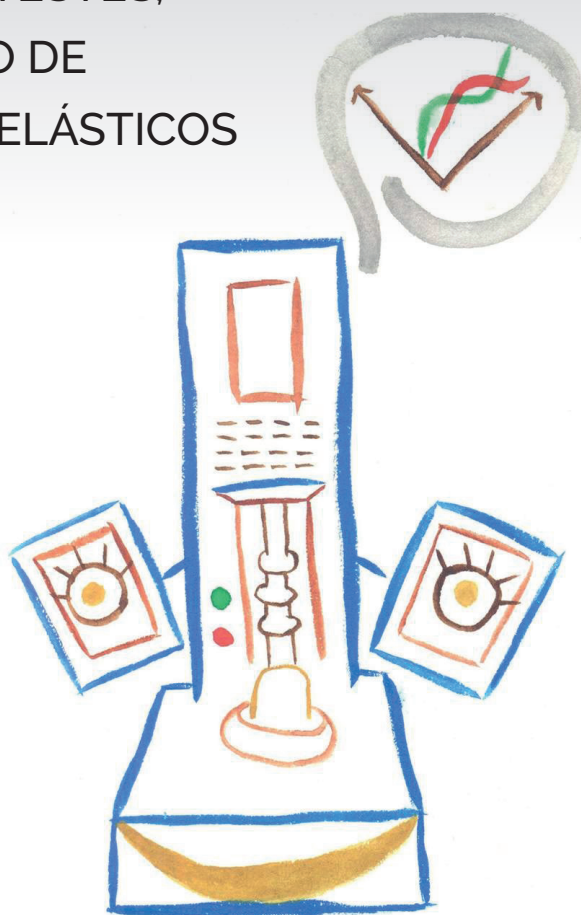


BREVIÁRIO DE REOLOGIA E REOMETRIA ROTACIONAL PRÁTICA

EQUIPAMENTOS, TESTES,
CARACTERIZAÇÃO DE
MATERIAIS VISCOELÁSTICOS

Loïc Hilliou



AUTOR

Loïc Hilliou

TÍTULO

Breviário de Reologia e Reometria Rotacional Prática
– Equipamentos, Testes, Caracterização de Materiais Viscoelásticos

IMAGEM DE CAPA

Clarissee Hilliou

DESIGN

Delineatura, Design de Comunicação

IMPRESSÃO

julho, 2020

DEPÓSITO LEGAL

470218/20

ISBN

978-989-901-724-5



A **cópia ilegal** viola os direitos dos autores.
Os prejudicados somos todos nós.

Copyright © 2020 | Loïc Hilliou

AGRADECIMENTOS

Estou muito grato a Sociedade Portuguesa de Reologia por ter tomado a iniciativa de patrocinar este projeto e por ter levado a cabo uma avaliação muito pertinente do livro. Assim agradeço as observações e correções de todos os que leram a primeira versão do livro: Maria Teresa Cidade, Catarina Leal, Olga Carneiro, Luís Baltazar e José António Martins. Agradeço os apoios da MTBrandão e da Norleq que tornaram possível a finalização deste projeto.

	Preâmbulo	ix
1.	O que é a reologia?	13
1.1.	A importância prática da reologia	15
1.2.	Vocabulário reológico	17
1.2.1.	Viscosidade, elasticidade e viscoelasticidade	17
1.2.2.	Efeito da taxa de deformação ou da tensão.	21
1.2.3.	Efeito do tempo, da temperatura e da pressão.....	28
2.	Reometria	33
2.1.	Os três passos da reometria	33
2.2.	Os diferentes tipos de reômetros rotacionais.....	36
2.3.	As geometrias de medição	42
3.	Os testes reológicos	49
3.1.	Aplicar uma tensão constante: ensaio de fluência.....	49
3.2.	Aplicar uma deformação constante: ensaio de relaxação de tensões.	52
3.3.	Aplicar uma taxa de deformação constante.....	54

3.4.	Obter a curva de fluxo.	56
3.5.	Ensaios dinâmicos: aplicar uma tensão ou deformação sinusoidal.	57
3.5.1.	Amplitude e frequência.	57
3.5.2.	Varrimento do tempo	60
3.5.3.	Varrimento da frequência: o espectro mecânico.	62
3.5.4.	Varrimento da amplitude: SAOS, MAOS e LAOS.	63
4.	Resolução de problemas experimentais.	67
4.1.	Aspetos práticos da curva de fluxo.	69
4.1.1.	Limitações do transdutor de tensão do reómetro	69
4.1.2.	Ajustar o tempo característico do teste ao relógio interno da amostra.	71
4.1.3.	Instabilidades.	74
4.1.4.	Escorregamento.	77
4.1.5.	Ilustração usando a reometria de um betume a baixa temperatura.	80
4.2.	Aspetos práticos na medição do espectro mecânico.	82
4.2.1.	Definir o regime linear e otimizar a qualidade do sinal medido.	82
4.2.2.	A inércia do reómetro.	84
4.2.3.	Alargar a janela de medição em frequência: o princípio da sobreposição tempo-temperatura.	86
5.	Aplicações práticas.	89
5.1.	Soluções de polímeros	94
5.2.	Polímeros fundidos.	101
5.3.	Emulsões e suspensões.	108
5.4.	Pastas e géis.	116
6.	Referências.	129
7.	Índice remissivo	137

PREÂMBULO

Livros que introduzem os conceitos da reologia e da reometria são numerosos, extensos e desenhados para vários tipos de leitores (alunos, técnicos, engenheiros, docentes, investigadores, etc.) com atividades em várias áreas científicas (da Ciência Alimentar à Engenharia Civil). Por outro lado, e infelizmente, esses livros tratam mais da reologia em geral, ou mais da reometria, mas raramente das duas coisas. Existem vários livros sobre a reologia de uma classe específica de material, e existem também livros focados sobre os materiais mas menos sobre a reometria e aspetos práticos da reologia. Assim, muitas vezes, a leitura de centenas de páginas (com alguma dificuldade, devido aos requerimentos teóricos e científicos, ou ao uso de um vocabulário técnico-científico específico consagrado na área científica do livro) não permite responder claramente às seguintes duas perguntas:

- 1) Como fazer para medir sem artefactos experimentais uma função reológica de um material?
- 2) Como interpretar os resultados reológicos para obter determinadas características viscoelásticas, físicas, químicas ou estruturais (da escala molecular até a escala macroscópica) de um material específico?

Este pequeno livro (breviário), destinado a um público alargado, pretende preencher o vazio técnico e científico acima identificado, respondendo de forma simplificada e resumida às seguintes perguntas:

- O que é a reologia?
- O que é a reometria?
- Quais são os diferentes tipos de reómetro e como funcionam?
- Como seleccionar o reómetro e o teste adequado para medir uma característica particular para um material específico?
- Como interpretar os dados reológicos no sentido de quantificar ou qualificar uma característica do material?

As respostas a todas essas questões são delineadas em 5 capítulos. No capítulo 1 é proposta uma introdução à reologia, onde são resumidos conceitos básicos de viscosidade e elasticidade, bem como é apresentado um glossário reológico que permitirá introduzir o vocabulário necessário para a leitura dos capítulos seguintes. O segundo capítulo trata da reometria, isto é, da medição das características reológicas dos materiais. São apresentados os vários equipamentos (reómetros) utilizados na caracterização reológica de materiais, com particular ênfase sobre os reómetros rotacionais, justificando assim o título do livro. A razão para esta escolha destes equipamentos é que oferecem uma vasta panóplia de testes permitindo a medição de várias características reológicas com uma quantidade relativamente pequena de amostra (na ordem do grama). O terceiro capítulo expõe os vários testes reométricos que permitem a medição de funções reológicas, ou utilizando um vocabulário menos especializado, que permitem a medição das diferentes propriedades viscoelásticas dos materiais. Desta forma, os três primeiros capítulos introduzem de uma forma simples e acessível

os princípios gerais da reologia e da reometria, ao mesmo tempo que apontam para referências bibliográficas que poderão proporcionar ao leitor o aprofundamento de conceitos teóricos e técnicos que não podem obviamente ser tratados com detalhe num breviário. O capítulo quatro pretende ajudar a identificar e resolver problemas experimentais. A motivação para tal capítulo vem da facilidade e rapidez em produzir um resultado experimental com um reómetro. No entanto, sabe-se que a interpretação dos resultados é uma tarefa complicada, principalmente quando defeitos experimentais devidos a uma especificidade reológica da amostra, ou associados a uma limitação técnica do reómetro, venham “mascarar” os resultados. Por fim, segue-se um quinto e último capítulo que se refere a aplicações práticas onde a reologia de quatro classes de materiais diferentes é abordada: as soluções de polímeros, os polímeros fundidos, as suspensões e emulsões (onde podemos classificar os compósitos e misturas de polímeros ou de outros materiais), e as pastas ou géis.

É bom salientar que este livro é um “breviário” de reologia e reometria rotacional, com particular ênfase sobre a reologia prática. Assim sendo, para os leitores que desejem informação mais aprofundada, os respetivos capítulos apontam para o tratamento mais alargado dos vários aspetos reológicos ou físico-químicos de cada classe de material contido em livros especializados ou artigos científicos.

1.

O QUE É A REOLOGIA?

A reolgia é a ciência que descreve, e tenta explicar, a deformação e o fluxo dos materiais. É uma ciência relativamente jovem, pois a comunidade dos reologistas entende que esta área científica foi criada em 1929, ano de nascimento da Sociedade Americana de Reologia [1]. Inspirado pelo livro de introdução sobre a reologia de Barnes, Hutton e Walters [2], podemos dividir a reologia em três pilares: a reometria, a reologia teórica e a reologia computacional.

A reometria visa medir as funções reológicas, aplicando deformações ou taxas de deformação simples, como um corte simples ou uma extensão uniaxial, e medindo as tensões transmitidas pelo material em resposta à solicitação mecânica (deformação ou taxa de deformação). Podemos referir aqui dois livros que descrevem de maneira extensa a reometria: o livro do J. D. Ferry [3], com ênfase na aplicação da reologia ao estudo de polímeros, e o livro editado por C. W. Macosko [4], com exemplos de aplicação da reometria ao estudo de suspensões e de sistemas

cosidade do bio-compósito depende ainda de características intrínsecas do material como a percentagem em fibras, a degradação térmica do bioplástico, etc. Uma viscosidade demasiado baixa impossibilita a extrusão de uma fita, pois o material não tem a “consistência” necessária para tal (ver imagem B na Figura 1.1). Por outro lado, o fundido deve apresentar uma elasticidade suficiente para poder suportar uma extensão rápida, permitindo estirar o material para produzir uma fita de espessura e largura determinadas (ver fotografia C na Figura 1.1). Assim, é imprescindível conhecer a viscosidade e a elasticidade do bio-compósito nas condições em que ele é processado: taxa de corte e temperatura na feira retangular, razão de puxo imprimida pelos rolos de puxo, e cristalização induzida pela deformação durante o arrefecimento.

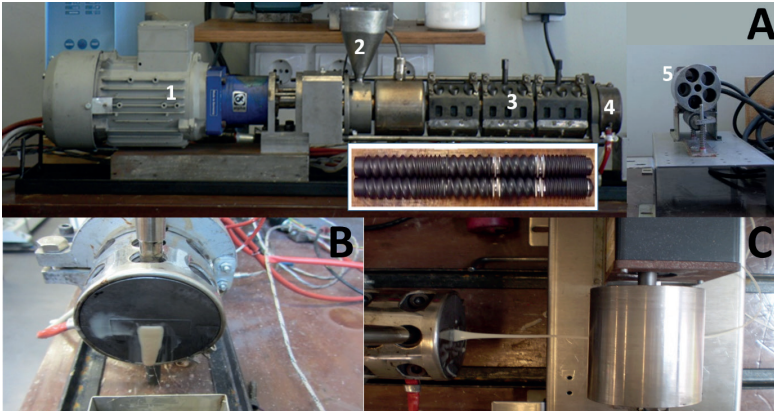


Figura 1.1. Extrusão de uma fita de plástico. **A)** Extrusora de pequena escala (30-300 gramas por hora [7]): motor (1), tremonha de alimentação (2), blocos aquecidos do cilindro (3) onde os parafusos ilustrados na caixa branca encaixam, feira retangular para extrudir uma fita (4) e sistema de puxo (5) para estirar a fita. **B)** Um fundido de plástico de baixa viscosidade extrudido pela feira retangular. **C)** Um fundido de plástico extrudido pela feira retangular e deformado pelo puxo.

$\sigma = \frac{F}{S}$ é a tensão, isto é uma força F (em Newton, N) aplicada sobre uma área S (em metros quadrados, m^2) de fluido. A equação (1.1) define a seguinte unidade para a viscosidade:

$$\eta = \frac{\sigma}{\dot{\gamma}} = \frac{Fd}{SV} = \frac{N \times m}{m^2 \times m \times s^{-1}} = N \times m^{-2} \times s = Pa \times s$$

Tomando o exemplo ilustrado na Figura 1.2 de um fluido de viscosidade η confinado entre 2 discos de raio R e separados por uma distância d , a lei de Newton significa que quando o disco inferior gira com uma velocidade constante V , o fluido assim movimentado transmite uma tensão de corte σ sobre o disco superior.

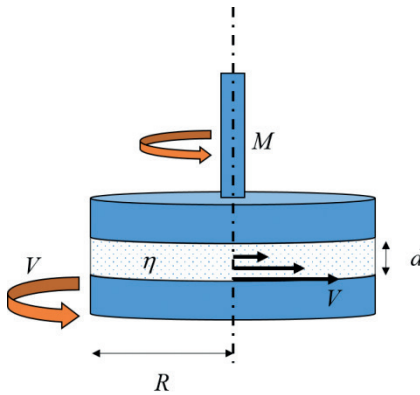


Figura 1.2. Um fluido com viscosidade η e espessura d submetido a uma taxa de deformação imposta pela rotação com velocidade V do disco inferior, transmite um binário M sobre o eixo do disco superior.

Para manter o disco de cima fixo, seria necessário aplicar um binário de valor $M = \sigma 2\pi R^3 = \eta \frac{V}{d} 2\pi R^3$ no sentido contrário ao fluxo do fluido.

onde G é o **módulo de elasticidade** do material, em Pascal (Pa) ou seja em Nm^{-2} .

Para visualizar em concreto o conceito da elasticidade, podemos considerar a experiência realizada por Hooke ilustrada na Figura 1.3. Se pendurarmos uma massa m numa mola de secção S e com um módulo de elasticidade G , exercemos uma força F proporcional à massa m ($F = mg$) onde g é a constante gravitacional universal) sobre a mola que se estira até um comprimento L relativamente ao seu comprimento inicial, L_0 .

Segundo Hooke, o deslocamento L (ou a deformação L/L_0) é dado por $\sigma = \frac{F}{S} = \frac{mg}{S} = G\gamma = G \frac{L}{L_0} \leftrightarrow L = \frac{mg L_0}{SG}$.

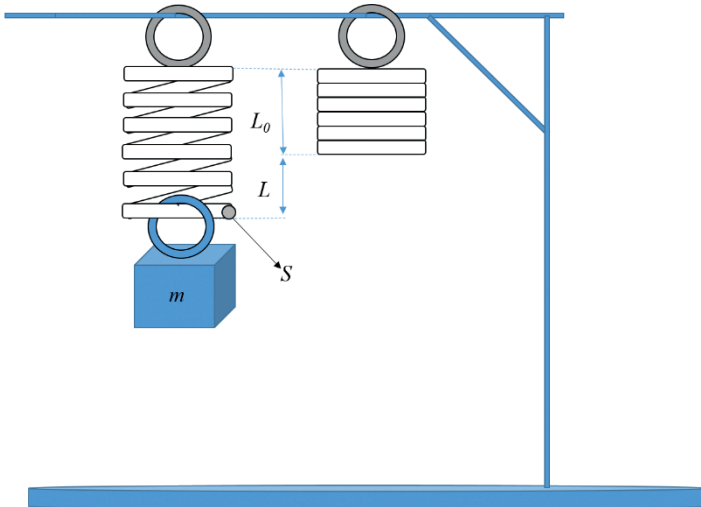


Figura 1.3. A experiência de Hooke: aplicar um peso m sobre uma mola e medir a sua deformação.

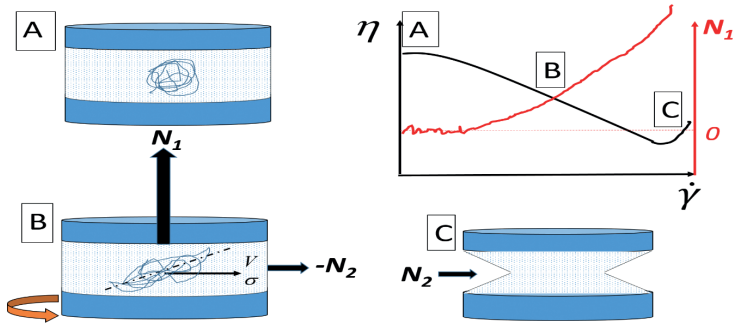


Figura 1.6. O comportamento Newtoniano da viscosidade está relacionado com a pouca influência da taxa de corte sobre a conformação da cadeia de polímero (A). No regime reofluidificante, a cadeia adota uma conformação ligeiramente anisotrópica e orienta-se na direção do fluxo provocando tensões (N_1 e N_2) nas direções normais à direção do fluxo V e da tensão de corte σ (B). Quando as tensões normais são maiores do que σ , desenvolve-se uma instabilidade elástica provocando a fratura do polímero na superfície da amostra (C).

Para fluxos rápidos que obrigam uma cadeia de polímero a adotar uma conformação anisotrópica (por exemplo, de forma elipsoidal) no sentido do corte, desenvolve-se uma força normal F_1 no fundido, afastando os dois discos (**efeito de Weissenberg**, ver a capa do livro de Tanner e Walters [1] que ilustra a subida de uma solução concentrada de polímero ao longo da vara que a agita). Esta força resulta da necessidade da cadeia regressar à sua conformação de equilíbrio estático (isotrópica). Esta força normal dá origem à **primeira diferença de tensões normais** N_1 . De igual modo, uma segunda força F_2 , da mesma origem física que F_1 , desenvolve-se radialmente dando origem à **segunda diferença de tensões normais** N_2 . As definições matemáticas de N_1 e N_2 podem ser encontradas com detalhe em [4] e [6]. Na prática, $N_2 < 0$ e $-N_2 < N_1$. Estas diferenças de forças normais crescem com a taxa de corte. Como

mento é também chamado **sólido de Bingham**. Sendo assim, o sólido de Bingham é definido com um módulo de elasticidade G e uma viscosidade Newtoniana η . Bingham usou duas equações constitutivas (de Hooke e de Newton) para definir este tipo de sólido capaz de fluir com uma viscosidade Newtoniana η quando a tensão de cedência σ_y é ultrapassada:

$$\sigma_0 < \sigma_y \rightarrow \sigma_0 = G\gamma \tag{1.4}$$

$$\sigma_0 > \sigma_y \rightarrow \sigma_0 = \eta\dot{\gamma} \tag{1.5}$$

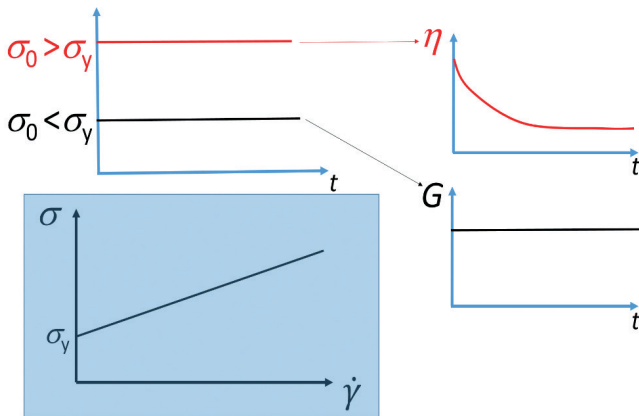


Figura 1.8. Definição do comportamento plástico (curvas a vermelho) resultando da aplicação de uma tensão constante σ_0 . O quadro azul apresenta a curva de fluxo de um sólido plástico de Bingham com tensão de cedência σ_y abaixo da qual uma resposta de sólido de elasticidade G é obtida.

2.

REOMETRIA

A reometria é a parte experimental da reologia. O desenho de equipamentos e métodos visando a medição de funções reológicas, tal como a viscosidade, é a atividade básica da reometria. No entanto, antes de descrever o funcionamento dos principais equipamentos (os reómetros) é necessária uma definição mais detalhada da reometria.

2.1. Os três passos da reometria

Para se obterem dados reológicos fiáveis, é imprescindível a utilização cuidada de equipamentos e a definição de métodos de análise dos ensaios efectuados. A reometria consiste em três passos importantes que devem ser seguidos: i) a excitação do material: a aplicação de uma deformação, uma velocidade de deformação ou uma tensão que definem os parâmetros do teste; ii) a medição da resposta do material à excitação, bem como dos parâmetros do teste; e por fim, iii) a análise dos resultados do teste, que envolve a relação da excitação com a resposta do material, permitindo assim definir as suas características reológicas.

exemplo o tempo, a temperatura, um campo eletromagnético, etc.). Para dar um exemplo, podemos considerar o teste reológico utilizado em reometria capilar e ilustrado na Figura 2.1. O pistão é movimentado com uma velocidade constante V , aplicando assim uma taxa constante de corte $\dot{\gamma}$ (*input*) ao material dentro do capilar. A temperatura da amostra é mantida constante e o reómetro mede a queda da pressão ΔP (*output*) devida ao fluxo de material dentro do capilar. Basicamente este é o único teste que se pode realizar com esse reómetro [15].

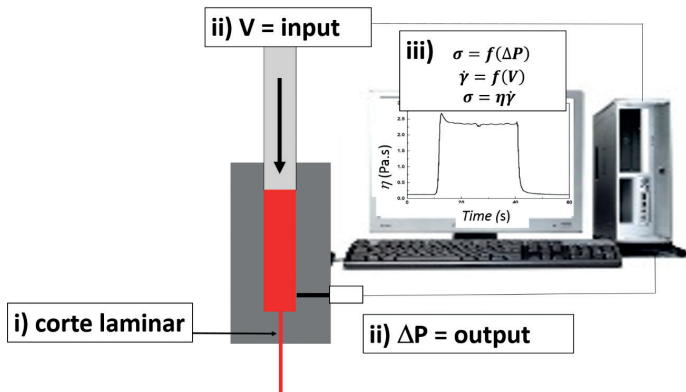


Figura 2.1. Princípio da reometria capilar utilizando 3 passos: **i)** um corte laminar que é imposto no fluido (a vermelho) forçando o mesmo a velocidade constante dentro de um capilar; **ii)** os parâmetros do teste são a velocidade constante do pistão V (*input*) e a queda de pressão medida no reservatório do reómetro (*output*); **iii)** os parâmetros do teste (V e ΔP) são relacionados com a tensão (σ) e a taxa de corte ($\dot{\gamma}$) dentro do capilar, para calcular a viscosidade η do fluido.

No entanto, nos reómetros rotacionais, podem ser concebidos vários testes. Podemos, por exemplo, utilizar vários *inputs*: uma deformação (deslocação angular imediata do disco ou do cilindro), uma taxa de deformação constante (rotação contínua), uma tensão constante (apli-

O coração do reómetro de tensão controlada é o motor magnético que permite aplicar um binário sobre um veio acoplado a um disco. A amostra mantida entre o disco movimentado pelo motor magnético e um prato fixo está sujeita a uma tensão de corte. Em resposta a esta solicitação mecânica, uma amostra sólida deforma-se, transmitindo assim uma deflexão angular ao disco e ao veio. A deflexão do disco é medida com um sensor ótico, permitindo o cálculo da deformação da amostra. No caso de uma amostra líquida, o prato gira com uma velocidade constante medida pelo sensor ótico. Claro que a fricção residual entre o veio e as partes do reómetro deve ser minimizada, a fim de se medir a resistência viscoelástica da amostra com elevada precisão. Para sustentar o veio sem apoio mecânico e a fricção associada, o mesmo é suportado por uma camada de ar. Por isso, estes reómetros são alimentados com ar comprimido.

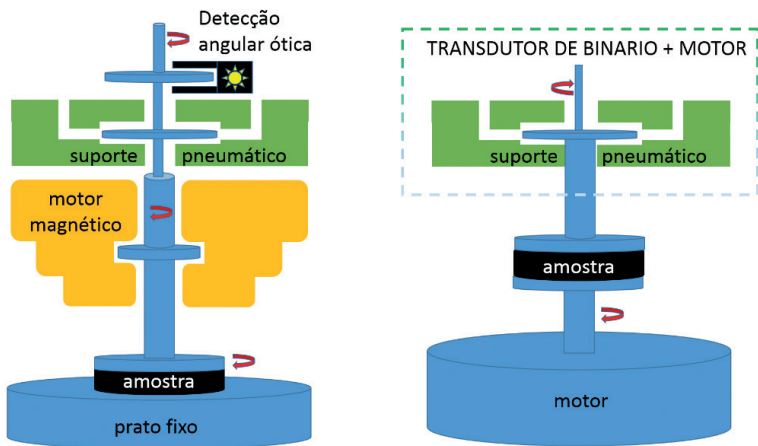


Figura 2.2. Os dois tipos de reómetros rotacionais: com controle da tensão (à esquerda) ou com controle da deformação (à direita).

3.

OS TESTES REOLÓGICOS

Uma vez a amostra carregada na geometria do reómetro rotacional, são propostos vários testes reológicos pelo *software* da máquina. Os testes permitem medir varias funções reológicas além da viscosidade de corte η e do módulo de elasticidade G . Os principais testes reológicos e as funções reológicas associadas são introduzidos neste capítulo. Todas as funções reológicas aqui introduzidas são associadas a deformação, taxa de deformação e tensão de corte, pois todas as geometrias da Tabela 2.2, menos a geometria de extensão, podem ser utilizadas com o reómetro rotacional para conduzir testes de corte. Assim, deixamos cair o termo “corte” no resto do capítulo.

3.1. Aplicar uma tensão constante: ensaio de fluência

O ensaio de fluência consiste em aplicar de maneira instantânea uma tensão constante e medir a deformação e/ou a taxa de deformação da amostra ao longo do tempo. Note que os reómetros modernos de ten-

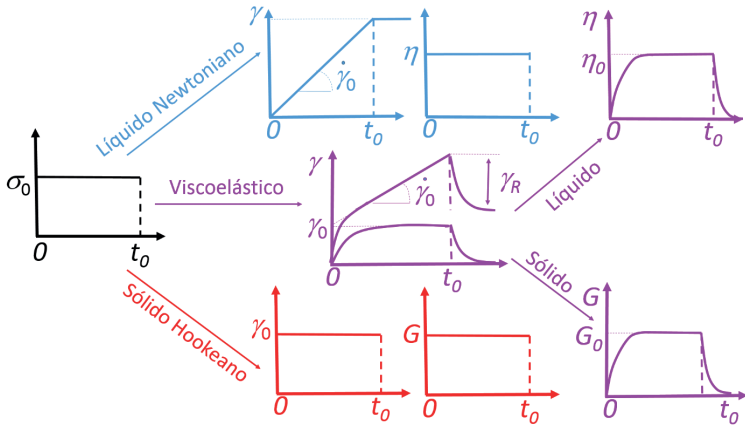


Figura 3.1. Ensaio de fluência no regime de pequenas tensões (regime linear). Resposta de um líquido Newtoniano, de um sólido Hookeano, de um material viscoelástico sólido (com elasticidade G_0 e tempo de retardamento $t = \frac{\eta_0}{G_0}$) e de um líquido viscoelástico (com viscosidade η_0 e tempo de relaxação τ).

Um líquido viscoelástico, depois de um regime transiente, apresenta uma evolução Newtoniana da deformação (crescimento linear com o tempo com declive $\dot{\gamma}_0 = \frac{\sigma_0}{\eta_0}$). Depois de remover a tensão, a relaxação do material viscoelástico não é imediata, mas demora um **tempo de relaxação** τ . A existência desse tempo característico define a viscoelasticidade. Ao contrário da relaxação total da deformação do sólido viscoelástico, a relaxação da deformação (ou recuperação) do líquido viscoelástico não é total mas tem uma amplitude γ_R , o que significa que uma deformação permanente $\gamma_0 + \dot{\gamma}_0 t_0 - \gamma_R$ nunca será recuperada.

Quando são aplicadas grandes tensões, as leis de Hooke e Newton não são mais válidas. A resposta da amostra é qualitativamente diferente das respostas ilustradas na Figura 3.1 e depende do valor da tensão,

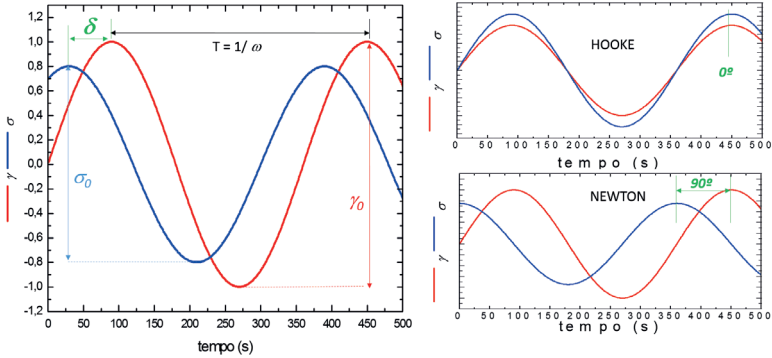


Figura 3.4. Definições (à esquerda) da deformação (vermelho) e da tensão (azul) sinusoidais utilizadas em ensaios dinâmicos para calcular as funções reológicas G' e G'' a partir das amplitudes da deformação γ_0 e da tensão σ_0 , bem como do ângulo de perda δ . Direita: exemplo de uma resposta de sólido de Hooke e de líquido de Newton.

Tomando como exemplo a aplicação de uma deformação sinusoidal $\gamma(t) = \gamma_0 \sin \omega t$ de amplitude γ_0 e de frequência ω , o material responde linearmente a essa excitação com uma tensão $\sigma(t) = \sigma_0 \sin (\omega t + \delta)$ de amplitude σ_0 e com um atraso de fase δ relativamente à deformação. A partir da tensão e da deformação sinusoidais, podemos definir dois módulos: o **módulo de armazenamento** (ou **módulo dinâmico elástico**)

$$G'(\omega) = \frac{\sigma_0}{\gamma_0} \cos \delta \tag{3.1}$$

e o **módulo de perda** (ou **módulo dinâmico viscoso**)

$$G''(\omega) = \frac{\sigma_0}{\gamma_0} \sin \delta \tag{3.2}$$

No caso de um sólido de Hooke, a tensão é imediatamente transmitida pelo material em resposta à deformação, o que significa que $\delta = 0$,

variar ao longo do tempo para determinar temperaturas de fusão ou de solidificação de um material. Alguns constrangimentos experimentais associados à medição reológica em varrimentos de temperatura são a adaptação da velocidade do varrimento térmico ao tempo necessário para medir um ciclo.

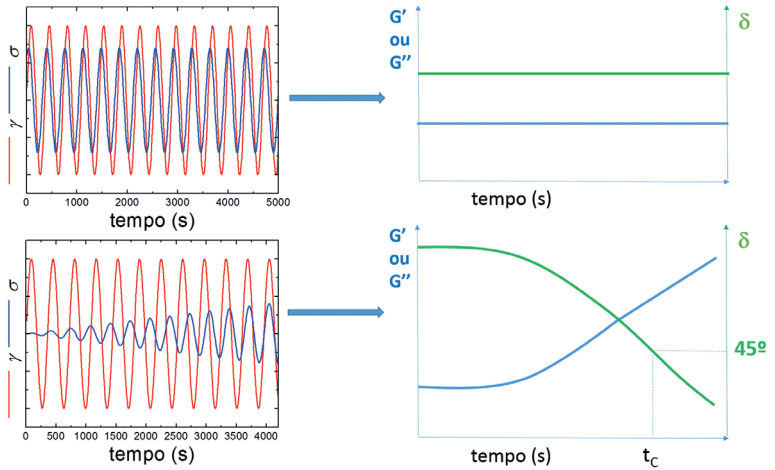


Figura 3.5. Definição de ensaio de varrimento do tempo onde uma deformação sinusoidal de amplitude e frequência constantes no tempo (vermelho) é aplicada. No caso de um material estável ao longo do tempo (acima), a tensão medida (azul) mostra uma amplitude e uma fase constantes que vão dar um módulo (G' ou G'') e um ângulo de perda (δ) constantes. No caso de uma amostra que apresenta uma transição líquido-sólido ao longo do tempo (abaixo), a amplitude da tensão medida aumenta e a fase aproxima-se da fase da deformação. Consequentemente, os módulos G' e G'' (azul) crescem ao longo do tempo e o ângulo de perda (verde) cai, passando por um valor de 45° que pode ser utilizado para determinar o tempo crítico t_c de solidificação.

Por exemplo, para uma frequência de 0.1 Hz, não convém aplicar uma velocidade de arrefecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$, pois a cada ciclo (10 segun-

varrer de 0.01 Hz até 100 Hz em alguns minutos e a resposta G' de um fundido de polímero pode variar de 1 Pa até 10 000 Pa [6]). Um líquido viscoelástico (ver espectro B) apresenta um comportamento de tipo Newtoniano para as frequências mais baixas que correspondem ao chamado **regime Newtoniano** ou **regime terminal**. Para frequências mais altas, a dependência em frequência de G' e G'' pode ser menos acentuada, e a elasticidade G' do fluido pode até superar a viscosidade G'' (ver exemplos na secção 4.2.3. para polímeros fundidos). O espectro mecânico de um sólido de Hooke (ver espectro D) é um módulo G' independente da frequência e um módulo de perda nulo.

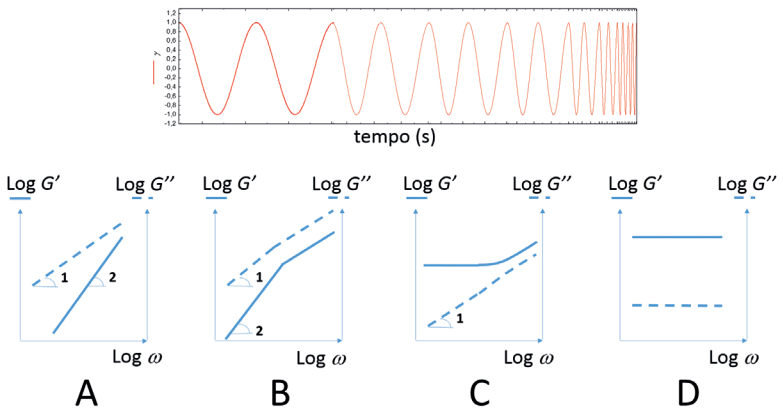


Figura 3.6. A definição do ensaio de varrimento da frequência (curva acima) e exemplos de espectros mecânicos: fluido Newtoniano **(A)**, fluido viscoelástico **(B)**, sólido viscoelástico **(C)** e sólido de Hooke **(D)**.

Na prática, G'' não é nulo pois a limitação da sensibilidade do reómetro é refletida no ruído do sinal de G'' . Um sólido viscoelástico mostra uma resposta de sólido a tempos infinitos, ou seja, a baixa frequência (tempo é $1/\omega$). Assim, o espectro mecânico C apresenta um **patamar**



RESOLUÇÃO DE PROBLEMAS EXPERIMENTAIS

Os problemas experimentais podem ter três origens: o reómetro, a amostra e o operador. A calibração imprescindível do reómetro (quer seja da correção da fricção residual, da inércia da geometria, da correção da deflexão angular com a calibração do motor ou do leitor ótico, da concentricidade/paralelismo das geometrias, etc.) não será tratada aqui, pois tal processo é inerente a cada tipo de reómetro e fabricante. A calibração do reómetro é descrita nos manuais de cada equipamento, e os *softwares* modernos guiam o utilizador para completar a operação com sucesso, permitindo assim corrigir erros do reómetro e/ou corrigir efeitos associados à amostra. Mesmo assim, o reómetro possui uma janela operatória: a inércia da amostra relativamente à inércia do reómetro, a sensibilidade do binário do reómetro versus a baixa viscosidade/elasticidade da amostra para deformações e taxa de deformações mais baixas, o valor máximo do binário do reómetro, a gama de linearidade do reómetro (linearidade do transdutor de tensão, linearidade do motor de deformação ou do motor magnético de tensão) e o tempo

maiores permitem obter um R maior, mas que o momento de inércia I das mesmas também será maior. Apesar da calibração e do *software* do reómetro permitirem correções dos efeitos da inércia da máquina, esta ainda pode ter uma influência negativa sobre a curva de fluxo. É dado um exemplo na Figura 4.1 para a obtenção da curva de fluxo de um solvente de tintas formuladas para produzir baterias de lítio com técnicas de impressão [34]. Para tal processo, é imprescindível ajustar a viscosidade da tinta para valores próximos de 10 até 100 vezes a viscosidade da água, justificando a medição da curva de fluxo reportada no formato da viscosidade em função da taxa de corte. Foi utilizada uma geometria de copos concêntricos e o teste efetuado a 25°C foi uma rampa logarítmica das taxas de corte de 10 até 1000 s^{-1} . Para cada taxa, o fluxo é aplicado durante um tempo de 20 segundos antes de medir a viscosidade (em 1 segundo) e depois passar á taxa superior.

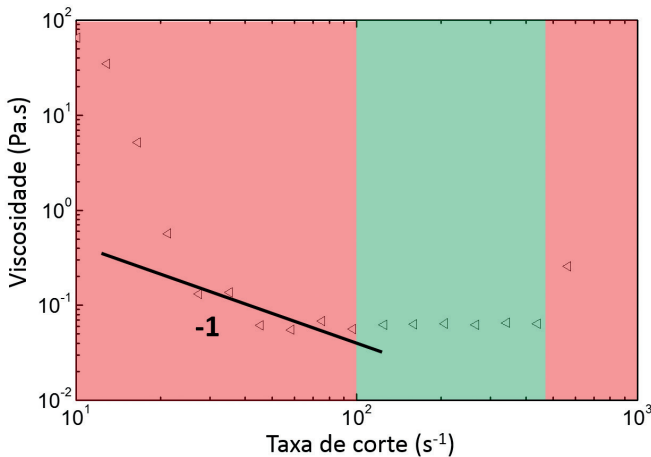


Figura 4.1. Curva de fluxo de um solvente de tinta para baterias de lítio produzidas com técnicas de impressão [34]. Os regimes de taxas onde problemas experimentais levam a uma medição errónea da viscosidade são assinalados a vermelho.

a taxa de deformação é o *input* escolhido para medir a curva de fluxo) ou para atingir uma taxa de deformação constante (quando a tensão é escolhida como *input*). A consequência de uma medição apressada da viscosidade é explicada na Figura 4.2 onde o *input* é a taxa de corte. A inércia do fluido implica que o mesmo precise de um tempo t_{fluid} para se movimentar.

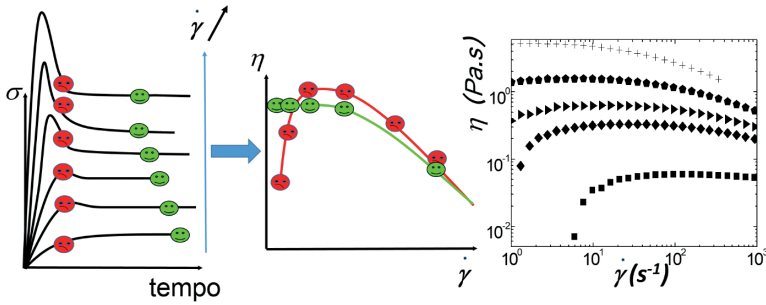


Figura 4.2. Curvas de fluxo medidas com a imposição de taxas de corte. Medições da tensão com um tempo demasiado curto (pontos vermelhos) levam a uma medição errônea da curva de fluxo (vermelho). Tempos de medição adequados ao regime estabelecido do fluxo permitem a medição de uma curva de fluxo correta mostrando o patamar Newtoniano com viscosidade constante para baixas taxas de deformação. À direita: curvas de fluxo de soluções de polímeros, obtidas com um tempo de 10 segundos para cada taxa. Quando maior a concentração em polímero, maior a viscosidade e a densidade da solução. O tempo t_{fluid} da amostra fica mais adequado ao tempo da medição resultando em curvas de fluxo com patamar Newtoniano bem definido para as taxas de corte mais pequenas.

Este tempo é dado por $t_{fluid} = \frac{\rho h^2}{\eta}$ onde ρ é a massa específica do fluido, η a sua viscosidade e h a sua espessura [36]. Tal como a inércia do reómetro, podemos ver que a inércia da amostra não é relevante para

viscosidade, substituindo $\dot{\gamma}_{app}$. Por fim, e antes de repetir a correção para cada valor de σ , podemos calcular a distância de escorregamento $b = \frac{V_{escor}(\sigma)}{\dot{\gamma}}$. Quando b é bastante inferior a d , então não se justifica uma correção porque o escorregamento ocorre numa pequena fatia do material, o que não afeta significativamente o comportamento reológico macroscópico (ver Figura 4.3.C).

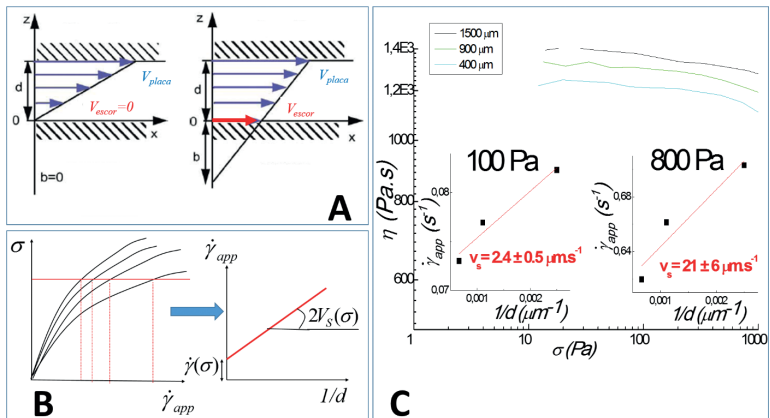


Figura 4.3. Definição da espessura de escorregamento b (A) e procedimento para a sua quantificação (B). Exemplo de um polietileno de alta densidade medido a 175°C com discos de aço (C): as curvas de fluxo mostram uma dependência com a espessura da amostra. A análise das curvas com a equação (4.1) permite o cálculo da velocidade de escorregamento para dois valores da tensão, a partir da qual b pode ser estimada: é de cerca de 24 μm , validando assim as curvas obtidas com espessuras superiores a 900 μm para as quais erros inferiores aos 10% são cometidos na medição da viscosidade sem corrigir o efeito do escorregamento.

de reduzir a tensão medida: o material fratura como observado na fotografia. O gráfico do lado direito da Figura 4.4 representa a relaxação da tensão depois da aplicação de uma deformação. Podemos ver que o reómetro de tensão controlada precisa de 0.3 segundos para atingir a deformação pretendida, pelo que não é possível extrair informação reológica da função $G(t, \gamma)$ antes deste tempo, devido às limitações da inércia do reómetro e do sistema de controle da deformação. Contudo, podemos dar uma estimativa do tempo de relaxação τ de cerca de 10 s, o que permite calcular o número de Weissenberg para o início da queda da viscosidade observada na curva de fluxo, $W_i = \tau \dot{\gamma} = 10 \times 0,6 = 6$. Vemos que se desenvolve uma instabilidade elástica ao mesmo tempo que o início da fratura, pois $W_C = 6 \sqrt{\frac{R}{h}} = 6 \sqrt{\frac{10}{1,53}} = 2,5$. De facto, para 1 s^{-1} , $N_1 - N_2$ aproxima-se do valor da tensão de corte. Os problemas ilustrados na Figura 4.4 motivaram um novo estudo das propriedades não lineares com base na reometria LAOS [41] e o uso de uma barra de torção.

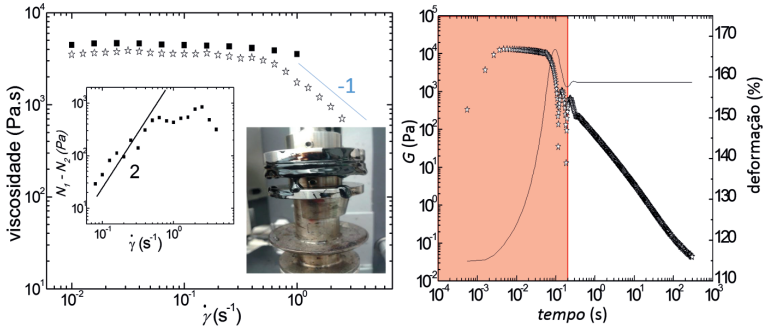


Figura 4.4. Caracterização de um betume a 40°C com rampa de taxas de corte (esquerda) conduzidas com espessuras de amostra de 1.53 mm (preto) e 1.1 mm (branco), e com teste de relaxação da tensão em regime não linear (direita) depois de uma deformação de 159 % (linha).

a análise dos dados começa pela representação gráfica da tangente do ângulo de fase em função da frequência para todas as temperaturas. Esta função reológica depende só da variação da viscosidade com a temperatura, sem depender de outros efeitos como a dilatação térmica, isto porque a tangente não tem dimensão: $\delta = \frac{G''}{G'}$. Num primeiro passo, procura-se sobrepor todas as curvas sobre uma curva de referência, no caso ilustrado é a curva obtida à $T_{ref} = 200 \text{ }^\circ\text{C}$.

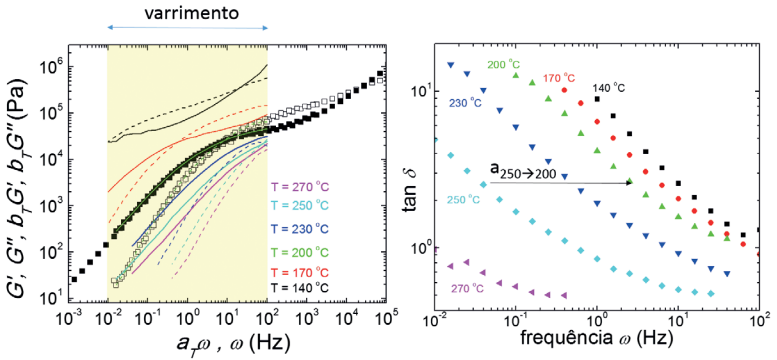


Figura 4.7. Construção de uma curva mestra para um poliestireno, a uma temperatura de referência de 200 °C (à esquerda, gráfico com símbolos pretos), baseada no princípio de equivalência tempo-temperatura. A área amarelada ilustra a gama de frequências de um varrimento, dentro do qual cada espectro mecânico é medido para várias temperaturas. A construção da curva mestra é ilustrada no gráfico à direita onde o ângulo de perda δ é reportado em função da frequência para cada temperatura, e o deslocamento horizontal $a_{T \rightarrow T_{ref}}$ é assinalado para a superposição da curva obtida a 250 °C sobre a curva medida a 200 °C.

Para obter a sobreposição, cada curva é deslizada horizontalmente no eixo das frequências com um deslocamento $a_{T \rightarrow T_{ref}}$. É interessante no-

5.

APLICAÇÕES PRÁTICAS

Os conceitos introduzidos nos capítulos anteriores são utilizados neste capítulo para medir as propriedades viscoelásticas de vários tipos de materiais. Pretende-se ilustrar aqui como os dados reométricos podem ser interpretados com modelos e teorias a fim de oferecer uma caracterização do material que vai além das propriedades elásticas ou viscosas. A tabela 5.1 apresenta uma visão resumida do contributo da reologia para a caracterização das propriedades de alguns tipos de materiais abordados neste capítulo. Para cada tipo de material, a tabela começa por uma primeira coluna que apresenta a propriedade que a reologia pretende caracterizar, sendo alocada uma linha à caracterização desta propriedade. Por sua vez, a reologia é descrita em 3 colunas. As duas primeiras indicam a reometria necessária à medição da propriedade pretendida: o teste reológico a realizar e a função reológica a medir. A última coluna da reologia aponta para a análise da função reológica com uma teoria ou um modelo. As seguintes secções detalham cada linha da tabela 5.1 com a ilustração de casos de estudo.

Tabela 5.1. Aplicação da reologia à caracterização de propriedades de alguns tipos de materiais.

η_0 -viscosidade Newtoniana, $[\eta]$ -viscosidade intrínseca, m -exponente da equação (5.2) de Cross, M_V -massa molecular (media viscosimétrica da distribuição), ν -exponente da equação MHSS, c -concentração em polímero, c_e -concentração crítica para o início de entrelaçamento das cadeias de polímero, α -índice de polidispersividade da equação (5.4) de Carreau-Yasuda, n -exponente da equação (5.4) de Carreau-Yasuda, t_c -tempo de transição líquido-sólido (por exemplo cristalização), T_c -temperatura de transição líquido-sólido (por exemplo cristalização), ϕ -fração volumica em partículas (suspensões) ou de um componente de uma emulsão.

MATERIAL	PROPRIEDADE	REOLOGIA		
		REOMETRIA		ANÁLISE
		TESTE	FUNÇÃO	
Soluções de polímeros	Viscosidade Newtoniana e comportamento reofluidificante	Rampa de taxas de deformação ou de tensão para obtenção da curva de fluxo	$\eta(\dot{\gamma})$	Equação de Cross (5.2): - cálculo de η_0 ; - cálculo de m ;
	Massa molecular e conformação da cadeia	Medição da curva de fluxo Espectro mecânico (SAOS)	$\eta(\dot{\gamma})$ $ \eta^*(\omega) $	Cálculo de η_0 para cada concentração no regime diluído; Cálculo de $[\eta]$ com a equação de Huggins (5.1); Cálculo de M_V com a equação MHSS.
	Definição do regime de concentração	Medição da curva de fluxo para cada concentração	$\eta(\dot{\gamma})$	Cálculo de η_0 para cada concentração; Representação dupla logarítmica $\eta_0 = f(c)$; Identificação de leis de potência e das concentrações críticas que separam as mesmas.
		Varrimento em frequência (SAOS)	$G'(\omega)$ $G''(\omega)$	Definir o regime de altas frequências: - patamar elástico de G' : $c > c_e$ - $G' \sim G'' \sim \omega^{0.6}$; regime de Zimm $c < c_e$
	Diferenças de estrutura química	Medição da curva de fluxo	$\eta(\dot{\gamma})$	Cálculo de η_0 para cada concentração; Cálculo de $[\eta]$ com a equação de Huggins (5.1) no regime diluído; Representação gráfica da equação (5.3).

resultando num gel. Assim, o protocolo de ensaios dinâmicos consiste em arrefecer soluções de carragenina híbrida na geometria do reómetro (Figura 5.12.A) monitorizando a gelificação com a aplicação de uma deformação sinusoidal de pequena amplitude. A seguir, a cinética de formação dos géis é seguida com um varrimento em tempo.

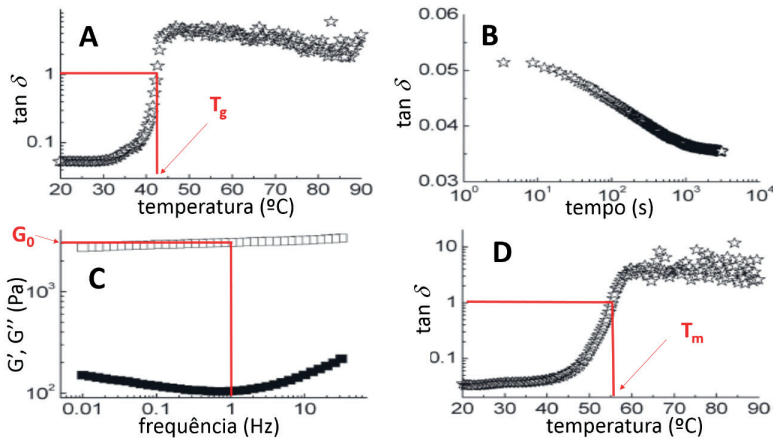


Figura 5.12. Protocolo reométrico para a caracterização de hidrogéis termoreversíveis obtidos em KCl 0.05 M com 1.5 % em peso de carragenina híbrida [71-73]. **A)** Arrefecimento das soluções usando uma taxa de 5 °C/min, monitorizado pela aplicação de uma deformação sinusoidal com amplitude 0.1 % e uma frequência de 1 Hz, permitindo a determinação da temperatura de gelificação T_g onde $\tan \delta = 1$. **B)** Varrimento em tempo com amplitude sinusoidal de 0.1% e frequência de 1 Hz a fim de equilibrar a estrutura dos géis. **C)** Varrimento em frequência com amplitude sinusoidal de 0.1 % para a medição do espectro mecânico de cada gel (G' : quadrados brancos, G'' : quadrados pretos) e a determinação da elasticidade G_0 dos géis determinada a 1 Hz. **D)** Aquecimento dos géis utilizando os mesmos parâmetros experimentais do que o arrefecimento, permitindo a determinação da temperatura de fusão T_m onde $\tan \delta = 1$.

função periódica [72]. Assim, as tensões medidas são essencialmente lineares, o que significa que o máximo em G' é devido a evolução estrutural do gel e não a uma ruptura estrutural. Uma primeira construção da rede tridimensional do gel conduz a um máximo da elasticidade. Para tempos maiores, a estrutura é rearranjada para proporcionar uma elasticidade inferior.

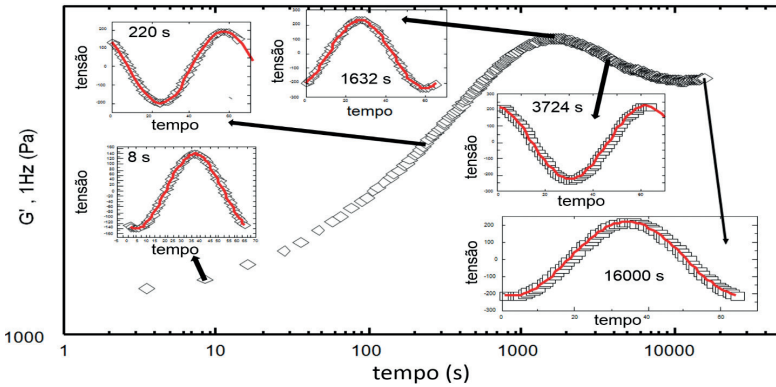


Figura 5.13. Análise da linearidade de um varrimento em tempo conduzido durante a cinética de gelificação de uma carragenina híbrida (1.5 % em peso em KCl 0.05 M e a 20 °C). O módulo elástico G' medido a uma frequência de 1 Hz e com uma deformação de 0.1 % é reportado em função do tempo. Foram comparados alguns ciclos da tensão medida em resposta à deformação, com uma função periódica não linear possuindo uma terceira harmônica de amplitude I_3 . Esta comparação é apresentada nos insets onde os ajustes são representados com linhas vermelhas.

O protocolo reológico ilustrado na Figura 5.12 permite determinar várias características térmicas e reológicas dos géis. O arrefecimento e o aquecimento permitem respetivamente a determinação das temperaturas de gelificação T_g e de fusão T_m . O espectro mecânico da

Figura 5.12.C é característico de um gel, pois o módulo G' é quase constante e significativamente maior do que o módulo G'' para todas as frequências. A elasticidade do gel pode ser quantificada com o valor a 1 Hz do módulo dinâmico elástico G_0 e de $\tan \delta$. Estas características foram utilizadas para otimizar os parâmetros da extração da carragenina híbrida das algas no sentido de obter polissacarídeos com maior poder gelificante [72]. A análise reológica apresentada na Figura 5.12 foi também utilizada para relacionar o ciclo biológico das algas com o poder gelificante das carrageninas híbridas extraídas. Desta forma, foi possível mostrar que são obtidos géis mais elásticos com polissacarídeos extraídos de algas colhidas no verão [51].

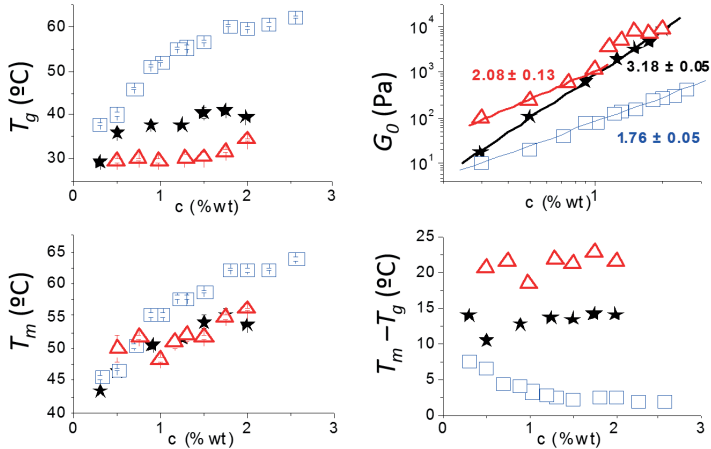


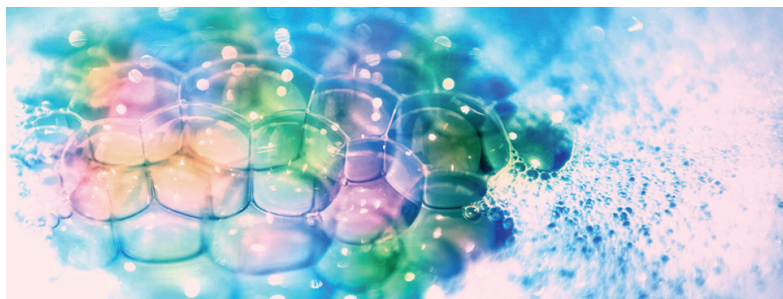
Figura 5.14. Evolução em função da concentração de polissacarídeo em peso, c , da temperatura de gelificação T_g , da temperatura de fusão dos géis T_m , do módulo de elasticidade dos géis G_0 e da histerese termal dos géis $T_m - T_g$. Azul: carragenina iota, vermelho: carragenina kappa, preto: carragenina híbrida [73].

APOIOS



Sociedade Portuguesa de Reologia

Membro da Sociedade Europeia de Reologia (ESR)



A Sociedade Portuguesa de Reologia (SPR) é uma associação técnica, científica e cultural sem fins lucrativos, com personalidade jurídica, sem termo definido. A SPR foi fundada em 1997 para reunir indivíduos, tanto do campo académico como industrial, bem como organizações com interesses mútuos na ciência do fluxo e deformação de materiais, para promover e propagar a reologia na comunidade científica nacional, melhorar a disseminação do conhecimento no campo e facilitar e promover a colaboração internacional com parceiros com objetivos semelhantes. Os materiais de interesse incluem, entre muitos outros, polímeros, alimentos, tintas, fluidos biológicos e produtos farmacêuticos. Abaixo são indicados quatro objetivos importantes para a ação da SPR, extraídos dos estatutos da mesma:

- Ações de estímulo à pesquisa científica e técnica, treino e especialização relacionadas com reologia;
 - A promoção de reuniões técnicas e científicas, individualmente ou em cooperação com outras associações similares, para estimular e desenvolver a cooperação e parceria entre seus membros;
 - A difusão de documentação técnica e científica;
 - A afiliação em organizações internacionais de natureza semelhante.
- Na verdade, o SPR é membro da Sociedade Europeia de Reologia e do Comité Internacional de Reologia.

Mais informações em: <http://www.spr-reologia.com/>



A M.T. Brandão constituída em 1984, atua num setor de elevada tecnologia, proporcionando diferentes soluções e serviços direcionados para áreas específicas do mercado. Para estas soluções temos parceiros tecnológicos e recursos humanos que se especializam de forma particular na sua área de aplicação.



REOMETRIA -> TÉCNICAS PARA ESTUDO DE ESCOAMENTO E DEFORMAÇÃO DE TODO O TIPO DE MATERIAIS

ESPECIALIZADOS EM INSTRUMENTOS E CALIBRAÇÃO



M. T. BRANDÃO - PORTUGAL
RUA DE SERRALVES, 599
4150-708 PORCÓ - PORTUGAL

TEL (+351) 226 167 370
FAX (+351) 226 167 379

mtb@mtbBRANDAO.COM
WWW.MTBBRANDAO.COM

mtb⁺
PRECISION TECHNOLOGY



O reómetro mais potente e versátil para o seu laboratório



A nova série de reómetros híbridos da TA consiste de um conjunto de 3 equipamentos: o modelo HR10, HR20 e HR30, que substitui os modelos DGR1, DHR2 e DHR3.

A linha inclui melhorias ao nível do motor que origina a rotação permitindo maior exatidão nos binários mais baixos, um dos aspetos centrais na tecnologia destes equipamentos que inclui: motor de baixa inércia, chumaceira magnética e leitor ótico duplo (parte integrante dos modelos HR20 e HR30).

O leitor ótico permite uma melhoria na resolução do ângulo de fase e melhor exatidão na medição dos módulos.

A série inclui uma vasta gama de geometrias, sistemas de controlo de T e acessórios.

A informação das geometrias é armazenada automaticamente por utilização da 2ª geração da tecnologia "Smart Swap", reduzindo a necessidade de introdução manual destas informações.

Este mesmo sistema é utilizado para a ligação de todos os sistemas de controlo de temperatura e de outros acessórios.

Da mesma forma que na série anterior, os modelos HR20 e HR30 podem ser usados em modo DMA, devido à tecnologia magnética de suporte da chumaceira. Este modo é parte integrante no modelo HR30 e opcional no modelo HR20.

A linha foi ainda melhorada ao nível da utilização, já que inclui um teclado sensível ao toque dando acesso direto a uma gama de funcionalidades.

O software TRIOS, de controlo do equipamento e de aquisição de dados, emite instruções e pode incluir um sistema de pilotagem automática tornando fácil a interação com o reómetro durante a colocação da amostra e durante os testes. Dentre as melhorias cota-se a melhor iluminação durante a colocação da amostra e da maior velocidade de deslocação do veio durante a operação.

MAIS INFORMAÇÕES:

 **NORLEQ**
NORLEQ - Equipamentos e Serviços


TA
Instruments

Sobre a Obra

Este breviário pretende preencher uma lacuna existente nos livros dedicados à reologia: introduzir de forma breve, e acessível a um público alargado, os conceitos reológicos básicos necessários à compreensão dos resultados experimentais da reometria rotacional. São apresentados os aspetos práticos desta técnica, bem como um conjunto de problemas associados à validação e interpretação dos resultados dos testes reométricos. São ainda incluídos exemplos úteis de utilização da reometria rotacional, assim como da interpretação dos dados coletados para obter informação sobre as propriedades de vários tipos de materiais. Esta abordagem muito pragmática da reologia será útil aos estudantes e investigadores em ciência de materiais, assim como aos responsáveis pelo desenvolvimento de produto ou controlo de qualidade em várias indústrias transformadoras de plásticos, resinas, tintas, pastas ou alimentos.

Sobre o autor

Loïc Hilliou é Doutorado em Físico-Química dos Materiais pela Universidade Louis Pasteur de Strasbourg, e Investigador do Instituto de Polímeros e Compósitos da Universidade do Minho. Desenvolve investigação e transferência de conhecimento em ciência de materiais, com particular ênfase no estudo das relações entre a reologia dos materiais, o seu processamento e as propriedades dos produtos resultantes. Lecionou cursos de reologia e ajudou a instalar laboratórios de reologia na Universidade de Santiago de Compostela em Espanha, na Faculdade de Zootecnia e Engenharia Alimentar da Universidade de São Paulo no Brasil, e no Instituto MacGraphe da Universidade Presbiteriana Mackenzie no Brasil. É autor/coautor de mais de 100 artigos científicos, é membro da Sociedade Portuguesa de Reologia, e integra regularmente painéis de avaliação de projetos de investigação e inovação para várias agências nacionais e internacionais.

Apoios



Sociedade Portuguesa de Reologia
Membro da Sociedade Europeia de Reologia (ESR)



ISBN: 978-989-901-724-5



9 789899 017245