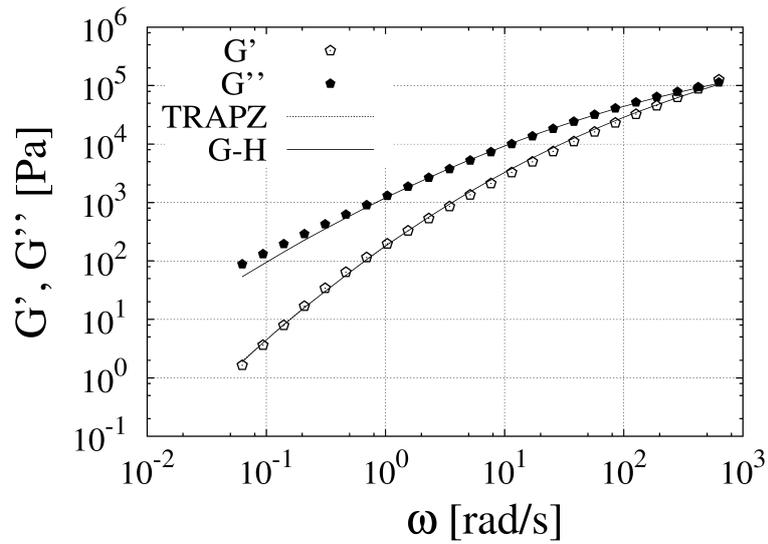


Figura 4.8: Módulos dinâmicos experimentais e preditos para a amostra PE2.

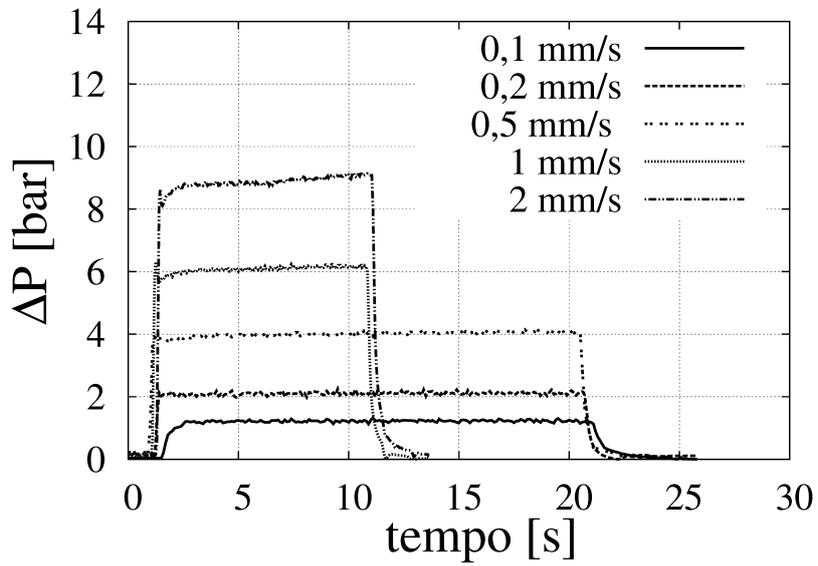
## 4.2 Experimentos no reômetro multipasse

A primeira parte dos experimentos no MPR consistiu em analisar a possibilidade de obter medidas em estado estacionário para as duas amostras testadas. A Figura 4.9 apresenta a evolução temporal da queda de pressão nas diferentes velocidades de pistão nos experimentos realizados com as amostras GPPS1 e GPPS2. Observa-se que para as duas amostras o estado estacionário foi alcançado em menos de 5 s, possibilitando a obtenção de um número grande de pontos em estado estacionário mesmo para as velocidades mais altas. Comportamento similar foi observado com relação aos padrões de franjas, nos quais se observou uma duração de aproximadamente 2 s para a etapa transiente, como se exemplifica com a evolução temporal do padrão de franjas para a amostra GPPS1 no caso em que a velocidade dos pistões era 1 mm/s (Figura 4.10). Tanto para as outras condições testadas com a amostra GPPS1 como nos testes com a amostra GPPS2, as durações das etapas transientes foram da mesma ordem de magnitude. Portanto, nas velocidades testadas foi possível atingir o estado estacionário em todos os testes. No entanto, como o tempo total de teste está limitado pelo percurso máximo do pistão e, sendo assim, diminui com o aumento da velocidade de teste, a obtenção de dados em estado estacionário no MPR para as duas amostras em estudo deixaria de ser viável para velocidades mais elevadas.

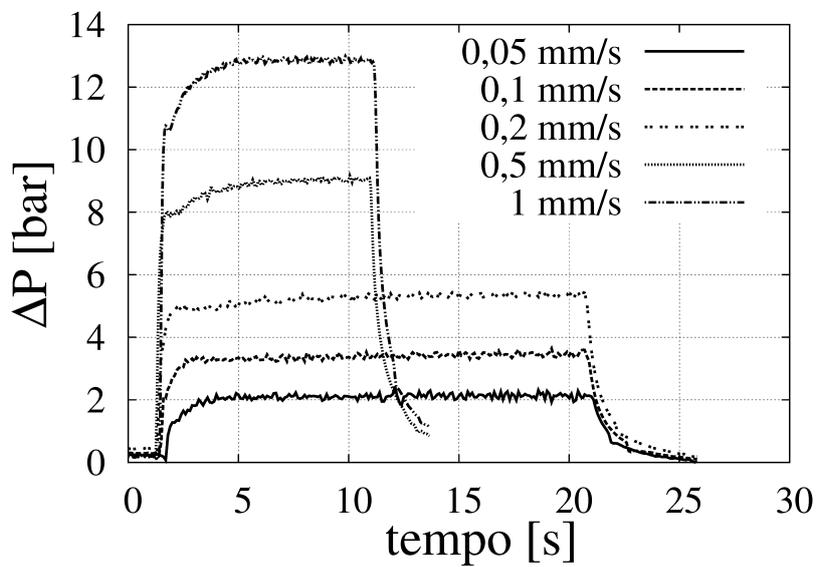
Nas Figuras 4.11 e 4.12 são mostradas imagens das amostras GPPS1 e GPPS2 após atingido o estado estacionário em cada condição de experimento.

Em todas as condições experimentais observam-se algumas características comuns às duas amostras. Como esperado, a queda de pressão total através da fenda e o número observado de franjas aumentaram com o aumento da velocidade dos pistões. As áreas escuras nos lados das inserções da fenda (Figuras 4.11 e 4.12) são zonas de baixa tensão, ou seja, zonas de baixo fluxo de material. Já as áreas escuras nas paredes da fenda são as zonas de maior tensão. Na região da fenda é possível observar que as franjas possuem a tendência de serem perpendiculares à direção do escoamento (a direção do escoamento através da fenda é de baixo para cima da página), definida na Figura 2.8 como direção  $x$ , o que caracteriza a região com predominância elongacional.

Ao observarem-se as Figs. 4.11 e 4.12, percebe-se uma dependência não linear do comportamento do padrão das franjas com o aumento da velocidade dos pistões. A amostra de menor massa molar (GPPS1) apresenta certo grau de simetria entre a entrada e a saída da fenda na menor velocidade testada (Figura 4.11(a)). Com o aumento da velocidade, tal simetria vai gradualmente se alterando e as bandas isocromáticas dentro da fenda vão se deslocando a jusante, como pode ser verificado na Figura 4.11(d). Já o comportamento da amostra com maior massa molar



(a)



(b)

Figura 4.9: Evolução temporal da queda de pressão durante os experimentos: (a) GPPS1 e (b) GPPS2.

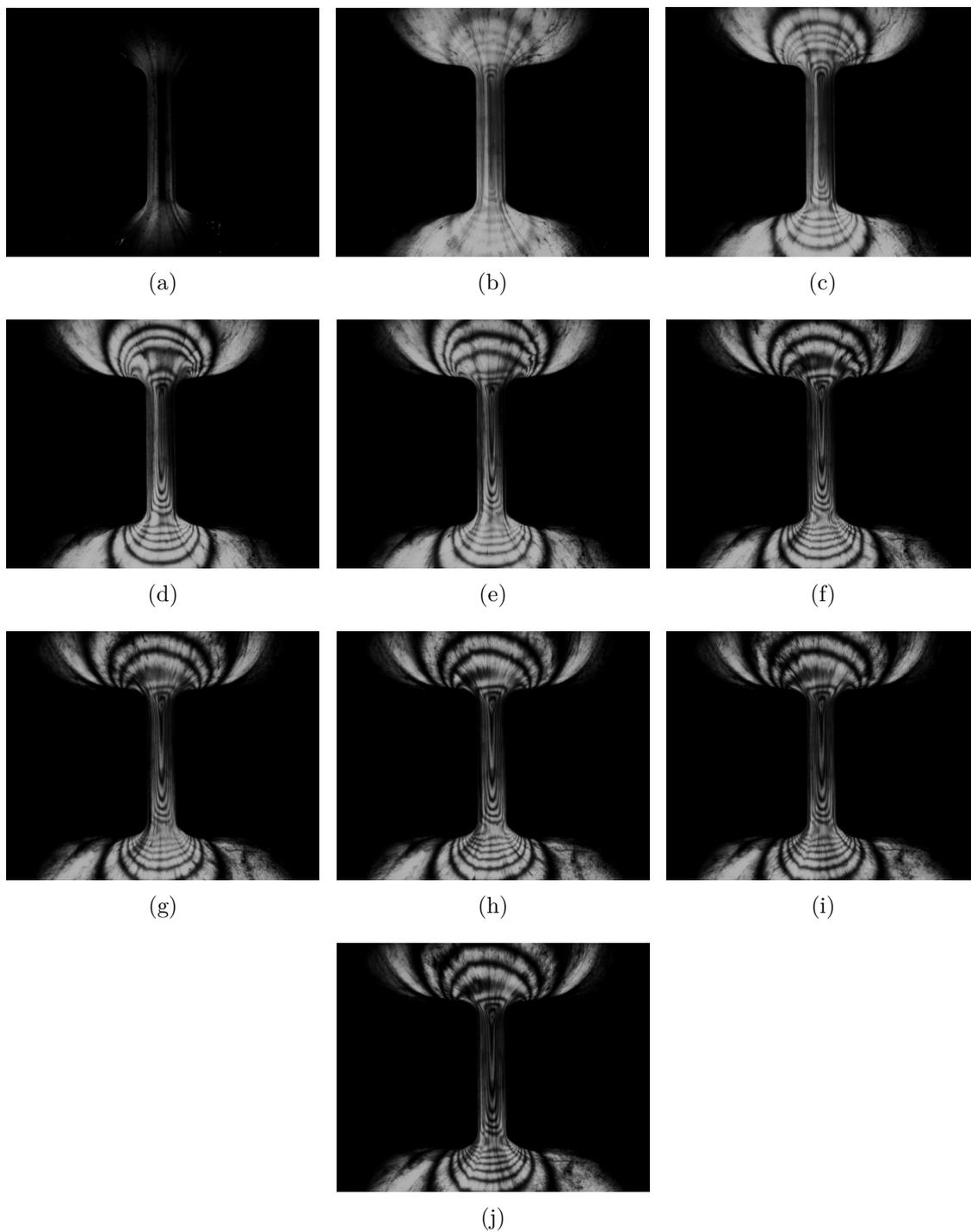


Figura 4.10: Evolução temporal das imagens de birrefringência da amostra GPPS1 em diferentes tempos para a velocidade dos pistões igual a 1 mm/s: (a) 0,97 s (b) 1,04 s (c) 1,11 s (d) 1,27 s (e) 2,24 s (f) 3,04 s (g) 4,77 s (h) 5,15 s (i) 6,04 s e (j) 6,42 s

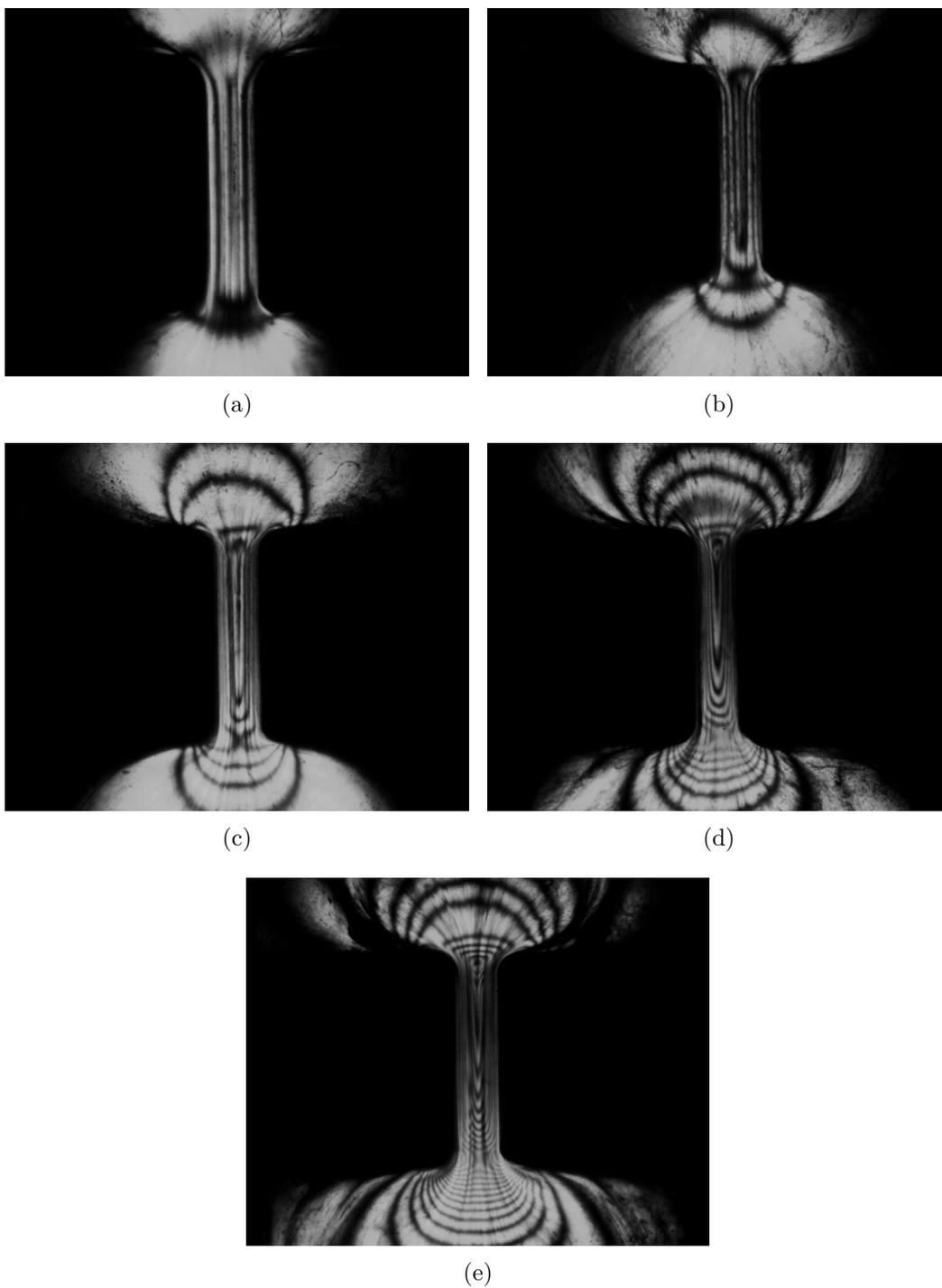


Figura 4.11: Imagens de birrefringência induzida do GPPS1 a 176°C. Velocidade dos pistões: (a) 0,1 mm/s (b) 0,2 mm/s (c) 0,5 mm/s, (d) 1 mm/s (e) 2 mm/s.

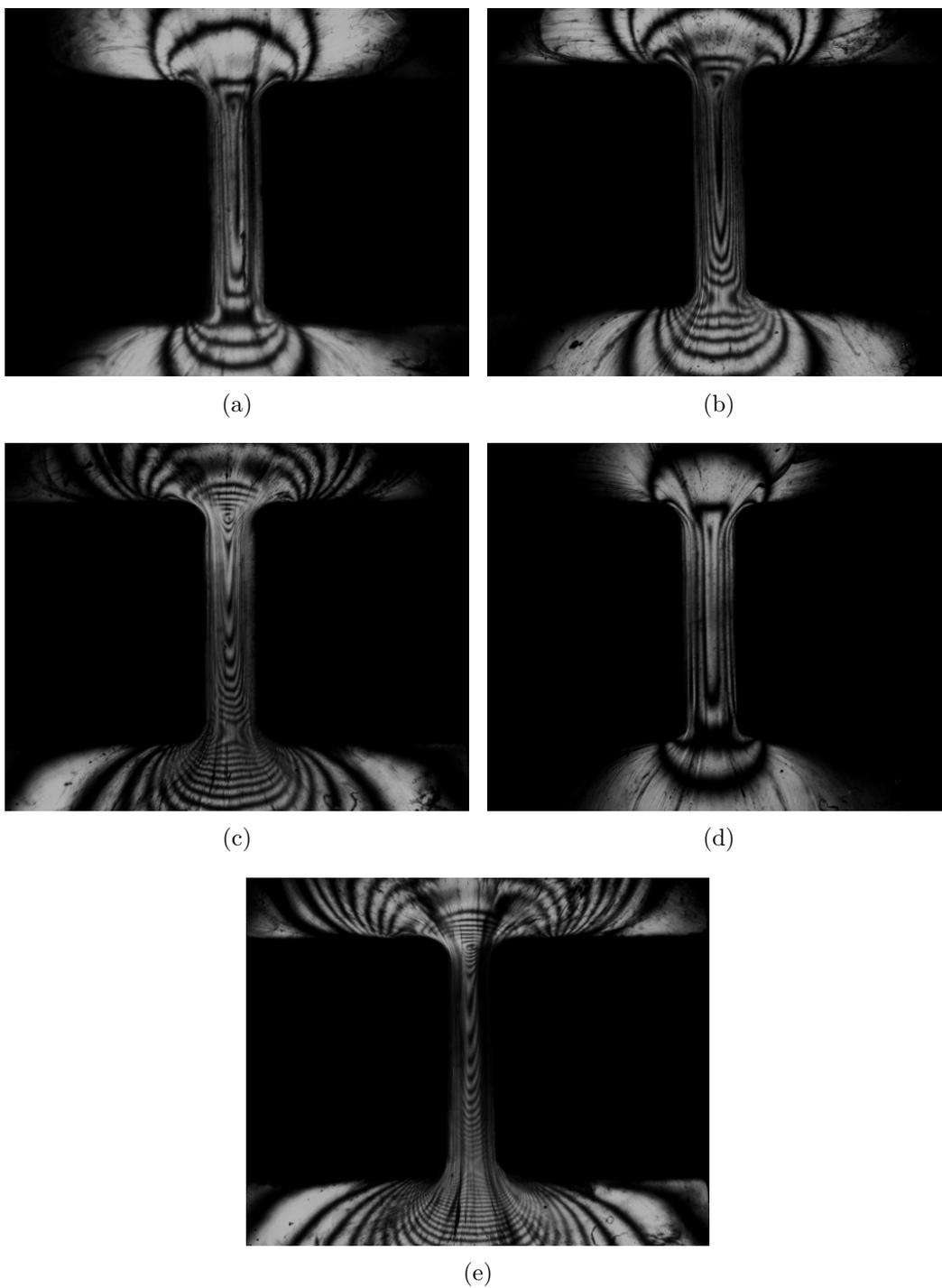
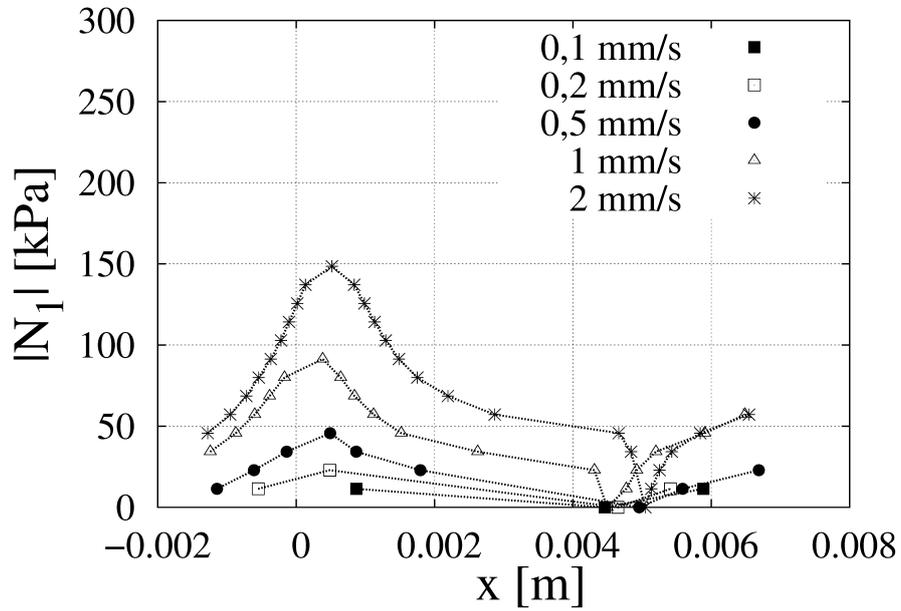


Figura 4.12: Imagens de birrefringência induzida do GPPS2 a 178°C. Velocidade dos pistões: (a) 0,05 mm/s (b) 0,1 mm/s (c) 0,2 mm/s, (d) 0,5 mm/s (e) 1 mm/s.

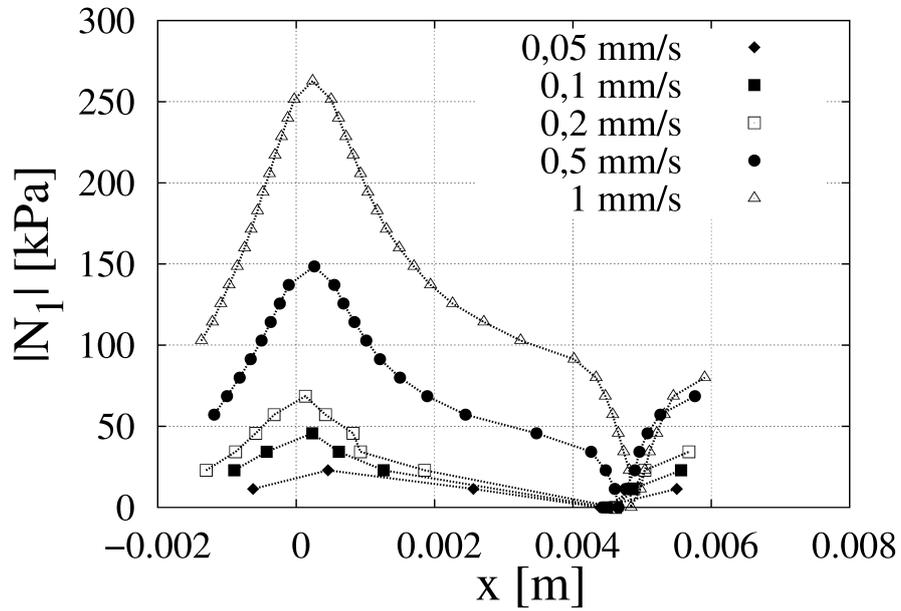
(Figura 4.12) apresenta assimetria em todas as velocidades dos pistões testadas, o que caracteriza maior complexidade do escoamento (maior efeito elástico). Além disso, conforme esperado, a quantidade de franjas observadas na Figura 4.12 é maior do que a observada na Figura 4.11, pois a amostra de maior massa molar (GPPS2) apresenta mais birrefringência e maior tensão.

Conforme mencionado na seção anterior, o campo de tensão do escoamento pode ser quantificado através da contagem das franjas. Assim, através da contagem das franjas e utilizando-se a Eq. 2.97 é possível obter a informação da primeira diferença de tensões normais (Figura 4.13) em função da distância axial da entrada da fenda (note que na Figura 2.8 é mostrada a posição  $x = 0$ ). Para todas as diferentes velocidades testadas, logo na região de entrada da fenda predomina a resposta não linear do material, uma vez que  $N_1$  aumenta rapidamente nesta região (note que o ponto de máximo corresponde ao ponto sela observado nas imagens Figs. 4.11 e 4.12). A relaxação das tensões ocorre ao longo da fenda e  $N_1$  diminui ao longo da linha central. A região escura na saída da fenda (círculo preto observado nas imagens das Figs. 4.11 e 4.12 representa a região onde tem-se a troca da direção principal do escoamento, ou seja se a direção do escoamento na fenda é em  $x$ , ao sair da fenda o fluido escoar preferencialmente na direção  $y$  e a tensão normal nesta direção contribui significativamente para o campo de tensão de forma que  $\tau_{yy}$  torna-se maior que  $\tau_{xx}$ . O ponto onde  $\tau_{yy}$  e  $\tau_{xx}$  são iguais é justamente na região do ponto escuro na saída da fenda e pode ser observado na Figura 4.13 onde  $N_1$  é igual a zero.

É importante ressaltar que os resultados obtidos por medida de birrefringência induzida no reômetro multipasse, além de permitirem diferenciar adequadamente as duas amostras de GPPS analisadas, fornecem um conjunto de dados que tem um potencial muito grande para aplicação no teste de adequação de modelos constitutivos e de códigos computacionais para simulação de escoamentos de fluidos viscoelásticos. Esta afirmação se baseia nos seguintes aspectos observados nos resultados apresentados: i) a técnica permite obter simultaneamente informações sobre gradiente de pressões, perfis de diferença de tensões normais e distribuição completa de tensões em uma região bidimensional; sob condições controladas; ii) os diferentes efeitos medidos variam significativamente dentro da janela de condições de operação possíveis, aumentando o espectro e a utilidade dos dados obtidos; iii) permite obter dados tanto em regime transiente quanto estacionário. Além disso, o emprego de diferentes esquemas de modulação no módulo óptico pode fornecer informações sobre escalas de tempo menores que a maioria dos ensaios mecânicos, o que pode permitir a análise de respostas transientes.



(a)



(b)

Figura 4.13:  $N_1$  em função da distância da linha central: (a) GPPS1 e (b) GPPS2.

### 4.3 Experimentos de reometria rotacional, capilar e elongacional

Conforme mencionado na Seção 3.4, foram realizados experimentos em técnicas mais comuns, com base na aplicação mecânica de uma tensão ou taxa de cisalhamento. As amostras GPPS1 e GPPS2 foram analisadas utilizando-se um reômetro rotacional AR-G2 da TA-Instruments, um reômetro capilar de alta pressão RG20-Göttfert e uma extrusora dupla rosca Haake. Foram realizados experimentos em diferentes temperaturas, mas nesta seção somente são apresentados os resultados nas mesmas temperaturas em que as amostras GPPS1 e GPPS2 também foram testadas no MPR4. Caso haja interesse do leitor, os resultados em outras temperaturas são apresentados no Anexo B.

Na Figura 4.14 são apresentadas as propriedades reológicas  $G'(\omega)$  e  $G''(\omega)$  das amostras GPPS1 e GPPS2. É possível observar que o comportamento dos módulos dinâmicos de uma amostra é bastante diferente do comportamento dos módulos da outra amostra. Esta diferença no comportamento ocorre devido ao fato das amostras possuírem diferentes massas molares e provavelmente diferentes distribuições da massa molar. Se considerarmos a amostra GPPS2, é possível perceber que o ponto onde  $G'(\omega)$  e  $G''(\omega)$  são iguais é localizado mais abaixo e deslocado para a esquerda em relação ao ponto experimental da amostra GPPS1 onde  $G'(\omega)$  é aproximadamente igual a  $G''(\omega)$ . Ao considerarem-se duas amostras com diferentes distribuições de massa molar, o ponto de interseção (onde  $G'(\omega)=G''(\omega)$ ) da amostra que possuir DMM mais larga ocorre em valores mais baixos de  $G'(\omega)$  ou  $G''(\omega)$  (BRETAS e D'ÁVILA, 2005). Ainda, segundo BRETAS e D'ÁVILA (2005), para uma mesma distribuição de massa molar, o ponto em que  $G'(\omega)=G''(\omega)$  se desloca para a esquerda com o aumento da massa molar. Conforme mostrado na Tabela 3.1 a amostra GPPS2 apresenta massa molar média em massa maior que amostra GPPS1 e os resultados experimentais de  $G'(\omega)$  e  $G''(\omega)$  indicam que GPPS2 também apresenta o índice de polidispersão superior ao da amostra GPPS1, ou seja, a DMM deve ser mais larga.

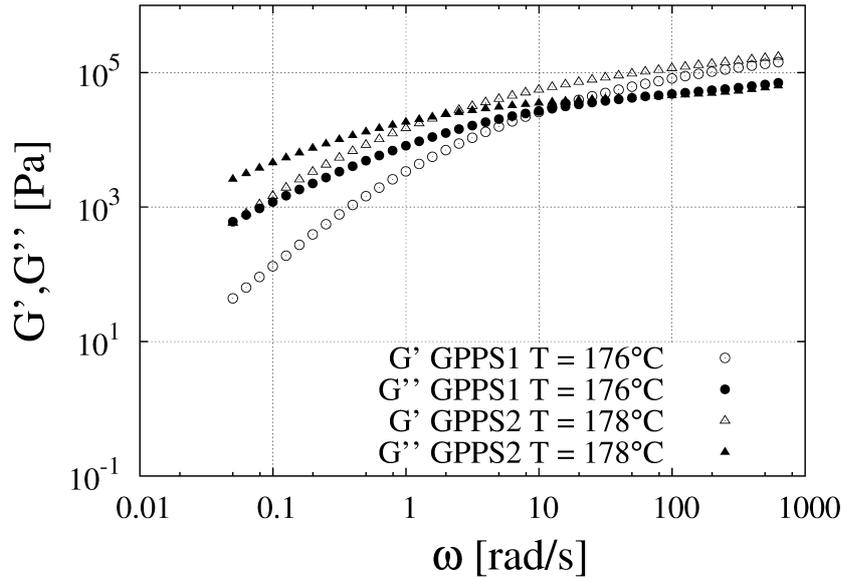
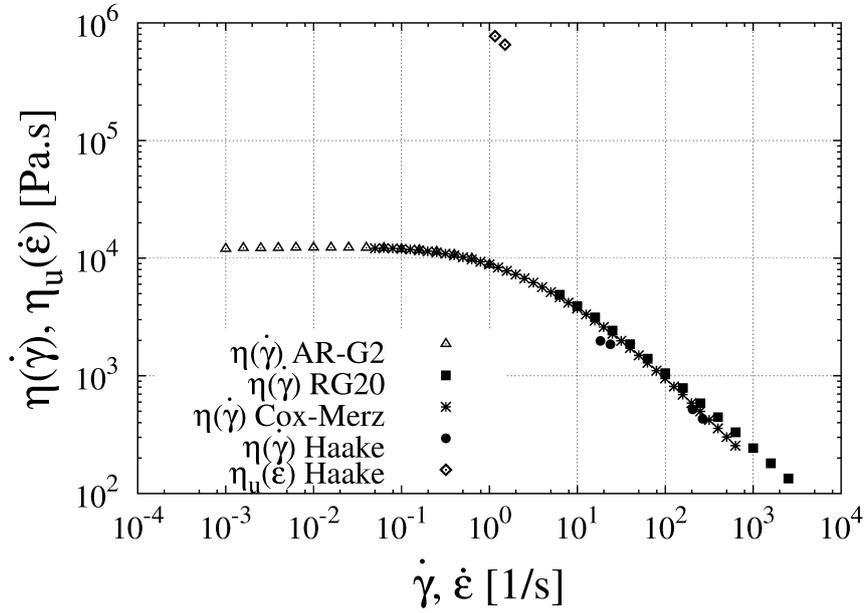


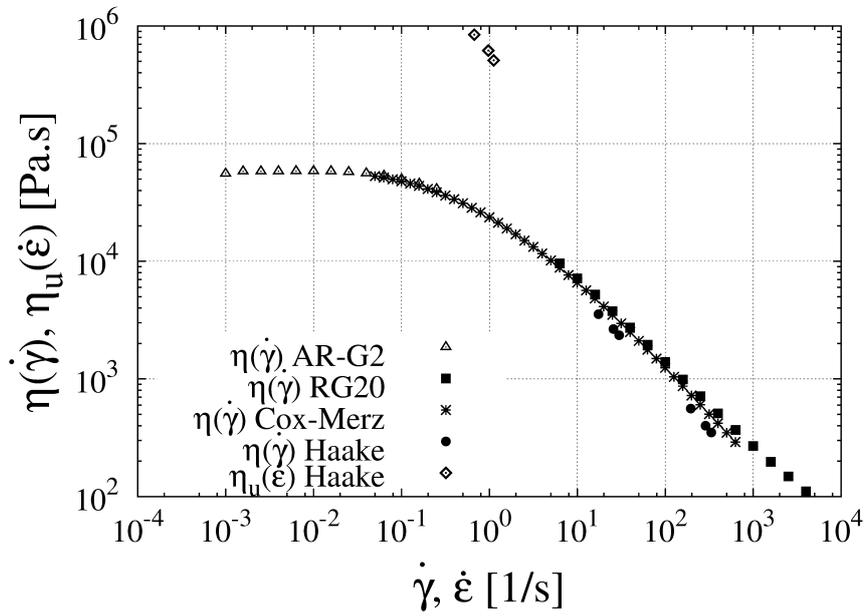
Figura 4.14: Curvas de  $G'$  e  $G''$  das amostras GPPS1 e GPPS2.

A Figura 4.15 apresenta curvas completas de  $\eta(\dot{\gamma})$ , medidas a baixas e altas de cisalhamento. São mostrados os resultados experimentais obtidos nos reômetros AR-G2 e RG20 e também os resultados obtidos através da regra empírica de Cox-Merz (COX e MERZ, 1958) mencionada na Seção 2.2. É possível observar uma boa concordância entre todas as medidas, o que indica que a regra de Cox-Merz representa adequadamente os dados obtidos para as amostras GPPS1 e GPPS2. Além disso, como esperado, a amostra de maior massa molar média em massa (GPPS2) apresenta o valor de viscosidade à taxa de deformação nula superior ao valor da amostra de massa molar menor (GPPS1).

Ainda na Figura 4.15 são mostrados os resultados obtidos na matriz plana acoplada à extrusora dupla rosca Haake. Neste trabalho não foi possível a obtenção de muitos pontos experimentais, especialmente devido ao pouco tempo disponível para a utilização do equipamento na USP. Para as duas amostras (GPPS1 e GPPS2), os valores de  $\eta(\dot{\gamma})$  são próximos aos valores determinados pelas outras técnicas e, desta forma, pode-se considerar que os valores de  $\eta_u(\dot{\epsilon})$  equivalentes podem ser tomados como uma medida aproximada da viscosidade elongacional nas correspondentes taxas de elongação.



(a)



(b)

Figura 4.15: Curvas de  $\eta(\dot{\gamma})$  e  $\eta_u(\dot{\epsilon})$  das amostras (a) GPPS1 ( $T= 176^\circ\text{C}$ ) e (b) GPPS2 ( $T= 178^\circ\text{C}$ ).

## 4.4 Determinação numérica das funções materiais de fluidos viscoelásticos

Na Figura 4.16 é apresentado um breve estudo paramétrico do modelo de Giesekus, onde o domínio para descrever a mobilidade anisotrópica das cadeias moleculares é  $\alpha \in (0,1]$ . Ao observar-se a Figura 4.16 é possível verificar que o modelo

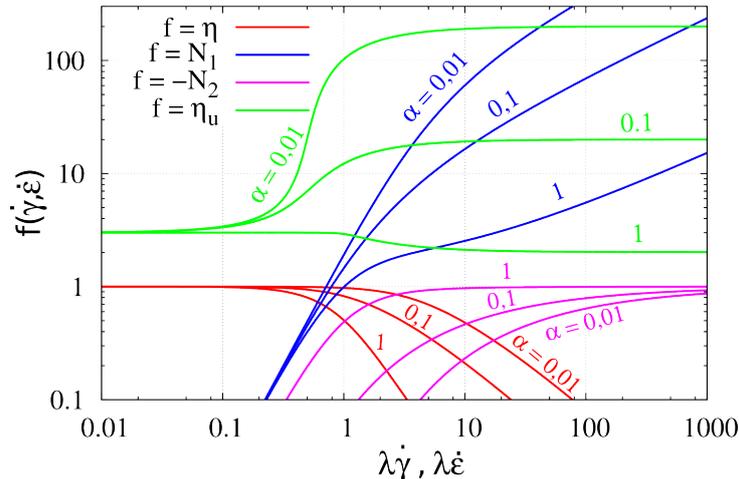


Figura 4.16: Funções materiais calculadas pelo método Gauss Newton para o modelo de Giesekus com  $\eta_p=1$  Pa.s e  $\lambda=1$ .

de Giesekus, que possui apenas três parâmetros constitutivos  $\{\eta_p, \lambda, \alpha\}$  para cada modo de relaxação, é capaz de representar o comportamento não-linear viscoelástico. Entretanto, uma característica observada é que a viscosidade alongacional atinge um platô com o aumento da taxa de alongação. Este comportamento não é adequado para representar a resposta de poliolefinas e poliestireno sujeitos a altas taxas de alongação, uma vez que, segundo BRETAS e D'ÁVILA (2005), medidas experimentais destas materias mostram que essa viscosidade aumenta até um valor máximo e depois diminui.

O domínio para descrever a mobilidade anisotrópica das cadeias moleculares nos modelos PTT é  $\alpha \in (0,2]$ . Se o parâmetro  $\xi$  é considerado igual a zero, a segunda diferença de tensões normais  $N_2$  é igual a zero e segundo BIRD *et al.* (1987) geralmente é usado um valor próximo de 0,2 para o parâmetro  $\xi$ . A viscosidade alongacional uniaxial do LPTT apresenta um comportamento semelhante à do modelo de Giesekus (Figura 4.17). Já a característica de enrijecimento até uma taxa de alongação e amolecimento com subsequente aumento da taxa (aumento da viscosidade alongacional até um máximo e depois diminuição) é obtida com o modelo EPTT (Figura 4.18).

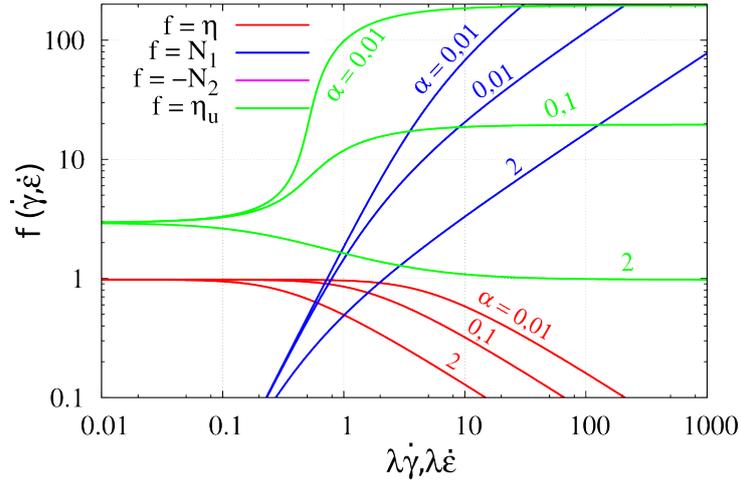


Figura 4.17: Funções materiais calculadas pelo método Gauss-Newton para o modelo de LPTT com  $\eta_P=1$  Pa.s,  $\lambda=1$  s e  $\xi=0$ .

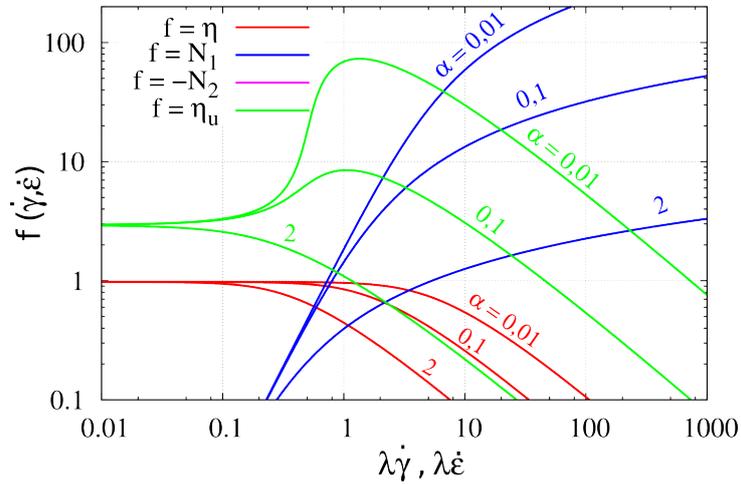


Figura 4.18: Funções materiais calculadas pelo método Gauss-Newton para o modelo de EPTT com  $\eta_P=1$  Pa.s,  $\lambda=1$  s e  $\xi=0$ .

Para avaliar a influência de como o parâmetro  $\xi$  relaciona a diferença de tensões normais, o parâmetro  $\alpha$  foi considerado igual a 0,1 (Figs. 4.19 e 4.20).

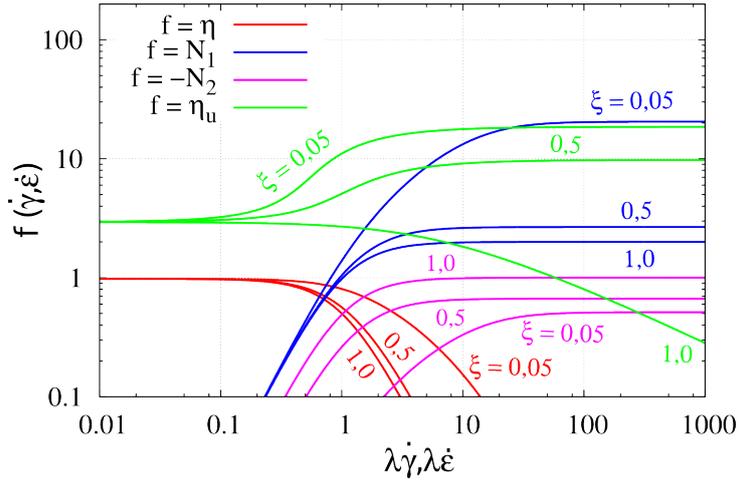


Figura 4.19: Funções materiais calculadas pelo método Gauss-Newton para o modelo de LPTT com  $\eta_P=1$  Pa.s,  $\lambda=1$  s e  $\alpha=0,1$ .

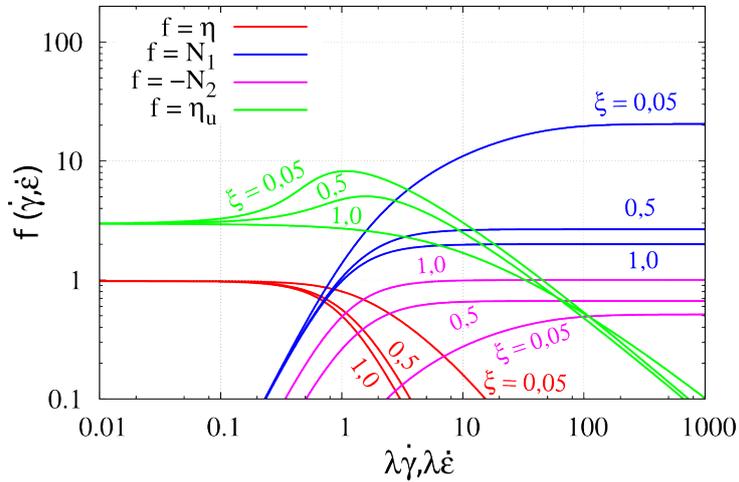


Figura 4.20: Funções materiais calculadas pelo método Gauss-Newton para o modelo de EPTT com  $\eta_P=1$  Pa.s,  $\lambda=1$  s e  $\alpha=0,1$ .

A Figura 4.21 mostra as funções materiais calculadas para o modelo de XPP com  $\eta_p=1$  Pa.s,  $\lambda=1$  s, e  $\lambda_{0\Lambda}=1$  s. É possível observar que o parâmetro  $\alpha$  influencia de tal forma o comportamento das funções que ao considerar-se  $\alpha=0,001$ , a segunda diferença de tensões normais possui valor igual a zero e, para  $\alpha=0,5$  forma um arco. Outros conjuntos de parâmetros apresentaram o mesmo comportamento.

A Figura 4.22 é referente ao modelo XPP e mostra a variação da viscosidade elongacional uniaxial em função dos parâmetros  $\lambda_{0\Lambda}$ ,  $\alpha$  e  $q$ . Na Figura 4.22(a) é mostrada a influência do parâmetro  $\lambda_{0\Lambda}$ , onde pode ser observado que o aumento do parâmetro implica no aumento da viscosidade elongacional. Também é possível observar que ocorre um deslocamento considerável da região Troutoniana da viscosidade com a variação deste parâmetro. A viscosidade elongacional tende a diminuir com o aumento do parâmetro  $\alpha$  (Figura 4.22(b)). No entanto, para o

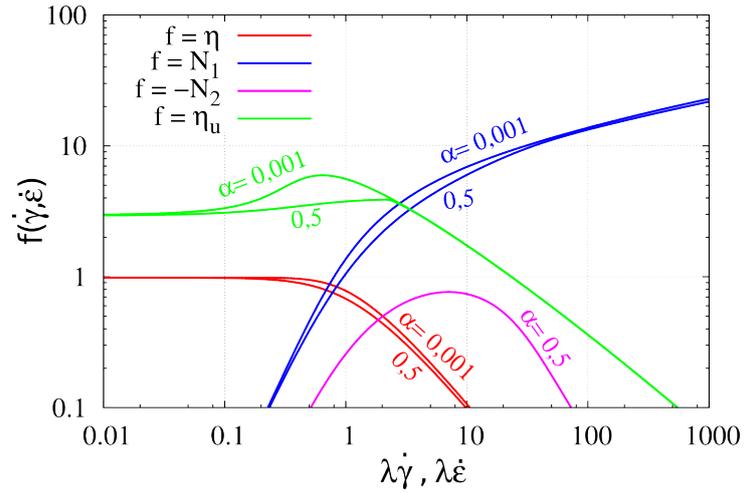
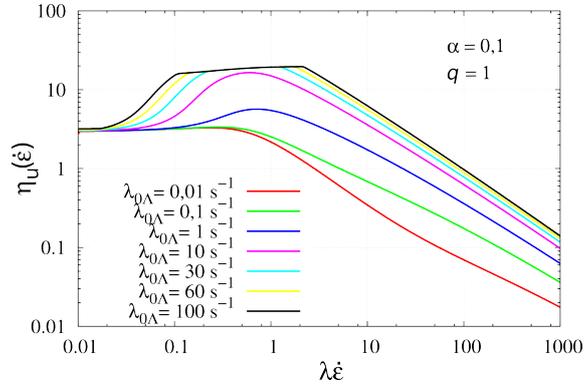
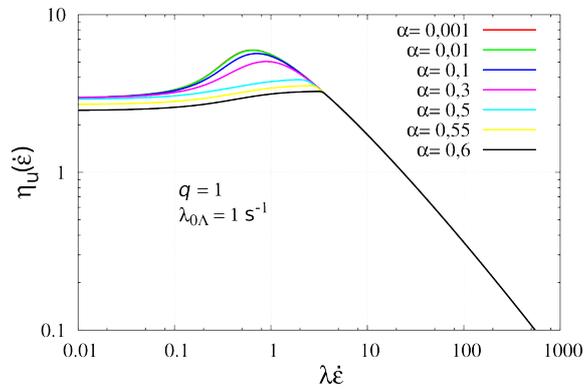


Figura 4.21: Funções materiais calculadas pelo método Gauss-Newton para o modelo de XPP com  $\eta_P=1$  Pa.s,  $\lambda=1$  s,  $\lambda_{0\Lambda}=1$  s e  $q=1$ .

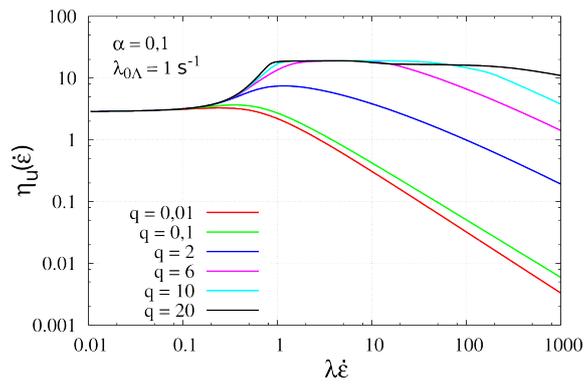
conjunto de parâmetros testados, ao considerarem-se valores de  $\alpha$  maiores do 0,5, a curva de viscosidade elongacional predita apresentou um formato diferente em relação às predições dos valores menores que 0,5. Já na Figura 4.22(c) pode ser verificado que o parâmetro  $q$  provoca alteração na viscosidade elongacional uniaxial de tal maneira que função aumenta com o aumento do parâmetro após a região Troutoniana.



(a)



(b)



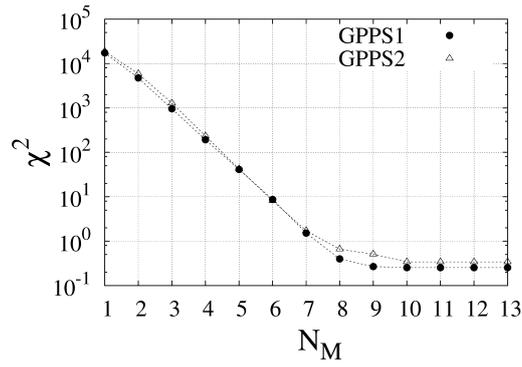
(c)

Figura 4.22: (a)  $\eta_u$  do modelo de XPP com  $\eta_P=1$  Pa.s,  $\lambda=1$  s,  $\alpha=0,1$  e  $q=1$  (b)  $\eta_u$  do modelo de XPP com  $\eta_P=1$  Pa.s,  $\lambda=1$  s,  $q=1$  e  $\lambda_{0\Lambda} = 1$  s (c)  $\eta_u$  do modelo de XPP com  $\eta_P=1$  Pa.s,  $\lambda=1$  s,  $\alpha=0,1$  e  $\lambda_{0\Lambda} = 1$  s.

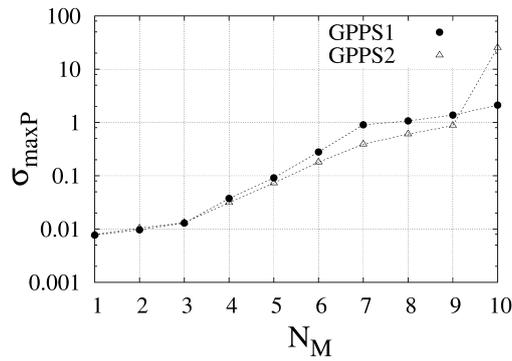
## 4.5 Estimação dos parâmetros lineares

A Figura 4.23 apresenta os critérios de avaliação mencionados na Seção 3.6.1 em função de  $N_M$  para determinar o número de modos de relaxação necessários para representar o comportamento viscoelástico das amostras GPPS1 e GPPS2. A Figura 4.23(a) mostra a variação dos valores da função objetivo (Eq. 3.48), a Figura 4.23(b) mostra o desvio padrão percentual máximo dos parâmetros estimados, a Figura 4.23(c) apresenta uma estimativa para o número de condicionamento do sistema indicado pela variável  $r_{condH}$ , enquanto a Figura 4.23(d) representa o coeficiente de correlação de Pearson calculado considerando a contribuição simultânea de  $G'$  e  $G''$ . É possível observar que a partir de 8 modos não se tem mais uma diminuição significativa dos valores de  $\chi^2$  e que além disso, valores de desvio padrão percentual superiores a 10% só são detectados quando tenta-se representar as amostras com um número de modos de Maxwell superior a 8. Paralelamente, como para um sistema mal condicionado a inversa da matriz nem sempre é verdadeira, quando a variável  $r_{condH}$  estiver abaixo da precisão da máquina ( $r_{condH} \leq 10^{-15}$ ), a análise estatística fica comprometida. Além disso, a partir de  $N_M=5$  na Figura 4.23(d) o coeficiente  $R_{G',G''}^2$  atinge um valor máximo o que permite concluir que já é possível obter um bom ajuste dos dados experimentais. Com base nestes resultados foi definido que  $N_M=7$  é suficiente para representar os dados experimentais com uma boa precisão.

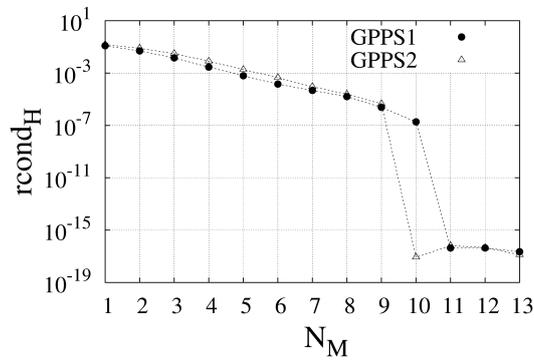
A Figura 4.24 apresenta a comparação entre os valores experimentais e preditos de  $G'(\omega)$  e  $G''(\omega)$  das amostras GPPS1 e GPPS2 e a Figura 4.25 mostra a viscosidade  $\eta_{P_k}$  ( $\eta_{P_k} = g_k \lambda_k$ ) associada a cada modo em função do tempo de relaxação de cada modo. É possível verificar que um bom ajuste dos dados de módulos dinâmicos é obtido com  $N_M=7$ . Também é possível observar que, para a amostra GPPS1, os modos que dominam a viscosidade não são os correspondentes aos maiores tempos de relaxação, mas sim aos tempos de relaxação intermediários dentro do intervalo de tempos de relaxação estudados.



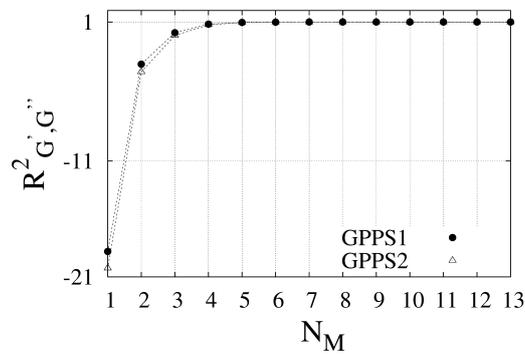
(a)



(b)

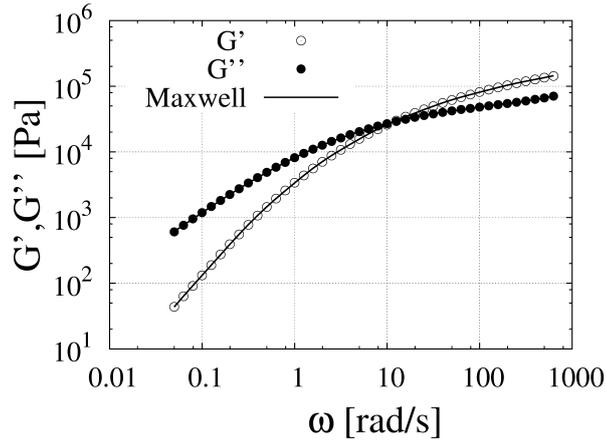


(c)

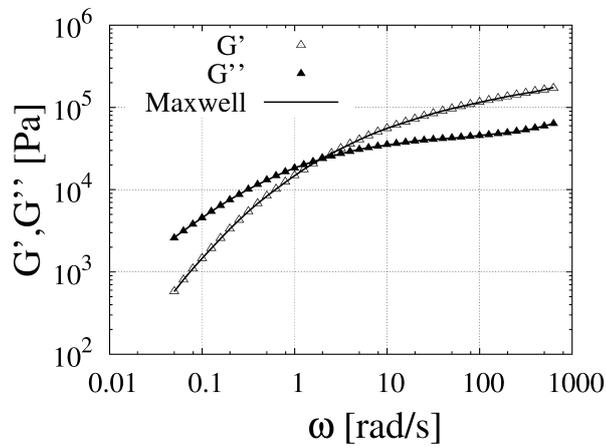


(d)

Figura 4.23: (a)  $\chi^2$  versus  $N_M$  (b)  $\sigma_{\max P}$  versus  $N_M$  (c)  $r_{\text{cond}H}$  versus  $N_M$  e (d)  $R^2_{G',G''}$  versus  $N_M$ .



(a)



(b)

Figura 4.24: (a) Valores experimentais e preditos de  $G'(\omega)$  e  $G''(\omega)$  para a amostra GPPS1 com  $N_M = 7$ , (b) Valores experimentais e preditos de  $G'(\omega)$  e  $G''(\omega)$  para a amostra GPPS2 com  $N_M = 7$ .

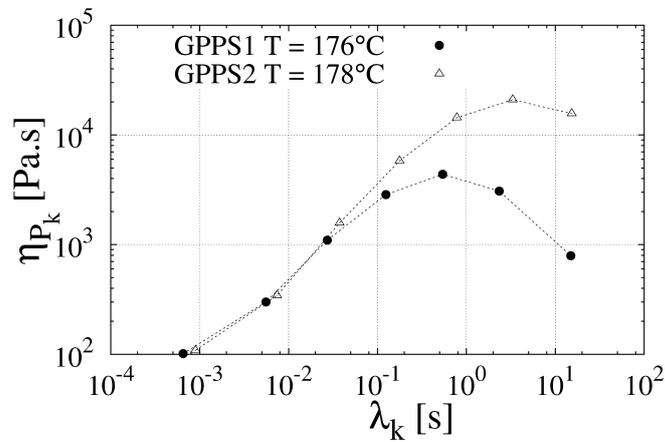


Figura 4.25:  $\eta_{P_k}$  ( $\eta_{P_k} = g_k \lambda_k$ ) em função dos tempos de relaxação das amostras GPPS1 e GPPS2.

## 4.6 Testes de adequação dos parâmetros não-lineares

Neste trabalho, antes de estimar os parâmetros não-lineares, optou-se por fazer uma avaliação para entender como pequenas variações nos parâmetros podem influenciar as predições de viscosidade e campos de tensão do escoamento. Para isso, inicialmente foi considerada somente a amostra GPPS1 e os modelos constitutivos Giesekus e EPTT. Quanto ao modelo de Giesekus, apesar de ter sido mostrado na Seção 4.4 que ele não é capaz de prever corretamente toda a curva de viscosidade alongacional do poliestireno, o modelo foi utilizado devido a ser extensivamente utilizado na área de escoamento de fluidos viscoelásticos. Além disso, nem todos os experimentos realizados no MPR4 correspondem a altas taxas de alongação, o que estimula a investigação do modelo de Giesekus, especialmente para casos em que as condições experimentais do escoamento possam ser consideradas equivalentes a regiões onde o modelo é capaz de prever a viscosidade alongacional.

Na seção anterior foi mostrado que  $N_M=7$  é suficiente para representar os dados experimentais com uma boa precisão. No entanto, conforme pode ser observado na Figura 4.26, a partir de  $N_M=3$  já é possível descrever o comportamento viscoelástico da amostra GPPS1, ao menos de forma qualitativa (na Figura 4.26 pode-se observar a contribuição de cada um dos três modos de Maxwell para a descrição dos módulos dinâmicos). Assim, para facilitar o entendimento de como os parâmetros de cada modo contribuem para a descrição das curvas de viscosidade foram inicialmente considerados os modelos de Giesekus e EPTT com  $N_M=3$ . A Tabela 4.2 apresenta o espectro de relaxação e os parâmetros não-lineares dos modelos de Giesekus e EPTT (um conjunto de parâmetros para o modelo de Giesekus e dois conjuntos de parâmetros para modelo EPTT - C1 e C2) utilizados neste caso com  $N_M=3$ . Já nas Tabelas 4.3 e 4.4 são apresentados diferentes conjuntos de parâmetros para os modelos de Giesekus e EPTT para  $N_M=7$  (dois conjuntos C1 e C2 para o modelo de Giesekus e quatro conjuntos C1, C2, C3 e C4 para o modelo EPTT).

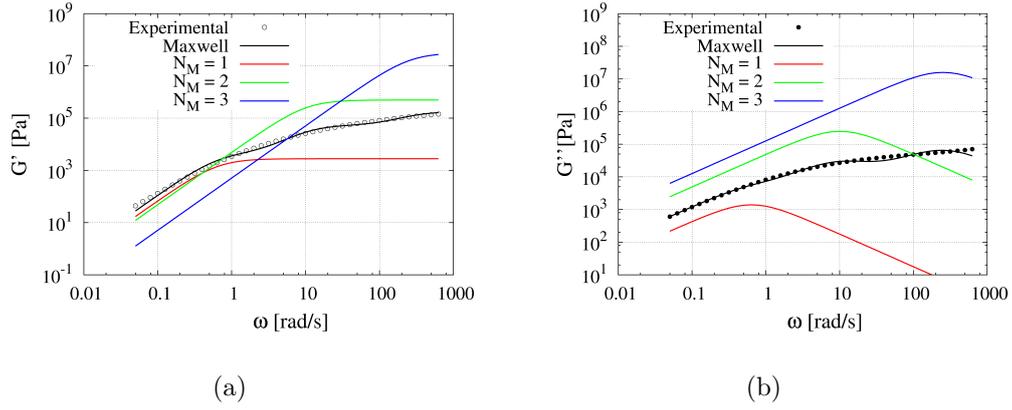


Figura 4.26: Valores experimentais e preditos de  $G'(\omega)$  (a) e  $G''(\omega)$  (b) da amostra GPPS1 com  $N_M = 3$ .

Tabela 4.2: Espectro de relaxação e parâmetros não-lineares dos modelos Giesekus e EPTT da amostra GPPS1 com  $N_M=3$ .

$N_M$	$\lambda_k$ [s]	$\eta_{P_k}$ [ $Pa \cdot s^{-1}$ ]	$\alpha_{k,Giesk}$ [-]	$\alpha_{k,C1}$ [-]	$\xi_{k,C1}$ [-]	$\alpha_{k,C2}$ [-]	$\xi_{k,C2}$ [-]
1	0,0039	505,842	0,53	1,33	0,35	1,35	0,35
2	0,091	4864,933	0,53	1,34	0,35	1,35	0,35
3	1,5689	6854,568	0,6	0,008	0,35	0,005	0,35

Tabela 4.3: Espectro de relaxação e parâmetros não-lineares do modelos Giesekus para a amostra GPPS1 com  $N_M=7$ .

$N_M$	$\lambda_k$ [s]	$\eta_{P_k}$ [ $Pa \cdot s^{-1}$ ]	$\alpha_{k,C1}$ [-]	$\alpha_{k,C2}$ [-]
1	0,00065123	101,46	0,50	0,98
2	0,0055648	299,74	0,50	0,98
3	0,027265	1096,1	0,50	0,98
4	0,12452	2857,2	0,50	0,98
5	0,54019	4375,3	0,50	0,98
6	2,3369	3073,9	0,55	0,006
7	14,952	792,17	0,50	0,90

Tabela 4.4: Parâmetros não-lineares do modelo EPPT para a amostra GPPS1 com  $N_M=7$ .

$N_M$	$\alpha_{k,C1}$ [-]	$\xi_{k,C1}$ [-]	$\alpha_{k,C2}$ [-]	$\xi_{k,C2}$ [-]	$\alpha_{k,C3}$ [-]	$\xi_{k,C3}$ [-]	$\alpha_{k,C4}$ [-]	$\xi_{k,C4}$ [-]
1	1,38	0,38	1,33	0,35	1,33	0,35	1,33	0,35
2	1,46	0,42	1,34	0,35	1,34	0,35	1,34	0,35
3	1,36	0,33	1,34	0,35	1,34	0,35	1,34	0,35
4	1,63	0,35	0,90	0,35	1,34	0,35	1,34	0,35
5	0,39	0,25	0,90	0,25	1,35	0,35	0,005	0,35
6	0,11	0,49	0,20	0,47	0,002	0,35	1,35	0,35
7	0,0009	0,36	0,0002	0,33	1,35	0,35	1,35	0,35

Nas Figuras 4.27 e 4.28 são apresentadas as predições das curvas de  $\eta(\dot{\gamma})$  e  $\eta_u(\dot{\epsilon})$  fornecidas pelos modelos de Giesekus e EPTT, respectivamente, com os diferentes conjuntos de parâmetros apresentados nas Tabelas 4.2-4.4. De uma forma geral, pode-se perceber que a maioria dos parâmetros fornece predições semelhantes para a curva  $\eta(\dot{\gamma})$ , mas a a curva de  $\eta_u(\dot{\epsilon})$  é extremamente sensível, de forma que pequenas variações nos parâmetros acarretam grande variação nas predições da viscosidade elongacional. É importante ressaltar que neste trabalho não foi possível medir a curva de viscosidade elongacional das amostras GPPS1 e GPPS2, o que implica em grande dificuldade para investigar os diferentes modelos e parâmetros constitutivos.

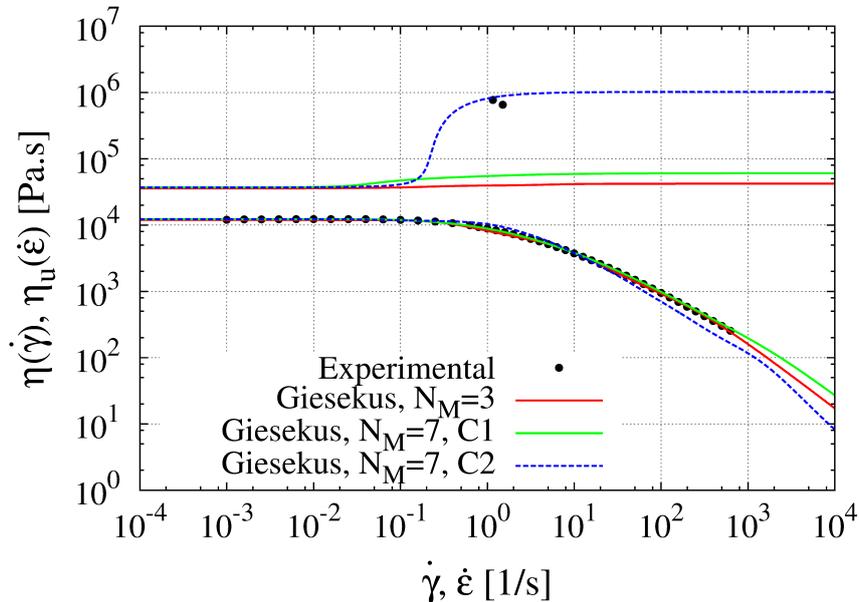


Figura 4.27: Predição das curvas de  $\eta(\dot{\gamma})$  e  $\eta_u(\dot{\epsilon})$  da amostra GPPS1 utilizando modelo de Giesekus.

Com o modelo de Giesekus, tanto para  $N_M=3$  quanto para  $N_M=7$ , ao considerar-se o valor parâmetro  $\alpha_k$  em torno de 0,5 percebe-se um bom ajuste

da curva de  $\eta(\dot{\gamma})$ , mas a viscosidade elongacional comporta-se praticamente como a viscosidade Newtoniana. Já para  $N_M=7$ , se for considerado o conjunto de parâmetros C2 da Tabela 4.3, onde o parâmetro  $\alpha_k$  assume o valor de 0,006 para o sexto modo de relaxação e valores em torno de 0,9 para os demais modos, a viscosidade elongacional não comporta-se como Newtoniana. Estas observações estão de acordo com o apresentado na Figura 4.16, pois valores mais próximos a zero provocam o aumento da viscosidade elongacional até um platô com o aumento da taxa de elongação.

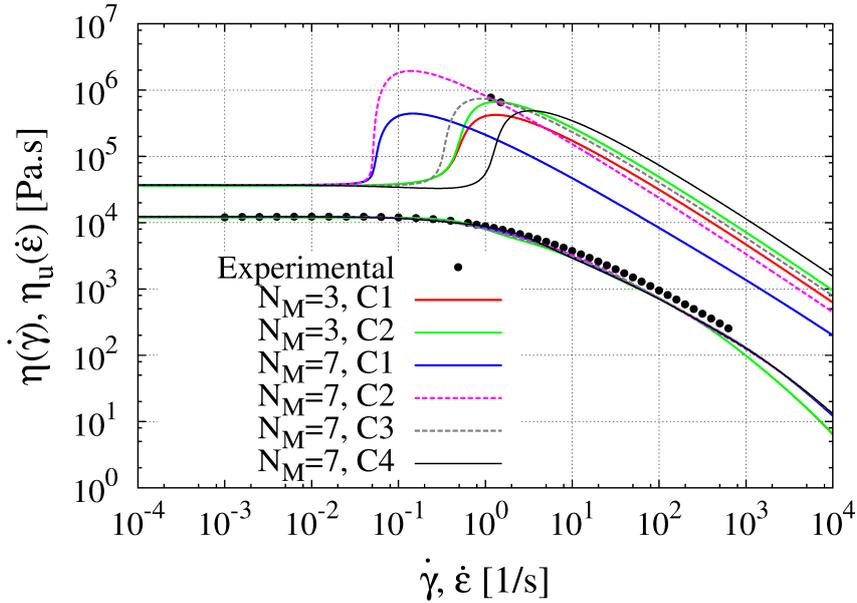


Figura 4.28: Predição das curvas de  $\eta(\dot{\gamma})$  e  $\eta_u(\dot{\epsilon})$  utilizando o modelo EPTT.

Por outro lado, utilizando o modelo EPTT, ocorre o aumento da viscosidade elongacional até um máximo e, depois, diminuição com o aumento da taxa de elongação. Se for considerado, por exemplo,  $N_M=3$  e o conjunto de parâmetros onde  $\alpha_{k,C2}=\{1,35;1,35;0,005\}$  e  $\xi_{k,C2}=\{0,35;0,35;0,35\}$ , o modo que possui o maior tempo de relaxação está relacionado com o parâmetro  $\alpha_k$  próximo de zero, que é o modo responsável pelo aumento da viscosidade elongacional após o platô newtoniano. Ao considerarem-se os parâmetros referentes aos 7 modos de Maxwell, percebe-se novamente a influência do parâmetro  $\alpha_k$  próximo a zero. Ao avaliar-se somente a curva experimental de  $\eta(\dot{\gamma})$  é possível observar que a viscosidade deixa o platô newtoniano em torno de  $\dot{\gamma}=2 \text{ s}^{-1}$ , o que pode ser considerado aproximadamente igual a um tempo de relaxação 0,5 s. Assim, os resultados observados na Figura 4.28 parecem indicar que o parâmetro  $\alpha_k$  próximo a zero acompanha um dos tempos de relaxação que possui ordem de grandeza próxima ao valor 0,5.

A avaliação da capacidade de predição parâmetros apresentados nas Tabelas 4.2, 4.3 e 4.28 também foi realizada considerando as informações experimentais obtidas

no reômetro multipasse (Seção 4.2) e é apresentada na próxima seção.

## 4.7 Simulação numérica do escoamento de um fluido viscoelástico em um reômetro multipasse utilizando o OpenFOAM

A Tabela 4.5 apresenta os valores de  $\dot{\gamma}_{app}$  e  $We_{\tilde{\chi}}$ , calculados através das Eqs. 3.52 e 3.53, e os valores da queda de pressão  $\Delta P_{exp}$  através da fenda medida durante os experimentos realizados no reômetro multipasse com a amostra GPPS1 nas cinco velocidades utilizadas.

Tabela 4.5: Condições de escoamento da amostra GPPS1.

Experimento	U [mm s <sup>-1</sup> ]	$\dot{\gamma}_{app}$ [s <sup>-1</sup> ]	$\Delta P_{exp}$	$We_{\tilde{\chi}_{\lambda M=3}}$	$We_{\tilde{\chi}_{\lambda M=7}}$
1	0,1	2,79	1,23	2,57	4,824
2	0,2	5,57	2,11	5,12	9,631
3	0,5	13,94	4,04	12,81	24,103
4	1	27,88	6,12	25,55	48,067
5	2	55,76	8,99	51,27	96,411

Entre os cinco experimentos relacionados na Tabela 4.5, o experimento 5 é o que possui o maior número de  $We$  e, portanto, a maior resposta não-linear do material estudado. Assim, como esta condição experimental é a mais crítica no sentido de que exige maior capacidade de predição da equação constitutiva, os testes iniciais foram todos realizados considerando a velocidade dos pistões igual a 2 mm.s<sup>-1</sup>. Para a definição dos casos de simulação, além das condições apresentadas na Seção 3.6.3, foram utilizados os modelos Giesekus e EPPT, com os parâmetros especificados nas Tabelas 4.2, 4.3 e 4.4. O valor da massa específica do poliestireno utilizado foi  $\rho=1050 \text{ kg.m}^{-3}$  e foi considerado  $\eta_S=0,1 \text{ Pa.s}$ . Foram realizados testes de convergência de malha onde foram avaliadas as variáveis  $U$  e  $N_1$  e as malhas descritas na Seção 3.6.3. Os resultados apresentados a seguir referem-se ao tempo de simulação igual a 6 segundos.

Na Figura 4.29 são apresentados os perfis da primeira diferença de tensões normais ( $N_1$ ) preditos pelo modelo de Giesekus avaliados na linha central do escoamento, enquanto na Figura 4.30 são apresentados os perfis da primeira diferença de tensões normais ( $N_1$ ) preditos pelo modelo EPTT. Já na Figura 4.31 são apresentadas a curva de contorno da variável PSD para diferentes conjuntos de parâmetros. Para melhor compreensão, é importante lembrar a localização da linha central e a definição do eixo  $x$  para o escoamento (Figura 3.3). A abscissa  $x=0$  nas Figs. 4.29 e 4.30 é a posição na qual está localizada a entrada da fenda (*slit*).

Nas simulações com os modelos de Giesekus e EPTT, para todos os conjuntos de parâmetros utilizados, obteve-se soluções estáveis, sem dificuldades de convergência. Além disso, a comparação dos dados experimentais com as soluções obtidas, mostrada nas Figuras 4.29-4.31, indica que as soluções obtidas reproduzem, qualitativamente, os padrões de comportamento encontrados experimentalmente nas diferentes variáveis e as diferenças podem estar relacionadas com as incertezas dos parâmetros. Estes resultados indicam a adequação da metodologia implementada para a simulação do escoamento no reômetro multipasse, que constitui um passo fundamental da estratégia proposta para estimação dos parâmetros viscoelásticos não-lineares.

É importante ainda mencionar que os resultados apresentados nas Figuras 4.29-4.31 também mostram que a predição obtida na simulação é bastante sensível ao conjunto de parâmetros utilizado, o que constitui outro aspecto de suma importância para a etapa de estimação de parâmetros. Nesta etapa, como ainda não tem-se informação sobre o conjunto ótimo de parâmetros, não pode-se inferir sobre qual é o modelo mais apropriado para representar o comportamento da amostra GPPS1. Neste sentido, pode-se fazer apenas uma análise preliminar para investigar a sensibilidade dos parâmetros não-lineares. Por exemplo, na Figura 4.29 pode-se observar que o modelo de Giesekus, especialmente quando avaliado com os conjuntos de parâmetros em que  $\alpha_k$  foi considerado próximo ao valor 0,5, é capaz de representar de forma qualitativa o perfil de  $N_1$ , tanto com  $N_M=3$  quanto com  $N_M=7$ . Ao avaliar-se a Figura 4.30, também percebe-se que o modelo EPTT consegue representar o perfil de  $N_1$  de forma qualitativa especialmente se avaliado com o conjunto de parâmetros  $N_M = 3, C1$ ,  $N_M = 3, C2$  e  $N_M = 7, C4$ . Ainda, pode ser considerado que os demais conjuntos de parâmetros analisados para o modelo EPTT predizem a curva de  $N_1$  na linha central levemente deslocada, o que aparentemente está relacionado com a posição em que parâmetro  $\alpha_k$  próximo a zero aparece no espectro de relaxação (Tabela 4.4).

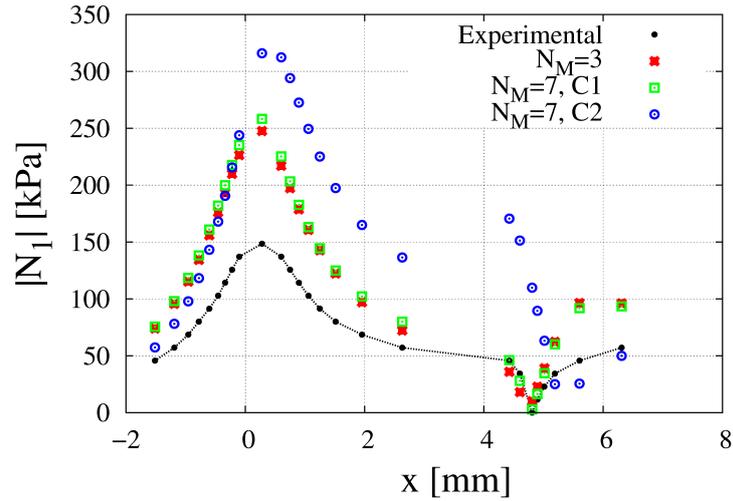


Figura 4.29: Perfis para a primeira diferença de tensões normais ( $N_1$ ) preditos pelo modelo de Giesekus avaliados na linha central do escoamento.

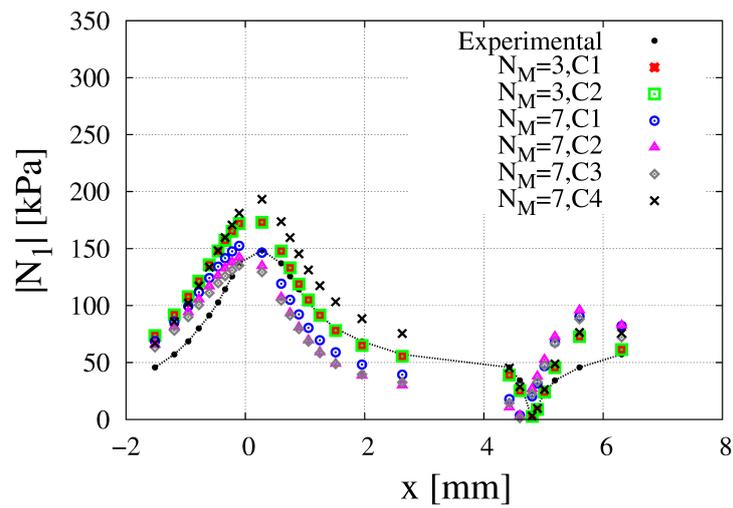


Figura 4.30: Perfis para a primeira diferença de tensões normais ( $N_1$ ) preditos pelo modelo de EPTT avaliados na linha central do escoamento.

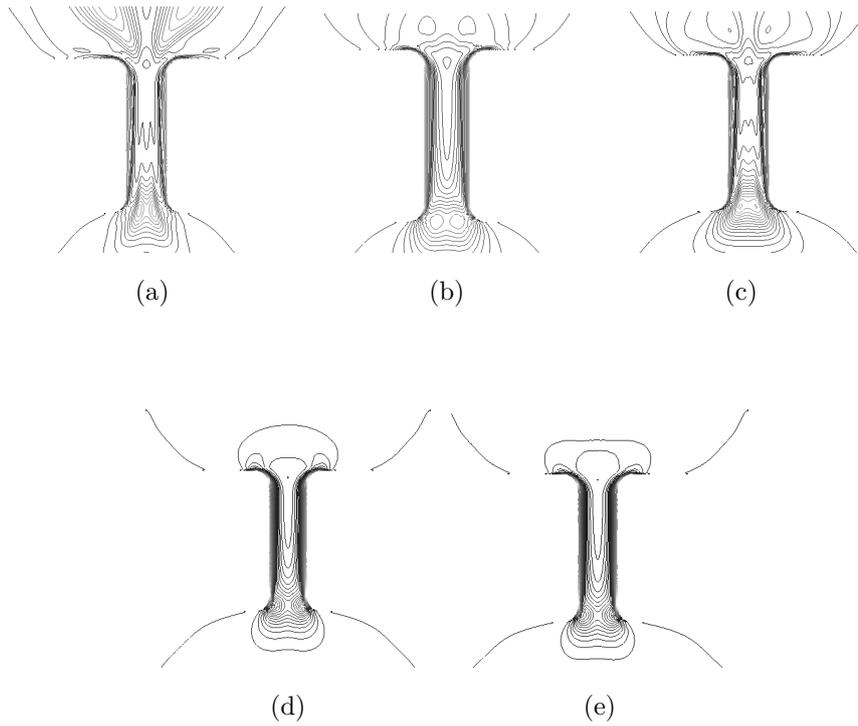


Figura 4.31: Curvas de contorno da variável PSD: (a) EPTT,  $N_M = 3, C1$ , (b) EPTT,  $N_M = 7, C1$  (c) EPTT,  $N_M = 7, C4$ , (d) Giesekus,  $N_M = 3$ , (e) Giesekus,  $N_M = 7, C1$ .

Nas Figuras 4.32 e 4.33 são apresentados os perfis de pressão e velocidades  $U_x$  avaliados na linha central do escoamento. Já na Figura 4.34 é avaliado o perfil de velocidade  $U_x$  ao longo da espessura da fenda na posição  $x=2,5$  mm. Como a espessura da fenda é  $Z=1,3$  mm (Figura 2.8), a abscissa  $y$  na Figura 4.34 varia de  $y=0$  a  $y=1,3$  mm. Conforme mostrado na Tabela 4.5, no Experimento 5, a queda de pressão ao longo da fenda é  $\Delta P=8,99$  bar e, desta forma, os resultados numéricos do modelo EPPT estão mais próximos das observações experimentais. Quanto à Figura 4.34, com exceção dos conjuntos de parâmetros EPPT,  $N_M = 3, C2$  e EPPT,  $N_M = 7, C4$ , nos quais os resultados apresentaram oscilação numérica, todos os casos testados apresentaram resultados muito semelhantes. Neste ponto, torna-se importante observar que se for avaliado o perfil de velocidade perto da parede da fenda, o valor numérico de  $\dot{\gamma}_{app}$  é superior ao apresentado na 4.5, pois o valor das derivadas das velocidades  $U_x$  em relação a  $y$  em  $y=1,3$  mm indicam valores de  $\dot{\gamma}_{app}$  próximos de  $90 s^{-1}$ .

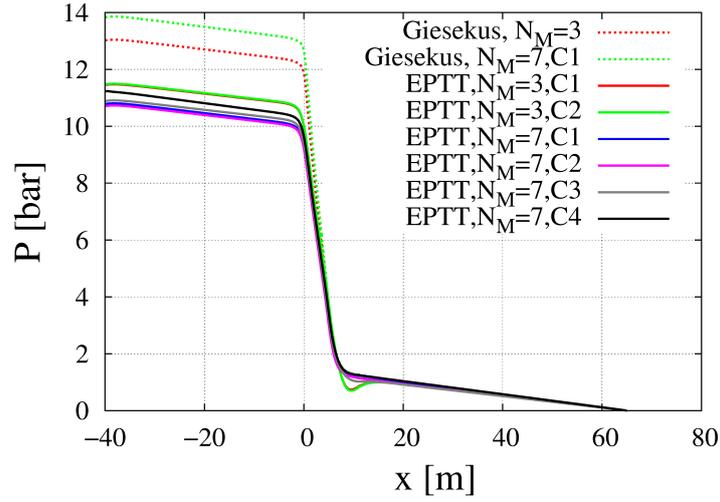
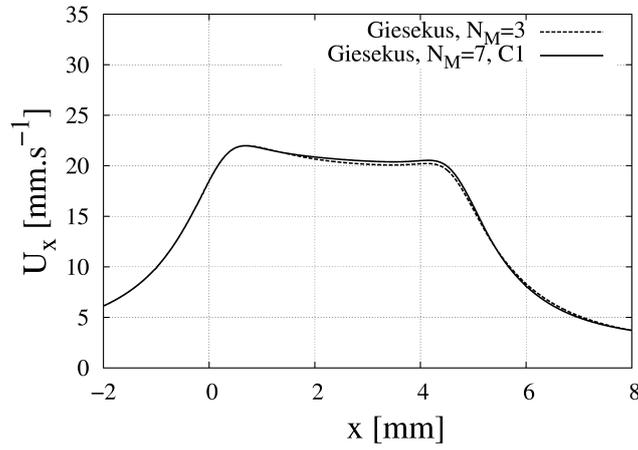
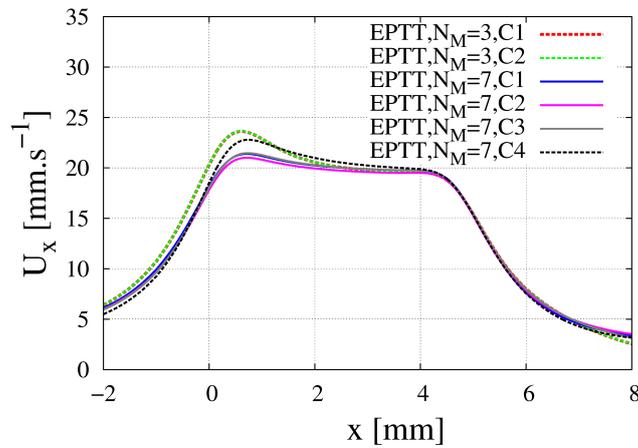


Figura 4.32: Perfis de pressão avaliados na linha central do escoamento.

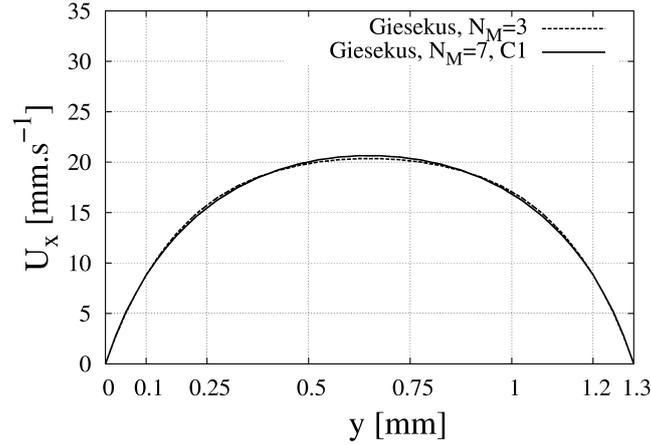


(a)

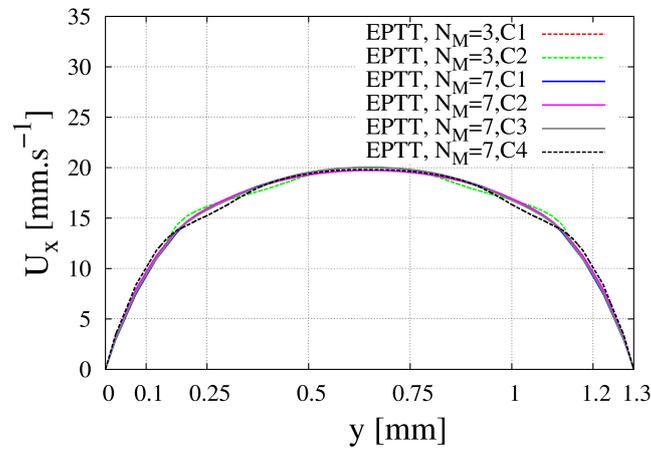


(b)

Figura 4.33: Perfis de velocidades  $U_x$  avaliados na linha central do escoamento: (a) Giesekus (b) EPTT.



(a)



(b)

Figura 4.34: Perfis de velocidades  $U_x$  avaliados ao longo da largura da fenda na posição  $x=2,5$  mm: (a) Giesekus (b) EPTT.

Por último, são apresentados na Fig 4.35 a comparação entre das diferenças de pressão preditas pelos modelos constitutivos e os valores medidos durante os experimentos realizados no MPR4. Para baixas velocidades, as diferenças de pressão através da fenda calculadas numericamente foram próximos aos valores medidos experimentalmente, enquanto que para as velocidades maiores houve uma tendência dos valores preditos serem maiores que os valores experimentais.

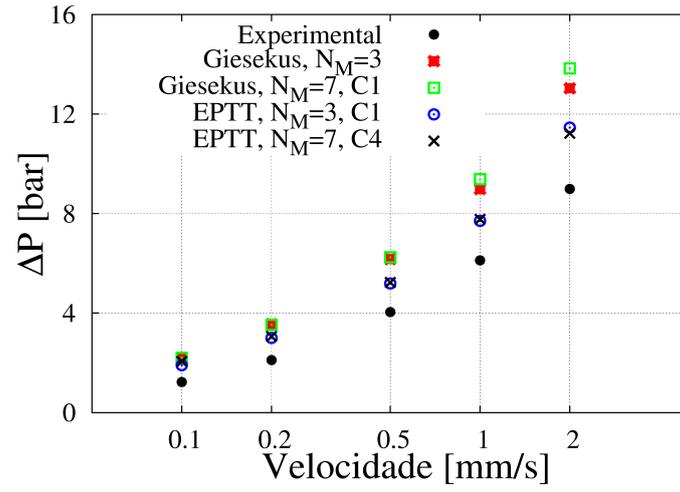


Figura 4.35: Comparação da diferença de pressão experimental e numérica para a amostra GPPS1 a 176°C.

# Capítulo 5

## Conclusões

Nesse trabalho foram apresentadas e estudadas técnicas de caracterização reológica e desenvolvido um método teórico-experimental de avaliação do comportamento de fluidos viscoelásticos através da utilização de modelos fenomenológicos para a predição de propriedades reológicas. As principais contribuições científicas deste trabalho são:

- Utilização da técnica de birrefringência em um reômetro multipasse para a diferenciação de *grades* de poliestireno cristal. As informações obtidas, além de contribuírem para a caracterização reológica de diferentes polímeros, estão sendo empregadas no estudo comparativo de modelos constitutivos e desenvolvimento de técnicas computacionais de análise do comportamento viscoelástico de materiais poliméricos
- Proposta de uma metodologia para a aproximação do problema inverso de obtenção da DMM por reometria, em que foi avaliada uma nova mudança de variável na função GEX. A mudança de variável proposta permitiu a aplicação da quadratura de Gauss-Hermite para a aproximação da integral sobre a distribuição de massa molar de polímeros lineares. Em comparação com a regra trapezoidal, comumente usada, a proposta apresentada neste trabalho em que é aplicada a quadratura de Gauss-Hermite apresenta convergência mais rápida com o aumento do número de pontos de integração, proporcionando resultados mais precisos
- Foram avaliadas propostas de determinação numérica das funções materiais típicas de fluidos poliméricos através dos modelos constitutivos Giesekus, Phan-Thin-Tanner (nas formas linear e exponencial) e Pom-Pom (Double-equation XPP), que permitiram um melhor entendimento da influência dos diferentes parâmetros constitutivos nas respostas não-lineares dos materiais viscoelásticos

- Foram avaliadas estratégias para a determinação do número adequado de modos do espectro de relaxação e feitos testes de adequação dos parâmetros não-lineares dos modelos constitutivos

O problema de validação experimental do escoamento no reômetro multipasse ainda está em andamento. No entanto, os resultados apresentados neste trabalho mostram que ambos os modelos Giesekus e EPTT são capazes de representar o comportamento de uma amostra de poliestireno de maneira qualitativa. Em relação ao problema de estimação dos parâmetros não-lineares, estão sendo testadas duas simplificações da estratégia de estimação proposta na Seção 3.6.2, nas quais são empregados os modelos Giesekus e EPTT. A primeira considera a Eq. 3.51 e somente uma das velocidades dos pistões, ou seja, a etapa 3 descrita na Seção 3.6.2 é modificada. A segunda simplificação também emprega somente uma das velocidades dos pistões, mas além disso, a função objetivo é modificada de maneira que seja considerado apenas o primeiro termo de Eq. 3.51, ou seja, somente são considerados os valores experimentais e preditos da variável  $N_1$ . O código ainda encontra-se em fase de testes, está sendo avaliada o quanto a função objetivo é alterada com as diferentes chamadas do OpenFOAM, se o código consegue alterar as variáveis de otimização de forma a contribuir para estimar os parâmetros que representem de maneira mais completa o comportamento dos materiais poliméricos analisados.

Acredita-se que as técnicas desenvolvidas nesse trabalho são fundamentais para a sistematização do ajuste de todos os parâmetros constitutivos dos modelos de escoamento de fluidos viscoelásticos com base nos diferentes dados de reometria. Como sugestões para trabalhos futuros propõem-se:

- Determinação da distribuição de massa molar das amostras GPPS1 e GPPS2 por reometria utilizando a nova mudança de variável na função GEX proposta nesse trabalho
- Medidas de viscosidade elongacional em diferentes temperaturas
- Complementação da implementação e validação das metodologias para a estimação dos parâmetros constitutivos dos modelos viscoelásticos
- Experimentos no reômetro multipasse em diferentes temperaturas
- Estimação do erro de localização da franja na linha central do escoamento através da geometria *slit*. Comparação dos dados brutos e manipulados resultantes do processamento das imagens de birrefringência
- Estudo comparativo de modelos implementados em termos de capacidade de predição dos parâmetros reológicos. Investigação da influência da temperatura

na estimação dos parâmetros constitutivos, especialmente os parâmetros não-lineares dos modelos constitutivos

- Proposta de geometrias e condições de contorno típicas de algumas operações específicas de processamento de polímeros que envolvam escoamento não-isotérmico
- Desenvolvimento e implementação de métodos de ajuste de modelos constitutivos de fluidos viscoelásticos para medidas indiretas da viscosidade elongacional

# Referências Bibliográficas

ABRAMOWITZ, M., STEGUN, I. A., 1964, *Handbook of Mathematical Functions*.  
Dover Publications.

AGUAYO, J., TAMADDON-JAHROMI, H., WEBSTER, M., 2006, “Extensional response of the pom-pom model through planar contraction flows for branched polymer melts”, *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, v. 134, n. 1-3, pp. 105–126.

AHMED, R., LIANG, R., MACKLEY, M., 1995, “The experimental observation and numerical prediction of planar entry flow and die swell for molten polyethylenes”, *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, v. 59, n. 2-3, pp. 129–153.

AL BALDAWI, A., 2012, *Modellierung und Simulation Viskoelastischer Polymerschmelzen*. Dissertation zur erlangung des akademischen grades eines doktors der ingenieurwissenschaften (dr. ing), Institut für Mechanik, Universität Kassel, Deutschland.

ALVES, M., PINHO, F., OLIVEIRA, P., 2000, “Effect of a high-resolution differencing scheme on finite-volume predictions of viscoelastic flows”, *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, v. 93, n. 2, pp. 287–314.

ALVES, M. A., OLIVEIRA, P. J., PINHO, F. T., 2003, “Benchmark solutions for the flow of Oldroyd-B and PTT fluids in planar contractions”, *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, v. 110, n. 1, pp. 45–75.

ALVES, M. A., OLIVEIRA, P. J., PINHO, F. T., 2004, “On the effect of contraction ratio in viscoelastic flow through abrupt contractions”, *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, v. 122, n. 1-3, pp. 117–130.

AZAIEZ, J., GUÉNETTE, R., AÏT-KADI, A., 1996, “Numerical simulation of viscoelastic flows through a planar contraction”, *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, v. 62, n. 2–3, pp. 253 – 277.

- BAAIJENS, F., 1998, “Mixed finite element methods for viscoelastic flow analysis: a review”, *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, v. 79, n. 2, pp. 361–385.
- BAAIJENS, F. P., SELEN, S. H., BAAIJENS, H. P., PETERS, G. W., MEIJER, H. E., 1997a, “Viscoelastic flow past a confined cylinder of a low density polyethylene melt”, *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, v. 68, n. 2–3, pp. 173 – 203.
- BAAIJENS, H., PETERS, G., BAAIJENS, F., H.E.H., M., 1995, “Viscoelastic flow past a confined cylinder of a polyisobutylene solution”, *Journal of Rheology*, v. 39, pp. 1243–1277.
- BAAIJENS, H., PETERS, G., MEIJER, H., 1997b, “Viscoelastic flow past a confined cylinder of a low density polyethylene melt.” *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, v. 68, pp. 173–203.
- BARNES, H. A., HUTTON, J. F., WALTERS, K., 1989, *An introduction to rheology*, v. 3. Elsevier.
- BINDING, D., WALTERS, K., 1988, “On the use of flow through a contraction in estimating the extensional viscosity of mobile polymer solutions”, *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, v. 30, n. 2–3, pp. 233 – 250.
- BINDING, D., PHILLIPS, P., PHILLIPS, T., 2006, “Contraction/expansion flows: The pressure drop and related issues”, *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, v. 137, n. 1–3, pp. 31 – 38.
- BIRD, R. B., WIEST, J. M., 1995, “Constitutive Equations for Polymeric Liquids”, *Annual Review of Fluid Mechanics*, v. 27, pp. 169–193.
- BIRD, R. B., ARMSTRONG, R. C., HASSAGER, O., 1987, *Dynamics of Polymeric Liquids*. vol. 1 ed. New York, John Wiley & Sons.
- BISHKO, G., HARLEN, O., MCLEISH, T., NICHOLSON, T., 1999, “Numerical simulation of the transient flow of branched polymer melts through a planar contraction using the pom–pom model”, *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, v. 82, n. 2–3, pp. 255 – 273.
- BOGAERDS, A. C., VERBEETEN, W. M., PETERS, G. W., BAAIJENS, F., 1999, “3D viscoelastic analysis of a polymer solution in a complex flow”, *Computer methods in applied mechanics and engineering*, v. 180, n. 3, pp. 413–430.

- BORG, T., PÄÄKKÖNEN, E. J., 2009, “Linear viscoelastic models: part II. Recovery of the molecular weight distribution using viscosity data”, *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, v. 156, n. 1, pp. 129–138.
- BRETAS, R. E. S., D’ÁVILA, M. A., 2005, *Reologia de Polímeros Fundidos*. São Carlos, SP, Brasil, EdUFSCAR (Editora da Universidade Federal de São Carlos).
- CALIN, A., WILHELM, M., BALAN, C., 2010, “Determination of the non-linear parameter (mobility factor) of the Giesekus constitutive model using LAOS procedure”, *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, v. 165, n. 23, pp. 1564–1577.
- CANEVAROLO, S. V., 2004, *Técnicas de Caracterização de Polímeros*. Editora Artliber.
- COCCHINI, F., NOBILE, M., 2003, “Constrained inversion of rheological data to molecular weight distribution for polymer melts”, *Rheologica acta*, v. 42, n. 3, pp. 232–242.
- COGSWELL, F., 1972, “Converging flow of polymer melts in extrusion dies”, *Polymer Engineering & Science*, v. 12, n. 1, pp. 64–73.
- COLLIS, M., 2003, *Microscale Processing of Polystyrene Melts*. Submitted for the degree of doctor of philosophy, University of Cambridge, Department of Chemical Engineering, Pembroke College, Cambridge, UK.
- COLLIS, M., MACKLEY, M., 2005, “The melt processing of monodisperse and polydisperse polystyrene melts within a slit entry and exit flow”, *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, v. 128, n. 1, pp. 29–41.
- CONI JR., O. L. P., 1992, *Modelagem e Simulação Dinâmica da Polimerização via Catalisadores Ziegler-Natta Heterogêneos: Cálculo da Distribuição de Pesos Moleculares*. Dissertação de mestrado, Programa de Engenharia Química COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, Brasil.
- COVENTRY, K. D., 2006, *Cross-slot rheology of polymers*. Submitted for the degree of doctor of philosophy, University of Cambridge, Department of Chemical Engineering, Queens College, Cambridge, UK.
- COX, W., MERZ, E., 1958, “Correlation of dynamic and steady flow viscosities”, *Journal of Polymer Science*, v. 28, n. 118, pp. 619–622.
- CROCHET, M. J., DAVIES, A. R., WALTERS, K., 1984, *Numerical simulation of non-Newtonian flow*. Elsevier Science.

- CROCHET, M., PILATE, G., 1976, “Plane flow of a fluid of second grade through a contraction”, *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, v. 1, n. 3, pp. 247–258.
- DA SILVA, L. F., 2009, *Instabilidade interfacial em co-extrusão de poliestireno e viscosidade alongacional: estudo experimental e computacional*. Dissertação de mestrado, UFRGS - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, Rio Grande do Sul, Brasil.
- DE GENNES, P. G., 1971, “Reptation of a Polymer Chain in the presence of Fixed Obstacles”, *The Journal of Chemical Physics*, v. 55, n. 2, pp. 572–579.
- DE PAULA OLIVEIRA, C. F., 2010, *Melhoria da resistência no estado fundido do polipropileno através da adição de nanoargilas*. Dissertação de mestrado, Universidade de São Paulo (USP), Escola Politécnica, São Paulo, São Paulo, Brasil.
- DEALY, J. M., 2010, “Weissenberg and Deborah Numbers - Their Definition and Use”, *Rheology Bulletin: The News and Information Publication of The Society of Rheology*, v. 79, n. 2, pp. 14–19.
- DES CLOIZEAUX, J., 1988, “Double reptation vs. simple reptation in polymer melts”, *EPL (Europhysics Letters)*, v. 5, n. 5, pp. 437.
- DES CLOIZEAUX, J., 1990, “Relaxation and viscosity anomaly of melts made of long entangled polymers: time-dependent reptation”, *Macromolecules*, v. 23, n. 21, pp. 4678–4687.
- DEXTER, F. D., MILLER, J. C., PHILIPPOFF, W., 1961, “Flow Birefringence of Molten Polyethylene”, *Transactions of The Society of Rheology (1957-1977)*, v. 5, n. 1, pp. 193–204.
- DUARTE, A., MIRANDA, A., OLIVEIRA, P., 2008, “Numerical and analytical modeling of unsteady viscoelastic flows: The start-up and pulsating test case problems”, *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, v. 154, n. 2-3, pp. 153 – 169.
- EXTEND-PROJECT. “The OpenFOAM®Extend Project”. Disponível em: <<http://www.extend-project.de/>>.
- FARIAS, T. M., 2009, *Determinação de espectros de relaxação e distribuição de massa molar de polímeros lineares por reometria*. Mestrado, PPGEQ, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, UFRGS.

- FARIAS, T., SECCHI, A., CARDOZO, N., 2013, “The use of Gauss-Hermite Quadrature in the Determination of molecular weight distribution of linear polymers by rheometry”, *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, v. 30, n. 4.
- FARRELL, C., KELLER, A., MILES, M., POPE, D., 1980, “Conformational relaxation time in polymer solutions by elongational flow experiments: 1. Determination of extensional relaxation time and its molecular weight dependence”, *Polymer*, v. 21, n. 11, pp. 1292 – 1294.
- FAVERO, J., SECCHI, A., CARDOZO, N., JASAK, H., 2010a, “Viscoelastic flow analysis using the software OpenFOAM and differential constitutive equations”, *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, v. 165, n. 23-24, pp. 1625–1636.
- FAVERO, J., SECCHI, A., CARDOZO, N., JASAK, H., 2010b, “Viscoelastic fluid analysis in internal and in free surface flows using the software OpenFOAM”, *Computers and Chemical Engineering*, v. 34, n. 12, pp. 1984–1993.
- FAVERO, J., SECCHI, A., CARDOZO, N., JASAK, H., 2012, *Advances on viscoelastic fluid flow simulation*.
- FAVERO, J. L., 2009, *Simulação de Escoamentos Viscoelásticos: Desenvolvimento de Uma Metodologia de Análise Utilizando o Software OpenFOAM e Equações Constitutivas Diferenciais*. Dissertação de mestrado, UFRGS - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, Rio Grande do Sul, Brasil.
- FERRY, J. D., 1980, *Viscoelastic Properties of Polymers*. New York, John Wiley & Sons.
- FRANK, F. C., KELLER, A., MACKLEY, M. R., 1971, “Polymer chain extension produced by impinging jets and its effect on polyethylene solution.” *Polymer*, v. 12, pp. 467–473.
- FRANK, F., MACKLEY, M., 1976, “Localized flow birefringence of polyethylene oxide solutions in a two roll mill.” *Journal of Polymer Science*, v. 14, pp. 1121–1131.
- FULLER, G. G., LEAL, L. G., 1981, “Flow birefringence of concentrated polymer solutions in two-dimensional flows”, *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition*, v. 19, n. 4, pp. 557–587.

- GEFFROY, E., LEAL, L., 1992, “Flow birefringence studies of a concentrated polystyrene solution in a two-roll mill. I. Steady flow and start-up of steady flow.” *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, v. 30, pp. 1329–1349.
- GIESEKUS, H., 1982, “A simple constitutive equation for polymer fluids based on concept of deformation-dependent tensorial mobility”, *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, v. 11, pp. 69–109.
- GLOOR, W. E., 1983, “Extending the continuum of molecular weight distributions based on the generalized exponential (GEX) distributions”, *Journal of Applied Polymer Science*, v. 28, n. 2, pp. 795–805.
- GUÉNETTE, R., FORTIN, M., 1995, “A new mixed finite element method for computing viscoelastic flows”, *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, v. 60, n. 1, pp. 27–52.
- HABLA, F., MARSCHALL, H., HINRICHSEN, O., DIETSCHKE, L., JASAK, H., FAVERO, J., 2011, “Numerical simulation of viscoelastic two-phase flows using openFOAM®”, *Chemical Engineering Science*, v. 66, n. 22, pp. 5487–5496.
- HABLA, F., WOITALKA, A., NEUNER, S., HINRICHSEN, O., 2012, “Development of a methodology for numerical simulation of non-isothermal viscoelastic fluid flows with application to axisymmetric 4:1 contraction flows”, *Chemical Engineering Journal*, v. 207–208, n. 0, pp. 772 – 784.
- HARLEN, O., RALLISON, J., SZABO, P., 1995, “A split Lagrangian-Eulerian method for simulating transient viscoelastic flows”, *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, v. 60, n. 1, pp. 81 – 104.
- HASSAGER, O., 1988, “Working group on numerical techniques”. In: *Proceedings of the Vth Workshop on Numerical Methods in Non-Newtonian Flow, J. Non-Newtonian Fluid Mech*, v. 29, pp. 2–5.
- HASSELL, D., MACKLEY, M., 2008, “Localised flow-induced crystallisation of a polyethylene melt”, *Rheologica Acta*, v. 47, pp. 435–446.
- HOLMES, L., FAVERO, J., OSSWALD, T., 2012a, “Numerical simulation of three-dimensional viscoelastic planar contraction flow using the software OpenFOAM”, *Computers and Chemical Engineering*, v. 37, pp. 64–73.

- HOLMES, L., FAVERO, J., OSSWALD, T., 2012b, “Modeling viscoelastic secondary flows in three-dimensional noncircular ducts”, *Polymer Engineering and Science*, v. 52, n. 8, pp. 1715–1723.
- HONERKAMP, J., WEESE, J., 1989, “Determination of the relaxation spectrum by a regularization method”, *Macromolecules*, v. 22, n. 11, pp. 4372–4377.
- HULSEN, M., PETERS, E., VAN DEN BRULE, B., 2001, “A new approach to the deformation fields method for solving complex flows using integral constitutive equations”, *Journal of non-newtonian fluid mechanics*, v. 98, n. 2, pp. 201–221.
- HULSEN, M. A., VAN DER ZANDEN, J., 1991, “Numerical simulation of contraction flows using a multi-mode Giesekus model”, *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, v. 38, n. 2-3, pp. 183–221.
- INKSON, N., PHILLIPS, T., VAN OS, R., 2009, “Numerical simulation of flow past a cylinder using models of XPP type”, *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, v. 156, n. 1, pp. 7–20.
- JASAK, H., 1996, *Error Analysis and Estimation for the Finite Volume Method with Applications to Fluid Flows*. Degree of doctor of philosophy, Imperial College of Science, Technology and Medicine, University of London, London, UK.
- KALOGRIANITIS, S. G., VAN EGMOND, J. W., 1997, “Full tensor optical rheometry of polymer fluids”, *Journal of Rheology*, v. 41, n. 2, pp. 343–364.
- KEUNINGS, R., 2000, “A survey of computational rheology”. In: *Proceedings of the XIIIth International Congress on Rheology*, v. 1, pp. 7–14. British Soc. Rheol.
- KING ET AL, R. C., 1988, “Numerically stable finite element techniques for viscoelastic calculations in smooth and singular geometries”, *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, v. 29, n. 0, pp. 147–216.
- LARSON, R., 1988, *Constitutive equations for polymer melts and solutions*. Butterworth Publishers.
- LAUN, H. M., SCHUCH, H., 1989, “Transient Elongational Viscosities and Drawability of Polymer Melts”, *Journal of Rheology*, v. 33, n. 1, pp. 119–175.

- LEE, K., MACKLEY, M., 2001, “The application of the multi-pass rheometer for precise rheo-optic characterisation of polyethylene melts”, *Chemical Engineering Science*, v. 56, n. 19, pp. 5653–5661.
- LEMOS, E., SECCHI, A., BISCAIA JR, E., 2012, “Development of a high-order finite volume method with multiblock partition techniques”, *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, v. 29, n. 1, pp. 183–201.
- LÉONARDI, F., MAJESTÉ, J.-C., ALLAL, A., MARIN, G., 2000, “Rheological models based on the double reptation mixing rule: the effects of a polydisperse environment”, *Journal of Rheology*, v. 44, pp. 675.
- LÉONARDI, F., ALLAL, A., MARIN, G., 2002, “Molecular weight distribution from viscoelastic data: The importance of tube renewal and Rouse modes”, *Journal of Rheology*, v. 46, pp. 209.
- LI, J.-M., BURGHARDT, W. R., YANG, B., KHOMAMI, B., 1998, “Flow birefringence and computational studies of a shear thinning polymer solution in axisymmetric stagnation flow”, *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, v. 74, n. 1-3, pp. 151–193.
- LIKHTMAN, A. E., GRAHAM, R. S., 2003, “Simple constitutive equation for linear polymer melts derived from molecular theory: Rolie–Poly equation”, *Journal of non-newtonian fluid mechanics*, v. 114, n. 1, pp. 1–12.
- LODGE, A. S., 1955, “Variation of Flow Birefringence with Stress”, *Nature*, v. 176, pp. 838–839.
- LORD, T. D., SCELISI, L., HASSELL, D. G., MACKLEY, M. R., EMBERY, J., AUHL, D., HARLEN, O. G., TENCHEV, R., JIMACK, P. K., WALKLEY, M. A., 2010, “The matching of 3D Rolie-Poly viscoelastic numerical simulations with experimental polymer melt flow within a slit and a cross-slot geometry”, *Journal of Rheology*, v. 54, n. 2, pp. 355–373.
- LUO, X.-L., MITSOULIS, E., 1990, “An efficient algorithm for strain history tracking in finite element computations of non-Newtonian fluids with integral constitutive equations”, *International Journal for Numerical Methods in Fluids*, v. 11, n. 7, pp. 1015–1031.
- LÉONARDI, F., 1999, *Détermination de la distribution des masses molaires d'homopolymères linéaires par spectrométrie mécanique*. Tese de Doutorado. Thèse de doctorat dirigée par Marin, Gérard Physique Pau 1999.

- MACKAY, M. E., ASTARITA, G., 1997, “Analysis of entry flow to determine elongation flow properties revisited”, *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, v. 70, n. 3, pp. 219–235.
- MACKLEY, M. R., MARSHALL, R. T. J., SMEULDERS, J. B. A. F., 1995, “The multipass rheometer”, *Journal of Rheology*, v. 39, n. 6, pp. 1293–1309.
- MACKLEY, M. R., MOGGRIDGE, G. D., SAQUET, O., 2000, “Direct experimental evidence for flow induced fibrous polymer crystallisation occurring at a solid/melt interface”, *Journal of Materials Science*, v. 35, pp. 5247–5253.
- MACKLEY, M., HASSELL, D., 2011, “The multipass rheometer a review”, *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, v. 166, n. 9-10, pp. 421–456.
- MACOSKO, C. W., LARSON, R. G., 1994, *Rheology: principles, measurements, and applications*. Wiley-Vch New York.
- MAIER, D., ECKSTEIN, A., FRIEDRICH, C., HONERKAMP, J., 1998, “Evaluation of models combining rheological data with the molecular weight distribution”, *Journal of Rheology*, v. 42, pp. 1153.
- MAJESTÉ, J.-C., CARROT, C., STANESCU, P., 2003, “From linear viscoelasticity to the architecture of highly branched polyethylene”, *Rheologica acta*, v. 42, n. 5, pp. 432–442.
- MCGRORY, W., TUMINELLO, W., 1990, “Determining the molecular weight distribution from the stress relaxation properties of a melt”, *Journal of Rheology*, v. 34, pp. 867.
- MCLEISH, T. C. B., LARSON, R. G., 1998, “Molecular constitutive equations for a class of branched polymers: The pom-pom polymer”, *Journal of Rheology*, v. 42, n. 1, pp. 81–110.
- MILLER, J. W., SCHRAG, J. L., 1975, “Oscillatory Flow Birefringence of Low Molecular Weight Polystyrene Solutions. High Frequency Behavior”, *Macromolecules*, v. 8, n. 3, pp. 361–364.
- MULLER, R., VERGNES, B., 1996, “Validity of the stress optical law and application of birefringence to polymer complex flows”. In: *Rheology for Polymer Melt Processing*, v. 5, Elsevier, pp. 257–284.
- MUNIZ, A., SECCHI, A., CARDOZO, N., 2005, “Uma Nova Metodologia para a Simulação de Escoamentos de Fluidos Viscoelásticos”, *Polímeros: Ciência e Tecnologia (ABPOL)*, v. 15, n. 1, pp. 53–58.

- MUNIZ, A., SECCHI, A., CARDOZO, N., 2008, “High-Order Finite Volume Method for Solving Viscoelastic Fluid Flows”, *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, v. 25, n. 1, pp. 153–166.
- MUSTAPHA, S. S., PHILLIPS, T., 2000, “A dynamic nonlinear regression method for the determination of the discrete relaxation spectrum”, *Journal of Physics D: Applied Physics*, v. 33, n. 10, pp. 1219.
- NASCIMENTO, S. C. C., NACCACHE, M. A. F., ROCHINHA, F. A., 2010, “Identification of non-newtonian rheological parameter through an inverse formulation”, *Journal of the Brazilian Society of Mechanical Sciences and Engineering*, v. 32 (06), pp. 187–194. ISSN: 1678-5878.
- NELDER, J. A., MEAD, R., 1965, “A Simplex Method for Function Minimization”, *The Computer Journal*, v. 7, pp. 308–313.
- NGUYEN, H., BOGER, D., 1979, “The kinematics and stability of die entry flows”, *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, v. 5, n. 0, pp. 353 – 368.
- OLDROYD, J. G., 1950, “On the Formulation of Rheological Equations of State”, *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences*, v. 200, n. 1063, pp. 523–541.
- OLIVEIRA, P., PINHO, F., PINTO, G., 1998, “Numerical simulation of non-linear elastic flows with a general collocated finite-volume method”, *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, v. 79, n. 1, pp. 1–43.
- OPENCFO. “The OpenCFD ESI”. Disponível em: <<http://www.openfoam.com/>>.
- PABEDINSKAS, A., CLUETT, W., BALKE, S., 1989, “Process control for polypropylene degradation during reactive extrusion”, *Polymer Engineering & Science*, v. 29, n. 15, pp. 993–1003.
- PEIROTTI, M., DEIBER, J., 2003, “Estimation of the molecular weight distribution of linear homopolymer blends from linear viscoelasticity for bimodal and high polydisperse samples”, *Latin American applied research*, v. 33, n. 2, pp. 185–194.
- PERERA, M., WALTERS, K., 1977, “Long-range memory effects in flows involving abrupt changes in geometry”, *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, v. 2, n. 1, pp. 49–81.
- PHAN-THIEN, N., 1978, “A Nonlinear Network Viscoelastic Model”, *Journal of Rheology*, v. 22, n. 3, pp. 259–283.

- QUINZANI, L. M., ARMSTRONG, R. C., BROWN, R. A., 1994, “Birefringence and laser-Doppler velocimetry (LDV) studies of viscoelastic flow through a planar contraction”, *Journal of non-newtonian fluid mechanics*, v. 52, n. 1, pp. 1–36.
- RAJAGOPALAN, D., ARMSTRONG, R. C., BROWN, R. A., 1990, “Finite element methods for calculation of steady, viscoelastic flow using constitutive equations with a Newtonian viscosity”, *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, v. 36, n. 0, pp. 159–192.
- RASMUSSEN, H. K., 2002, “Lagrangian viscoelastic flow computations using a generalized molecular stress function model”, *Journal of non-newtonian fluid mechanics*, v. 106, n. 2, pp. 107–120.
- ROLAND, KEUNINGS, 1986, “On the high Weissenberg number problem”, *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, v. 20, n. 0, pp. 209–226.
- SAIDEL, G. M., KATZ, S., 1968, “Dynamic analysis of branching in radical polymerization”, *Journal of Polymer Science Part A-2: Polymer Physics*, v. 6, n. 6, pp. 1149–1160.
- SCELSI, L., 2009, *Experimental observation and numerical prediction of flow-induced crystallisation for polymer melts within complex flow geometries*. Submitted for the degree of doctor of philosophy, University of Cambridge, Department of Chemical Engineering and Biotechnology, Wolfson College, Cambridge, UK.
- SCHOONEN ET AL, J. F. M., 1998, “A 3D numerical/experimental study on a stagnation flow of a polyisobutylene solution”, *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, v. 79, n. 2-3, pp. 529–561.
- SCHWARZL, F., 1971, “Numerical calculation of storage and loss modulus from stress relaxation data for linear viscoelastic materials”, *Rheologica Acta*, v. 10, n. 2, pp. 165–173.
- SECCHI, A., 2001, “Otimização de processos”, *Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química. Universidade Federal do Rio Grande do Sul*.
- SEFERLIS, P., KIPARISSIDES, C., 2002, “Prediction of the joint molecular weight-long chain branching distribution in free-radical branched polymerizations”, *Computer Aided Chemical Engineering*, v. 10, pp. 961–966.

- SOULAGES, J., SCHWEIZER, T., VENERUS, D., HOSTETTLER, J., METTLER, F., KRÖGER, M., ÖTTINGER, H., 2008a, “Lubricated optical rheometer for the study of two-dimensional complex flows of polymer melts”, *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, v. 150, n. 1, pp. 43–55.
- SOULAGES, J., SCHWEIZER, T., VENERUS, D., KRÖGER, M., ÖTTINGER, H., 2008b, “Lubricated cross-slot flow of a low density polyethylene melt”, *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, v. 154, n. 1, pp. 52–64.
- SOULAGES, J. M., 2007, *Flow birefringence and velocity measurements for polymer melts in a cross-slot flow channel*. Tese de D.Sc., ETH, Zurich, Switzerland.
- SUN, J., PHAN-THIEN, N., TANNER, R. I., 1996, “An adaptive viscoelastic stress splitting scheme and its applications: AVSS/SI and AVSS/SUPG”, *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, v. 65, n. 1, pp. 75–91.
- TAYLOR, G. I., 1934, “The formation of emulsion in definable flow”. In: *Proceedings of the Royal Society of London. Serie A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character*, pp. 501–523, London.
- TENCHEV, R., HARLEN, O., JIMACK, P., WALKLEY, M., 2008, “Finite element modelling of two-and three-dimensional viscoelastic polymer flows”, *Trends in Engineering Computational Technology*, pp. 81–101.
- THIEN, N. P., TANNER, R. I., 1977, “A new constitutive equation derived from network theory”, *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, v. 2, n. 4, pp. 353–365.
- TSENOGLOU, C., 1991, “Molecular weight polydispersity effects on the viscoelasticity of entangled linear polymers”, *Macromolecules*, v. 24, n. 8, pp. 1762–1767.
- TUMINELLO, W. H., 1986, “Molecular weight and molecular weight distribution from dynamic measurements of polymer melts”, *Polymer Engineering & Science*, v. 26, n. 19, pp. 1339–1347.
- VAN MEERVELD, J., 2002, “Note on the thermodynamic consistency of the integral pom-pom model”, *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, v. 108, pp. 291–299.

- VAN OS, R., PHILLIPS, T., 2005, “Efficient and stable spectral element methods for predicting the flow of an XPP fluid past a cylinder”, *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, v. 129, n. 3, pp. 143–162.
- VAN RUYMBEKE, E., KEUNINGS, R., STEPHENNE, V., HAGENAARS, A., BAILLY, C., 2002, “Evaluation of reptation models for predicting the linear viscoelastic properties of entangled linear polymers”, *Macromolecules*, v. 35, n. 7, pp. 2689–2699.
- VAN RUYMBEKE, E., KEUNINGS, R., BAILLY, C., 2002, “Determination of the molecular weight distribution of entangled linear polymers from linear viscoelasticity data”, *Journal of non-newtonian fluid mechanics*, v. 105, n. 2, pp. 153–175.
- VAN RUYMBEKE, E., STEPHENNE, V., DAOUST, D., GODARD, P., KEUNINGS, R., BAILLY, C., 2005, “A sensitive method to detect very low levels of long chain branching from the molar mass distribution and linear viscoelastic response”, *Journal of Rheology*, v. 49, n. 6, pp. 1503.
- VEGA, J., RASTOGI, S., PETERS, G., MEIJER, H., 2004, “Rheology and reptation of linear polymers. Ultrahigh molecular weight chain dynamics in the melt”, *Journal of Rheology (1978-present)*, v. 48, n. 3, pp. 663–678.
- VERBEETEN, W. M. H., PETERS, G. W. M., BAAIJENS, F. P. T., 2001a, “Differential constitutive equations for polymer melts: The extended Pom-Pom model”, *Journal of Rheology*, v. 45, n. 4, pp. 823–843.
- VERBEETEN, W. M. H., PETERS, G. W. M., BAAIJENS, F. P. T., 2001b, “Differential constitutive equations for polymer melts: The extended Pom-Pom model”, *Journal of Rheology*, v. 45, n. 6, pp. 1489–1489.
- VERBEETEN, W. M., PETERS, G. W., BAAIJENS, F. P., 2002, “Viscoelastic analysis of complex polymer melt flows using the eXtended Pom-Pom model”, *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, v. 108, n. 1-3, pp. 301–326.
- VERBEETEN, W. M., PETERS, G. W., BAAIJENS, F. P., 2004, “Numerical simulations of the planar contraction flow for a polyethylene melt using the XPP model”, *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, v. 117, n. 2-3, pp. 73–84.
- VIRIYAYUTHAKORN, M., CASWELL, B., 1980, “Finite element simulation of viscoelastic flow”, *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, v. 6, n. 3-4, pp. 245–267.

- WACHS, A., CLERMONT, J., 2000, “Non-isothermal viscoelastic flow computations in an axisymmetric contraction at high Weissenberg numbers by a finite volume method”, *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, v. 95, pp. 147–184.
- WAGNER, M., 1976, “Analysis of time-dependent non-linear stress-growth data for shear and elongational flow of a low-density branched polyethylene melt”, *Rheologica Acta*, v. 15, n. 2, pp. 136–142. ISSN: 0035-4511.
- WAPPEROM, P., WEBSTER, M., 1999, “Simulation for viscoelastic flow by a finite volume/element method”, *Computer methods in applied mechanics and engineering*, v. 180, n. 3, pp. 281–304.
- WASSERMAN, S. H., 1995, “Calculating the molecular weight distribution from linear viscoelastic response of polymer melts”, *Journal of Rheology*, v. 39, pp. 601.
- WEESE, J., 1992, “A reliable and fast method for the solution of Fredholm integral equations of the first kind based on Tikhonov regularization”, *Computer physics communications*, v. 69, n. 1, pp. 99–111.
- WELLER, H. G., TABOR, G., HASAK, J., FUREBY, C., 1998, “A tensorial approach to computational continuum mechanics using object-oriented techniques”, *Computers in Physics*, v. 12, pp. 620–631.
- WHITE, S. A., GOTSIS, A., BAIRD, D., 1987, “Review of the entry flow problem: Experimental and numerical”, *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, v. 24, n. 2, pp. 121–160.
- XUE, S. C., PHAN-THIEN, N., TANNER, R., 1995, “Numerical study of secondary flows of viscoelastic fluid in straight pipes by an implicit finite volume method”, *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, v. 59, n. 2-3, pp. 191–213.
- XUE, S. C., TANNER, R., PHAN-THIEN, N., 1999, “Three-dimensional numerical simulations of viscoelastic flows - predictability and accuracy”, *Computer Methods in Applied Mechanics and Engineering*, v. 180, n. 3-4, pp. 305–331.
- XUE, S. C., TANNER, R., PHAN-THIEN, N., 2004, “Numerical modelling of transient viscoelastic flows”, *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, v. 123, n. 1, pp. 33–58.

# ANEXO A

## Publicações

A seguir segue a lista de publicações relacionadas ao trabalho:

- Artigos:

- FARIAS, T.M.; CARDOZO, N. S. M.; SECCHI, A. R.. *The use of Gauss-Hermite quadrature in the determination of the molecular weight distribution of linear polymers by rheometry*. Brazilian Journal of Chemical Engineering (Impresso), v. 30, p. 909-921, 2013.
- FARIAS, T.M; BUTLER, S.; SECCHI, A.R.; CARDOZO, N.S.M.. *Utilização da técnica de birrefringência em reômetro multipasse para a diferenciação de grades de poliestireno cristal*. Revista Polímeros - Ciência e Tecnologia. Artigo submetido em 12 de novembro de 2013.
- FARIAS, T.M; AL-BALDAWI, A.; BUTLER, S.; SECCHI, A.; CARDOZO, N.S.M.; WÜNSCH, O. *Numerical simulation of a viscoelastic flow in a multipass rheometer using OpenFOAM*. Artigo em preparação que será submetido para publicação em periódico internacional - qualis A1

- Congressos:

- FARIAS, T.M.; BUTLER, S.; SECCHI, A.R.; CARDOZO, N. S. M.. *Escoamento de um Fluido Polimérico Através de uma Fenda*. In: XIX Congresso Brasileiro de Engenharia Química, 2012, Búzios. Anais do Congresso Brasileiro de Engenharia Química, 2012. v. 1. p. 7508-7517.
- FARIAS, T.M.; CARDOZO, N.S.M.; SECCHI, A.R.. *Determinação da distribuição de massa molar de polímeros lineares por reometria*. In: 1º Congresso Brasileiro de Reologia, 2011, Rio de Janeiro - RJ, 2011. v. 1. p. 80 (Resumo publicado no Anais do 1º Congresso Brasileiro de Reologia).

- FARIAS, T.M. ; FAVERO, J.; SECCHI, A.R.; OLIVEIRA, J.; CARDOZO, N. S. M.; JASAK, H. *In the Way of Integrating Rheometry with Computational Fluid Dynamic for the Polymer Industry*. In: V Brazilian Conference on Rheology, 2010, Rio de Janeiro. V Brazilian Conference on Rheology, 2010. v. 1. p. 1-2 (Resumo expandido publicado no Anais do V Brazilian Conference on Rheology).

# ANEXO B

## Caracterização reológica

A seguir são apresentados os principais resultados da caracterização reológica das amostras GPPS1 e GPPS2, que ocorreu durante a realização deste trabalho. Caso haja interesse do leitor, os resultados da caracterização reológica das amostras PE1 e PE2 são apresentados em um trabalho anterior (FARIAS, 2009).

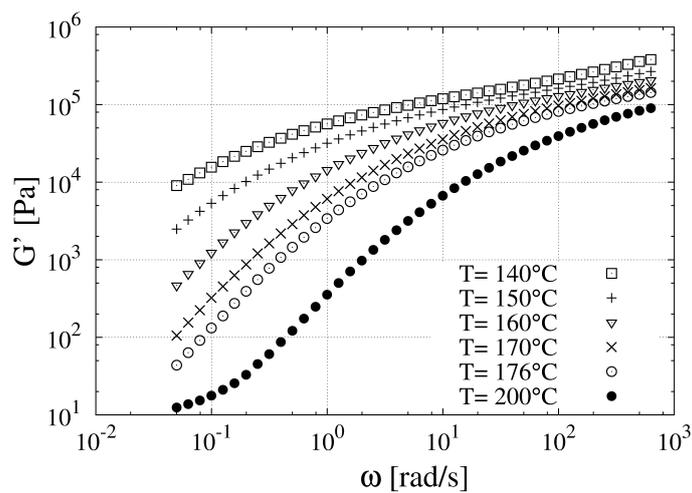


Figura B.1: Curvas de  $G'$  da amostra GPPS1.

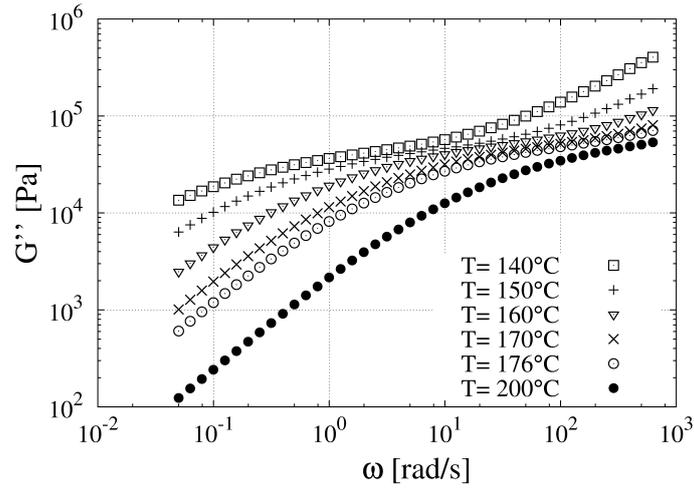


Figura B.2: Curvas de  $G''$  da amostra GPPS1.

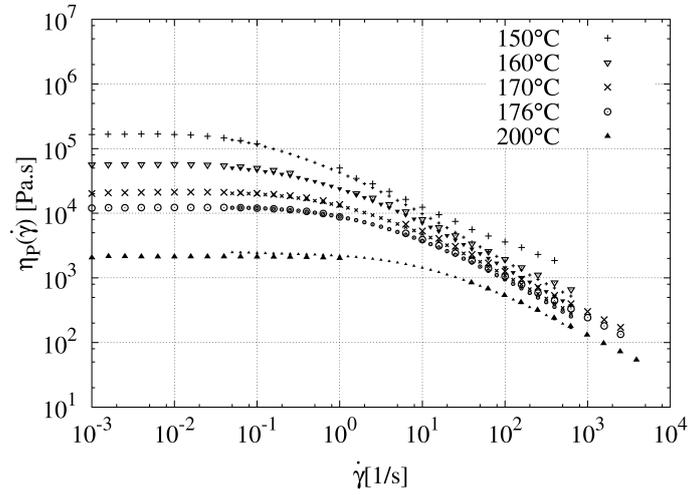


Figura B.3: Curvas de  $\eta(\dot{\gamma})$  da amostra GPPS1.

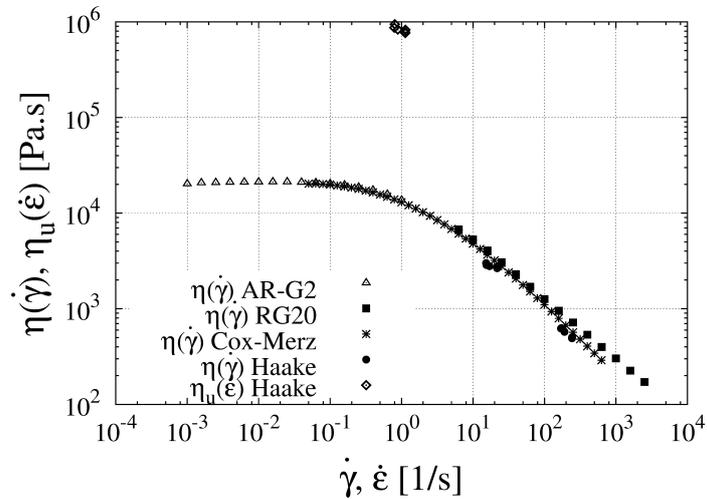


Figura B.4:  $\eta(\dot{\gamma})$  e  $\eta_u(\dot{\epsilon})$  da amostra GPPS1 a  $T=170^\circ\text{C}$ .

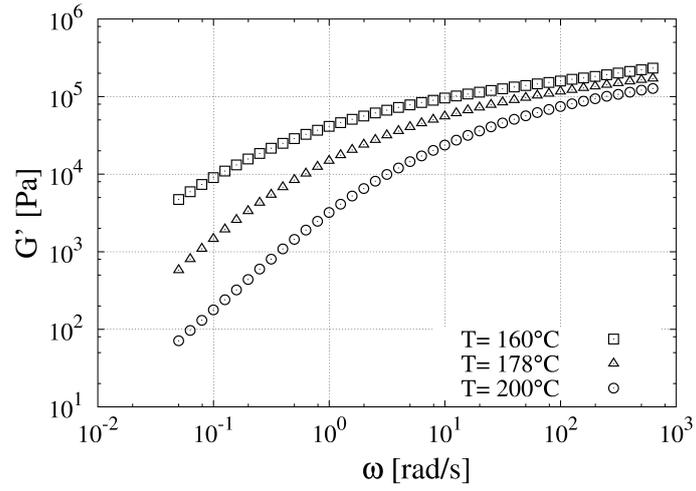


Figura B.5: Curvas de  $G'$  da amostra GPPS2.

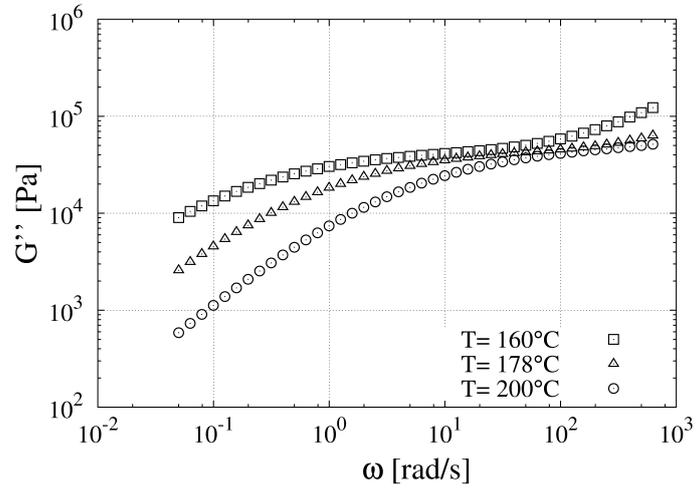


Figura B.6: Curvas de  $G''$  da amostra GPPS2.

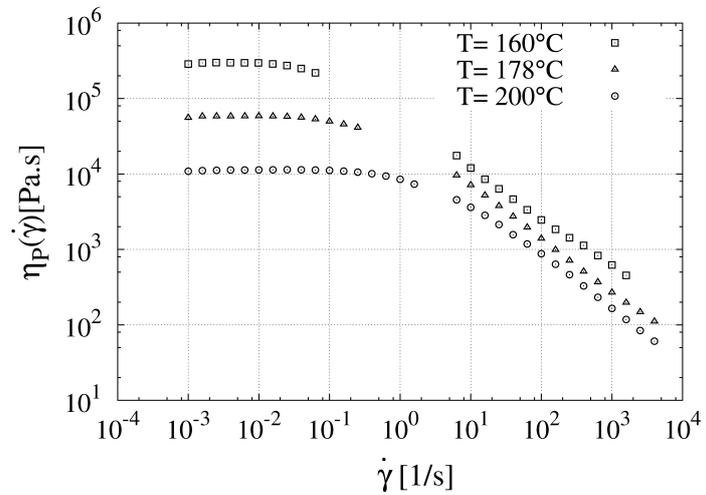


Figura B.7: Curvas de  $\eta(\dot{\gamma})$  da amostra GPPS2.

# ANEXO C

## Resolução de escoamentos no Pacote de CFD OpenFOAM

O OpenFOAM surgiu quando Henry Weller e Hrvoje Jasak criaram o FOAM (*Field Operation and Manipulation*) para operar e manipular campos tensoriais voltado para a solução de problemas de fluidodinâmica computacional. No ano de 2004, o FOAM tornou-se de domínio público através da licença GPL (*Gnu Public License*) e passou a ser denominado OpenFOAM (*Open Field Operation and Manipulation*). O *software* é baseado em um conjunto eficiente e flexível de módulos escritos em C++ que são usados com intuito de construir *solvers*, utilitários e bibliotecas (WELLER *et al.*, 1998). No OpenFOAM, os *solvers* são aplicativos para resolver problemas específicos de engenharia enquanto os utilitários são aplicativos desenvolvidos para executar tarefas de pré e pós-processamento. Já as bibliotecas são usadas pelos *solvers* e utilitários. Elas aproximam a linguagem da programação à linguagem da modelagem matemática através da programação orientada a objetos e da técnica de sobrecarregamento de operadores.

Para resolver um problema de CFD no OpenFOAM é necessário gerar a estrutura de diretórios necessária para efetuar a simulação, gerar a geometria, gerar a malha e definir parâmetros da simulação (pré-processamento), efetuar a resolução numérica do problema e visualizar os resultados (pós-processamento). Cada caso simulado segue uma estrutura de diretórios que contém arquivos com as informações necessárias para simular o caso, como a descrição da geometria, detalhes da malha e condições de contorno, parâmetros dos métodos numéricos e propriedades físicas do problema. A estrutura de diretórios para um caso genérico pode ser conferida na Figura C.1. O diretório principal (definido como `<case>`) contém diretórios e arquivos de configuração. O `<0>` é o diretório do tempo que contém os arquivos individuais de dados para os campos das variáveis tratadas no caso (por exemplo, campo de velocidade, pressão, tensão). O diretório `<constant>` deve conter os arquivos de propriedades físicas pertinentes ao caso, por exemplo,

transportProperties, viscoelasticProperties, turbulenceProperties. A descrição completa da geometria e da malha deve ser incluída no diretório polyMesh, nos arquivos blockMeshDict e boundary. Já o diretório <system> contém os arquivos associados ao procedimento de solução do caso: o controlDict, fvSolution e o fvSchemes. No controlDict define-se os parâmetros de controle da simulação tais como início e término da simulação, passo de tempo da simulação, intervalo de escrita de dados. No fvSolution é definido os métodos para resolução do sistema de equações lineares, parâmetros de controle do algoritmo de solução do campo de escoamento. O fvSchemes seleciona as aproximações de discretização dos termos derivativos por volumes finitos usados na solução do problema.

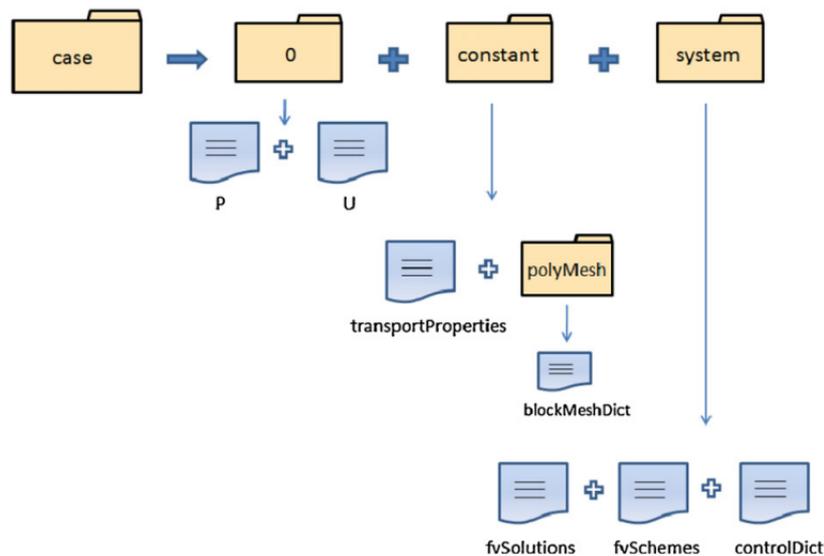


Figura C.1: Estrutura de diretórios que contém os arquivos de configuração da simulação (adaptado de HOLMES, FAVERO e OSSWALD, 2012).

Entre as principais vantagens de se usar o OpenFOAM estão: código aberto e escrito em C++, ferramentas de geração de malha e visualizador de resultados incorporados ao pacote, generalidade da malha (estruturada e não-estruturada), possibilidade de interação direta com os desenvolvedores do pacote, ampla faixa de aplicações na engenharia, possibilidade de executar simulações de grande porte em um cluster de computadores, ferramentas de exportação de resultados para visualização em outros programas gráficos, disponibilidade de diferentes solvers para a resolução do sistema linear de equações e variedade dos esquemas de interpolação. Quanto ao pós-processamento, o OpenFOAM possui o ParaView (<http://www.paraview.org/>), que é uma multi-plataforma de código aberto para análise e visualização de dados.

Para usar o OpenFOAM a nível de desenvolvedor é necessário ter conhecimento em C++ e um conhecimento básico no código do OpenFOAM. Atualmente as fontes sobre programação no OpenFOAM estão em seus manuais (*User's Guide* e

*Programmer's Guide*) e em alguns trabalhos dos desenvolvedores do código (JASAK, 1996),(WELLER *et al.*, 1998). A linguagem de programação do C++ contempla características da programação orientada a objetos tais como abstração, classe, encapsulamento, herança e poliformismo. A técnica de orientação a objetos usada pelo OpenFOAM permite criar tipos de dados muito próximos aos usados na mecânica do contínuo. O sobrecarregamento de operadores permite que a simbologia matemática usual seja aplicada para operações básicas. Assim, as equações da mecânica do contínuo apresentadas como equações diferenciais parciais e os conceitos de escalares, vetores, tensores e seus respectivos campos, bem como a álgebra tensorial e sistemas de unidades podem ser invocados no OpenFOAM usando uma sintaxe parecida com a notação matemática usual (FAVERO, 2009). Conforme mencionado neste trabalho, encontra-se disponível no OpenFOAM o *solver viscoelasticFluidFoam*, implementado por FAVERO (2009), FAVERO *et al.* (2010a), para a simulação do escoamento isotérmico de fluidos viscoelásticos. A seguir será feita uma descrição dos principais trechos do *solver*, na qual o leitor pode observar a correspondência da interpretação da linguagem utilizada pelo OpenFOAM.

## Escoamentos viscoelásticos: descrição do *solver viscoelasticFluidFoam*

O *solver viscoelasticFluidFoam*, que é disponibilizado nas versões OpenFOAM-1.6-ext e OpenFOAM-1.5-dev, pode ser empregado para resolver o escoamento transiente e isotérmico de um fluido viscoelástico. No trabalho de FAVERO (2009) é descrito que para fim de implementação, a equação de quantidade de movimento (Eq. 2.2) foi considerada da seguinte forma:

$$\frac{\partial(\mathbf{U})}{\partial t} + \nabla \cdot (\mathbf{U}\mathbf{U}) - \frac{\eta_S + \eta_P}{\rho} \nabla \cdot (\nabla \mathbf{U}) = -\nabla \frac{p}{\rho} + \nabla \cdot \frac{\boldsymbol{\tau}_P}{\rho} - \frac{\eta_P}{\rho} \nabla \cdot (\nabla \mathbf{U}) \quad (\text{C.1})$$

O algoritmo implementado no arquivo `viscoelasticFluidFoam.C` para resolver a Eq. C.1 está descrito no código a seguir:

Código C.1: *Solver viscoelasticFluidFoam.C.*

---

```

1 #include "fvCFD.H"
#include "viscoelasticModel.H"

int main(int argc, char *argv[])
5 {
```

```

7  # include "setRootCase.H"

9  # include "createTime.H"
   # include "createMesh.H"
11 # include "createFields.H"
   # include "initContinuityErrs.H"

Info<< "\nStarting time loop\n" << endl;

while (runTime.run())

{

#     include "readPISOControls.H"
21 #     include "readTimeControls.H"
   #     include "CourantNo.H"
23 #     include "setDeltaT.H"

25     runTime++;

27     Info<< "Time = " << runTime.timeName() << nl << endl;

29     // Pressure-velocity SIMPLE corrector loop
   for (int corr = 0; corr < nCorr; corr++)
31     {
       // Momentum predictor

       tmp<fvVectorMatrix> UEqn
35         (
           fvm::ddt(U)
37           + fvm::div(phi, U)
           - visco.divTau(U)
39           );

41         UEqn().relax();

43         solve(UEqn() == -fvc::grad(p));

45         p.boundaryField().updateCoeffs();
       volScalarField rUA = 1.0/UEqn().A();
47         U = rUA*UEqn().H();
       UEqn.clear();
49         phi = fvc::interpolate(U) & mesh.Sf();
       adjustPhi(phi, U, p);

       // Store pressure for under-relaxation
53         p.storePrevIter();

```

```

55     // Non-orthogonal pressure corrector loop
    for (int nonOrth=0; nonOrth<=nNonOrthCorr; nonOrth++)
57     {
        fvScalarMatrix pEqn
59         (
            fvm::laplacian(rUA, p) == fvc::div(phi)
61         );

63         pEqn.setReference(pRefCell, pRefValue);
        pEqn.solve();

        if (nonOrth == nNonOrthCorr)
67         {
            phi -= pEqn.flux();
69         }
    }

#    include "continuityErrs.H"

    // Explicitly relax pressure for momentum corrector
75    p.relax();

77    // Momentum corrector
    U -= rUA*fvc::grad(p);
79    U.correctBoundaryConditions();

81    visco.correct();
}

runTime.write();

Info<< "ExecutionTime = "
87     << runTime.elapsedCpuTime()
    << " s\n\n" << endl;
89 }

91 Info<< "End\n" << endl;

93 return(0);
}

```

---

A primeira linha do Código C.1 declara a biblioteca `fvCFD.H`, que é uma biblioteca necessária em todos os *solvers* do OpenFOAM e é usada para acessar outras bibliotecas importantes para o funcionamento do código. Na segunda linha é declarada a biblioteca `viscoelasticModel.H` que é usada para armazenar instruções

para a troca de dados entre o arquivo principal do *solver* e os arquivos que definem os modelos constitutivos. A função `main` engloba o código fonte principal e possui argumentos de entrada `argc` e `argv`, que contém informações sobre as condições de simulação tais como o diretório e o nome do caso. Estes argumentos são lidos pelo programa para a execução do *solver* via linha de comando. A biblioteca `setRootCase.H` é usada para testar a validade dos argumentos `argc` e `argv` da simulação.

As próximas duas bibliotecas declaradas `createTime.H` e `createMesh.H` (linhas 9 e 10) são responsáveis pela criação de bancos de dados para o armazenamento de informações do caso simulado e da malha. Estas bibliotecas são usadas por diversos *solvers* do OpenFOAM e permitem acessar dados relativos ao tempo inicial, passo de tempo, tempo final da simulação, possuem informações sobre os volumes de controle e condições de contorno.

Na linha 11 é declarada a biblioteca `createFields.H` (código C.2), que é utilizada para ler os campos iniciais de pressão `p`, velocidade `u` e realizar a leitura e criação do campo escalar de fluxo `phi` normal a superfície das células (header `createPhi.H`). O código a seguir demonstra como é feita a declaração das variáveis na biblioteca `createFields.H`.

Código C.2: Biblioteca `createFields.H` para o *solver* `viscoelasticFluidFoam`.

```

Info << "Reading field p\n" << endl;
2   volScalarField p
   (
4     IOobject
   (
6       "p",
       runtime.timeName(),
8       mesh,
       IOobject::MUST_READ,
10      IOobject::AUTO_WRITE
   ),
12    mesh
   );

Info << "Reading field U\n" << endl;
16  volVectorField U
   (
18    IOobject
   (
20      "U",
       runtime.timeName(),
22      mesh,
       IOobject::MUST_READ,
24      IOobject::AUTO_WRITE

```

```

        ),
26     mesh
    );

#   include "createPhi.H"

32     label pRefCell = 0;
    scalar pRefValue = 0.0;
34     setRefCell(p, mesh.solutionDict().subDict("PISO"), pRefCell, pRefValue);

36     // Create viscoelastic model
    viscoelasticModel visco(U, phi);

```

---

A pressão e a velocidade são variáveis de campo e dependem de uma informação associada a cada ponto no espaço. Deste modo, deve existir em um código com orientação a objetos, uma classe `volScalarField` e `volVectorField`. A biblioteca `createFields.H` declara as variáveis a partir de outra da classe chamada `IObject`, que define os atributos de um objeto de modo a fornecer meios para a entrada e/ou saída de dados. Já o comando `viscoelasticModel visco(U, phi)` cria o modelo viscoelástico e troca de informações entre a função principal e a função que contém os modelos constitutivos, permitindo que estes sejam chamados e executados. A `createFields.H` deve ser criada pelo programador (desenvolvedor do OpenFOAM) para atender as necessidades de cada *solver*.

Na linha 12 é declarada a biblioteca `initContinuityErrs.H`, que é responsável por inicializar e armazenar o erro relativo da equação da continuidade e na linha 16 é iniciado o laço de tempo. O primeiro comando no interior do laço é a declaração do *header* `readPISOControls.H` para a leitura dos parâmetros do método de acoplamento pressão-velocidade e das condições de ortogonalidade da malha. O comando `while(runTime.run())` não requer o fornecimento do incremento de tempo para cada vez que o laço é executado e a simulação não será interrompida antes de chegar no final a não ser por um erro ou pelo usuário. O `viscoelasticFluidFoam` faz o cálculo do incremento de tempo com base no valor do número de *Courant* ( $Co$ ) e utiliza três bibliotecas: `readTimeControls.H`, `CourantNo.H` e `setDeltaT.H`. A primeira faz a leitura das informações de passo de tempo ajustável, valor máximo de  $Co$  e passo de tempo máximo especificado pelo usuário. A segunda biblioteca calcula os números de  $Co$  médio e máximo do domínio, enquanto a terceira efetua o cálculo do valor do incremento no tempo necessário para satisfazer o valor máximo de  $Co$  definido pelo usuário.

No próximo passo (linha 30), inicia-se o laço para a correção pressão-velocidade. A solução da equação de conservação de quantidade de movimento é implementada

no OpenFOAM conforme as linhas 36, 37 e 38 do Código C.1, onde é possível identificar os elementos da Equação C.1. Neste laço tem-se a construção da matriz `UEqn` (classe `fvVectorMatrix`) que será usada para obter a solução. Também é feito o armazenamento de todos os termos discretizados por volumes finitos da equação de quantidade de movimento na matriz menos o termo da pressão. O termo da derivada temporal é implementado pelo operador `ddt` e o transporte convectivo pelo operador `div` usando o fluxo  $\phi$  de volume nas faces dos volumes de controle `surfaceScalarField`:

$$\phi = \int_{S_V} \mathbf{U} \cdot \hat{\mathbf{n}} dS \quad (\text{C.2})$$

A biblioteca `fvm.H` reúne funções para realizar operações implícitas de discretização pelo método dos volumes finitos. A classe `fvm` discretiza os termos que irão ser resolvidos na simulação e constrói um sistema de equações lineares. O comando `visco.divTau(U)` possui todas as parcelas referentes aos termos viscosos e elásticos da tensão e será discutido posteriormente. O comando `UEqn().relax()` faz um sobre-relaxamento da equação da continuidade baseado em valores de relaxação fornecidos pelo usuário e, desta forma, condiciona a matriz para a solução. No próximo passo, a equação de quantidade de movimento é resolvida com o comando `solve(UEqn() == -fvc::grad(p))` e consiste na primeira etapa do acoplamento pressão-velocidade. Neste cálculo, a classe `fvc` realiza operações explícitas de discretização dos termos presentes nas equações e os termos discretizados não são armazenados em uma matriz.

O comando `p.boundaryField().updateCoeffs()` atualiza as condições de contorno para a pressão e o comando `volScalarField rUA = 1.0/UEqn().A()` calcula o valor de 1.0 divididos pelos coeficientes  $a_P$  que serão armazenados na variável `rUA` do tipo `volScalarField`. No próximo comando `U = rUA*UEqn().H()` é feito o cálculo simplificado dos valores de  $\mathbf{U}$  necessários para a equação da pressão. Esta é uma manipulação algébrica da equação da quantidade de movimento necessária para entrar na equação da pressão. Em seguida é calculado o fluxo `phi` (`phi = fvc::interpolate(U) & mesh.Sf(); adjustPhi(phi, U, p)`). O comando `p.storePrevIter()` armazena a pressão calculada na iteração anterior.

Na linha 56 inicia-se o laço para a correção pressão-velocidade, onde inicialmente é feita a definição e cálculo da pressão. O comando `pEqn.setReference(pRefCell, pRefValue)` utiliza os valores de `pRefCell` e `pRefValue` para setar os valores de referência para a pressão. O comando `pEqn.solve()` resolve a equação da pressão e o comando `phi -= pEqn.flux()` posteriormente faz a correção. A biblioteca `continuityErrs.H` faz o cálculo dos erros associados à equação da continuidade. O comando `p.relax()` realiza relaxamento explícito da pressão

e o comando `U -= rUA*fvc::grad(p)` aplica a correção da velocidade. O comando `U.correctBoundaryConditions()` corrige as condições de contorno para a velocidade. Ainda no laço da correção pressão-velocidade tem-se o comando `visco.correct()` que resolve a equação constitutiva e atualiza os valores das tensões para serem usados na equação de conservação de quantidade de movimento.

Para a saída de resultados em arquivos utiliza-se o comando `runTime.write()` e o comando `runTime.elapsedCpuTime()` retorna o tempo de simulação. Por fim é necessário repetir o cálculo para um número especificado de corretores até o fim da simulação. Note que o *loop for* em `nCorr` é um *loop* que efetua vários passos corretores da velocidade para vários passos preditores da velocidade. Em outros *solvers* do OpenFOAM, tais como o `icoFoam`, o referido *loop* efetua vários passos corretores da velocidade para um único passo preditor da velocidade. Segundo FAVERO (2009), o procedimento usado para resolver o problema de escoamento de fluidos viscoelásticos no `viscoelasticFluidFoam` pode ser resumido em 4 passos:

1. Considerando campos conhecidos de velocidade  $\mathbf{U}$ , pressão  $p$  e tensão  $\boldsymbol{\tau}$  a equação de quantidade de movimento é resolvida implicitamente para cada componente do vetor velocidade, obtendo-se  $\mathbf{U}^*$ . O gradiente da pressão e o divergente da tensão são calculados explicitamente usando os valores do passo anterior.
2. Com os novos valores de velocidade  $\mathbf{U}^*$  calcula-se o novo campo de pressão  $p^*$  e posteriormente corrige-se a velocidade resultando em  $\mathbf{U}^{**}$  que satisfaz a equação da continuidade.
3. É feito o cálculo de cada componente do tensor das tensões  $\boldsymbol{\tau}^*$  usando uma equação constitutiva.
4. Para soluções mais precisas em escoamentos transientes pode-se iterar algumas vezes os passos 1, 2 e 3 dentro de um mesmo instante de tempo, sendo que para isto os valores de  $\mathbf{U}$ ,  $p$  e  $\boldsymbol{\tau}$  são atualizados com os valores de  $\mathbf{U}^{**}$ , pressão  $p^*$  e tensão  $\boldsymbol{\tau}^*$ .

Após descrito o código principal do `viscoelasticFluidFoam`, torna-se necessário lembrar que o *solver* usa a biblioteca `viscoelasticModel.H`, cujo código correspondente (`viscoelasticModel.C`) faz a leitura das propriedades do fluido viscoelástico e retorna o valor do campo de tensão calculado pelo modelo constitutivo. Estes códigos são responsáveis pela generalização do *solver*, o que permite que sejam utilizados diferentes modelos constitutivos. Como ilustração e para conhecimento do leitor, será mostrado a seguir o conteúdo do arquivo `Giesekus.C`.

### Código C.3: Modelo viscoelástico Giesekus.C

---

```

1  #include "Giesekus.H"
   #include "addToRunTimeSelectionTable.H"

   // * * * * * Static Data Members * * * * * //

   namespace Foam
   {
7   {
       defineTypeNameAndDebug(Giesekus, 0);
9       addToRunTimeSelectionTable(viscoelasticLaw, Giesekus, dictionary);
   }

   // * * * * * Constructors * * * * * //
13  Foam::Giesekus::Giesekus
   (
15     const word& name,
       const volVectorField& U,
17     const surfaceScalarField& phi,
       const dictionary& dict
19  )
   :
21     viscoelasticLaw(name, U, phi),
       tau_
23     (
         IObject
25         (
             "tau" + name,
27             U.time().timeName(),
             U.mesh(),
29             IObject::MUST_READ,
             IObject::AUTO_WRITE
31         ),
         U.mesh()
33     ),
       rho_(dict.lookup("rho")),
35     etaS_(dict.lookup("etaS")),
       etaP_(dict.lookup("etaP")),
37     alpha_(dict.lookup("alpha")),
       lambda_(dict.lookup("lambda"))
39 {}

41 // * * * * * Member Functions * * * * * //
   Foam::tmp<Foam::fvVectorMatrix> Foam::Giesekus::divTau(volVectorField& U) const
43 {
       dimensionedScalar etaPEff = etaP_;

       return

```

```

47     (
        fvc::div(tau_/rho_, "div(tau)")
49     - fvc::laplacian(etaPEff/rho_, U, "laplacian(etaPEff,U)")
        + fvm::laplacian( (etaPEff + etaS_)/rho_, U, "laplacian(etaPEff+etaS,U)")
51     );
    }

void Foam::Giesekus::correct ()
55 {
    // Velocity gradient tensor
57     volTensorField L = fvc::grad(U());

    // Convected derivate term
59     volTensorField C = tau_ & L;

    // Twice the rate of deformation tensor
63     volSymmTensorField twoD = twoSymm(L);

    // Stress transport equation
65     fvSymmTensorMatrix tauEqn
67     (
        fvm::ddt(tau_)
69     + fvm::div(phi(), tau_)
        ==
71     etaP_/lambda_*twoD
        + twoSymm(C)
73     - (alpha_/etaP_)*(tau_ & tau_)
        - fvm::Sp(1/lambda_, tau_)
75     );

77     tauEqn.relax();
    tauEqn.solve();
79 }

```

---

A primeira linha do Código C.3 declara a biblioteca `Giesekus.H` que é exclusiva do modelo Giesekus e contém informações para a construção da classe deste modelo. Nesta biblioteca é construída a classe `Giesekus`, onde são declarados a incógnita  $\boldsymbol{\tau}$  e os parâmetros  $\rho$ ,  $\eta_S$ ,  $\eta_P$ ,  $\lambda$  e  $\alpha$ . A biblioteca `addToRunTimeSelectionTable.H` possui macros para permitir uma fácil inserção do tempo de execução dentro da classe.

Após a criação da classe do modelo, tem-se a partir da linha 42 do Código C.3 a implementação da função `divTau(volVectorField& U)` que retorna o valor de  $\boldsymbol{\tau}$ . Esta função é usada dentro da função principal para resolver a equação da quantidade de movimento no Código C.1 que retorna as parcelas dos termos da tensão do solvente e da tensão polimérica, bem como os termos da formulação DEVSS. A partir da linha

54 tem-se a função `correct` onde é definido e implementado o modelo constitutivo. Segundo FAVERO (2009), para facilitar e tornar mais clara a implementação e o entendimento do código foram declarados os parâmetros  $L$ ,  $\mathbf{C}$  e `twoD`. O parâmetro  $L$  armazena o valor do gradiente da velocidade ( $\nabla\mathbf{U}$ ) calculado explicitamente (`fvC`), enquanto o parâmetro  $\mathbf{C}$  armazena valor do produto escalar entre  $L$  e  $\boldsymbol{\tau}$  ( $\mathbf{C} = \boldsymbol{\tau} \cdot L$ ). Já o parâmetro `twoD` recebe a operação da função `twoSymm()` sobre o valor de  $L$ . A função calcula o valor de `twoD` =  $2D = 2(1/2)(L + L^T)$ . Note que para visualizar o modelo constitutivo de Giesekus entre as linhas 67 e 75 do Código C.3 o leitor deve conhecer a linguagem do OpenFOAM, na qual por exemplo o operador `&` é responsável por executar a operação produto escalar.

Para outros detalhes sobre a implementação do *solver* recomenda-se a leitura do trabalho de FAVERO (2009), onde é apresentado e descrito o modelo PTT-Linear (Forma linear do modelo *Phan-Thien-Tanner*). Na versão OpenFOAM-1.6-ext, além do modelo de Giesekus e do PTT-Linear são disponibilizados os seguintes modelos constitutivos: DCP (Double Convected Pom-Pom constitutive model), FENE-CR (Finitely Extensible Nonlinear Elastic Chilcott-Rallison), FENE-P (Finitely Extensible Nonlinear Elastic-Peterlin), Feta-PTT (Fixed Eta Phan-Thien-Tanner), Leonov, Oldroyd-B, PTT-Exponential (Forma exponencial do modelo *Phan-Thien-Tanner*), S-MDCP (Simplified Modified Double Convected Pom-Pom), White-Metzner com o modelo Carreau-Yasuda para a viscosidade, XPP-DE (Extended Pom-Pom Double Equation) e XPP-SE (Extended Pom-Pom Single Equation), todos na forma multimodo.

## Escoamento não-isotérmico utilizando o *solver* viscoelasticFluidFoam

As equações governantes para o escoamento não-isotérmico, laminar e incompressível de fluidos viscoelásticos são as equações apresentadas na Sec. 2.1 (equação da continuidade e equação da quantidade de movimento) acrescidas da equação da energia:

$$\rho C_p \frac{DT}{Dt} = -\nabla \cdot \mathbf{q} + \boldsymbol{\tau} : \nabla \mathbf{U} \quad (\text{C.3})$$

em que  $\rho$  é a massa específica,  $C_p$  é o calor específico,  $\mathbf{U}$  é o vetor velocidade,  $\boldsymbol{\tau}$  é o tensor das tensões e  $\mathbf{q}$  é o vetor fluxo de calor que pode ser descrito pela lei de Fourier (BIRD *et al.* (1987); WACHS e CLERMONT (2000)).

Nos estudos de escoamentos de fluidos viscoelásticos foi observado experimentalmente a dependência das propriedades viscoelásticas com a temperatura, com o tempo e com a frequência experimental dos ensaios oscilatórios de pequena

amplitude. Segundo WACHS e CLERMONT (2000), para representar os materiais viscoelásticos sob efeito da temperatura é necessário efetuar uma correção dos parâmetros lineares  $\eta_0(T)$  e  $\lambda(T)$ . A equivalência tempo-temperatura implica que o comportamento viscoelástico a uma dada temperatura pode ser relacionado para uma outra temperatura apenas no deslocamento  $a(T)$  da escala de tempo através das seguintes equações:

$$\log[\eta_0(T)] = \log[a(T)] + \log[\eta_0(T_0)] \quad (\text{C.4})$$

$$\eta_0 = \eta_S + \eta_P \quad (\text{C.5})$$

$$\log[\lambda(T)] = \log[a(T)] + \log[\lambda(T_0)] \quad (\text{C.6})$$

Se a temperatura variar entre a temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) e  $T_g + 100\text{K}$ , o fator de deslocamento obedece a equação WLF (FERRY (1980); WACHS e CLERMONT (2000)):

$$\log a(T) = \frac{-C_1(T - T_0)}{C_2 + T - T_0} \quad (\text{C.7})$$

em que  $C_1$  e  $C_2$  são parâmetros da equação WLF.

O *solver viscoelasticFluidFoam* (FAVERO *et al.*, 2010a) já foi modificado para a utilização em escoamento não-isotérmico (HABLA *et al.*, 2012). No entanto, tais modificações ainda não encontram-se disponíveis no OpenFOAM e os modelos utilizados são caracterizados apenas por possuírem os parâmetros lineares ( $\lambda$  e  $\eta_P$ ). Como ainda existe uma lacuna entre os desenvolvimentos atuais e também a necessidade de estabelecer um conjunto ótimo de parâmetros de processamento para cada matéria-prima utilizada, o desenvolvimento e implementação de um código computacional para a simulação de processos não-isotérmicos envolvendo fluidos viscoelásticos é de suma importância. Para isso, são necessários os seguintes desenvolvimentos: (i) inserção do balanço de energia para permitir a análise não-isotérmica (ii) correção dos parâmetros lineares e não lineares de cada um dos modelos constitutivos que encontram-se na biblioteca `viscoelasticModel` através de um modelo termo-reológico (HABLA *et al.*, 2012; MACOSKO e LARSON, 1994), que represente os materiais viscoelásticos sob efeito da temperatura (iii) Validação do *solver* não-isotérmico. Desta forma, a seguir são apresentadas algumas modificações que estão sendo feitas no OpenFOAM para a simulação do escoamento não-isotérmico de fluidos viscoelásticos.

A estratégia de implementação utilizada inicia com a modificação na biblioteca `CreateFields.H`, onde é adicionado o campo escalar `T`, e a definição da

biblioteca `readTransportProperties.H`, conforme apresentado nos Códigos C.4 e C.5. Nesta nova versão, a leitura da massa específica não é mais realizada através da biblioteca `viscoelasticProperties.H`, pois, conforme será apresentado mais adiante, torna-se importante o uso desta informação a nível de *solver*. Também foi necessária a definição da biblioteca `ThermoProperties.H` (Código C.6).

---

Código C.4: Modificação na biblioteca `createFields.H`

---

```
1 // Temperature Field
   Info<< "Reading field T\n" << endl;
3   volScalarField T
   (
5     IOobject
       (
7         "T",
           runtime.timeName(),
9         mesh,
           IOobject::MUST_READ,
11        IOobject::AUTO_WRITE
       ),
13    mesh
   );
```

---

### Código C.5: Biblioteca readTransportProperties.H

---

```
Info<< "Reading TransportProperties\n" << endl;

IOdictionary TransportProperties
4   (
    IObject
6     (
        "TransportProperties",
8         runTime.constant(),
        mesh,
10        IObject::MUST_READ,
        IObject::NO_WRITE
12    )
    );

dimensionedScalar rho
16   (
        TransportProperties.lookup("rho")
18   );
```

---

### Código C.6: Biblioteca ThermoProperties.H

---

```
Info<< "Reading ThermoProperties\n" << endl;

IOdictionary ThermoProperties
2   (
    IObject
4     (
        "ThermoProperties",
6         runTime.constant(),
        mesh,
8         IObject::MUST_READ,
10        IObject::NO_WRITE
        )
12    );

dimensionedScalar Cp
14   (
        ThermoProperties.lookup("Cp")
16   );

dimensionedScalar k
20   (
        ThermoProperties.lookup("k")
22   );

dimensionedScalar Cl
24   (
```

```

26     ThermoProperties.lookup("C1")
    );

    dimensionedScalar C2
30     (
        ThermoProperties.lookup("C2")
32     );

    dimensionedScalar T0
34     (
36     ThermoProperties.lookup("T0")
    );

```

---

No Código C.7 são apresentados alguns trechos do *solver nonisothermalviscoelasticFluidFoam.C*, enquanto no Código C.8 são apresentadas as principais adaptações que foram realizadas no modelo Oldroyd-B, em que foi utilizada a equação WLF (Eq. C.7) para a correção dos parâmetros não-lineares do modelo constitutivo. Destaca-se na linha 30 do Código C.8 o endereço de um objeto genérico através do seu nome, que no caso foi utilizado para usar as informações do `volScalarField T` no nível de programação onde encontram-se implementados do modelos constitutivos viscoelásticos no OpenFOAM. O algoritmo SIMPLE, utilizado na modificação do `viscoelasticFluidFoam`, pode ser resumidamente descrito através das seguintes etapas:

- Resolução da equação da quantidade de movimento
- Construção e resolução da equação da pressão a partir da equação da continuidade
- Correção das velocidades e dos fluxos a partir do campo de pressão atualizado
- Resolução da equação da energia
- Resolução da equação constitutiva
- Atualização das propriedades físicas

O novo *solver nonisothermalviscoelasticFluidFoam.C* está em fase de verificação com dados numéricos da literatura. Posteriormente, pretende-se aplicar o *solver* na avaliação dos modelos Giesekus, EPTT e XPP. Espera-se que, além de poder ser usado pelo nosso e por outros grupos de pesquisa, possa contribuir para desenvolvimento da área de escoamento de fluidos viscoelásticos e, aliado às vantagens oferecidas pelo OpenFOAM, permitirá que sejam resolvidos processos

mais próximos aos encontrados na indústria, uma vez que estes apresentam como característica a variação de temperatura.

Código C.7: *Solver nonisothermalviscoelasticFluidFoam.C*

---

```
1 # include "readThermoProperties.H"
  # include "readTransportProperties.H"
3 # include "createFields.H"

5     tmp<fvVectorMatrix> UEqn
      (
7         fvm::ddt(U)
          + fvm::div(phi, U)
9         - (1.0/rho)*visco.divTau(U)
      );

      UEqn().relax();

15     // Solve energy equation
      tmp<fvScalarMatrix> TEqn
17     (
          //volScalarField viscous_dissp=(visco.tau() && fvc::grad(U));

          fvm::ddt((rho*Cp),T)
21         + fvm::div((rho*Cp*phi),T)
          - fvm::laplacian(k,T) ==
23         (visco.tauS() && fvc::grad(U)) + (visco.tau() && fvc::grad(U))
      );

      TEqn().relax();
27     TEqn().solve();
```

---

## Código C.8: *Solver* Oldroyd-B-WLF.C

```

1  // * * * * * Member Functions * * * * * //

3  Foam::tmp<Foam::fvVectorMatrix>
   Foam::Oldroyd_B_WLF::divTau(volVectorField& U) const
5  {
   // dimensionedScalar etaPEff = etaP_;

   return
9   (
       fvc::div(tau_, "div(tau)")
11  - fvc::laplacian(etaP_, U, "laplacian(etaPEff,U)")
       + fvm::laplacian( (etaP_ + etaS_), U, "laplacian(etaPEff+etaS,U)")
13  );
   }

17 void Foam::Oldroyd_B_WLF::correct()
   {
19   // Velocity gradient tensor
       volTensorField L = fvc::grad(U());

       // Convected derivate term
23   volTensorField C = tau_ & L;

       // Twice the rate of deformation tensor
25   volSymmTensorField twoD = twoSymm(L);

       // Use the local temperature

       const volScalarField& T = tau_.db().lookupObject<volScalarField>("T");

       // WLF shift factor a_T(T) and parameter correction
33   volScalarField aT = exp((- C1_*T + C1_*T0_)/(C2_ + T - T0_));

35   Info<< "max aT = " << max(aT).value() << nl << endl;
       Info<< "min aT = " << min(aT).value() << nl << endl;

       etaS_ = aT*etaS0_;
39   etaP_ = aT*etaP0_;
       lambda_ = aT*lambda0_;

       // Stress transport equation
43   fvSymmTensorMatrix tauEqn
       (
45   fvm::ddt(tau_)
           + fvm::div(phi(), tau_)

```

```
47     ==
        etaP_/lambda_*twoD
49     + twoSymm(C)
        - fvm::Sp(1/lambda_, tau_)
51     );

53     tauS_=etaS_*twoD;

55     tauEqn.relax();
        tauEqn.solve();
57 }
```

---