

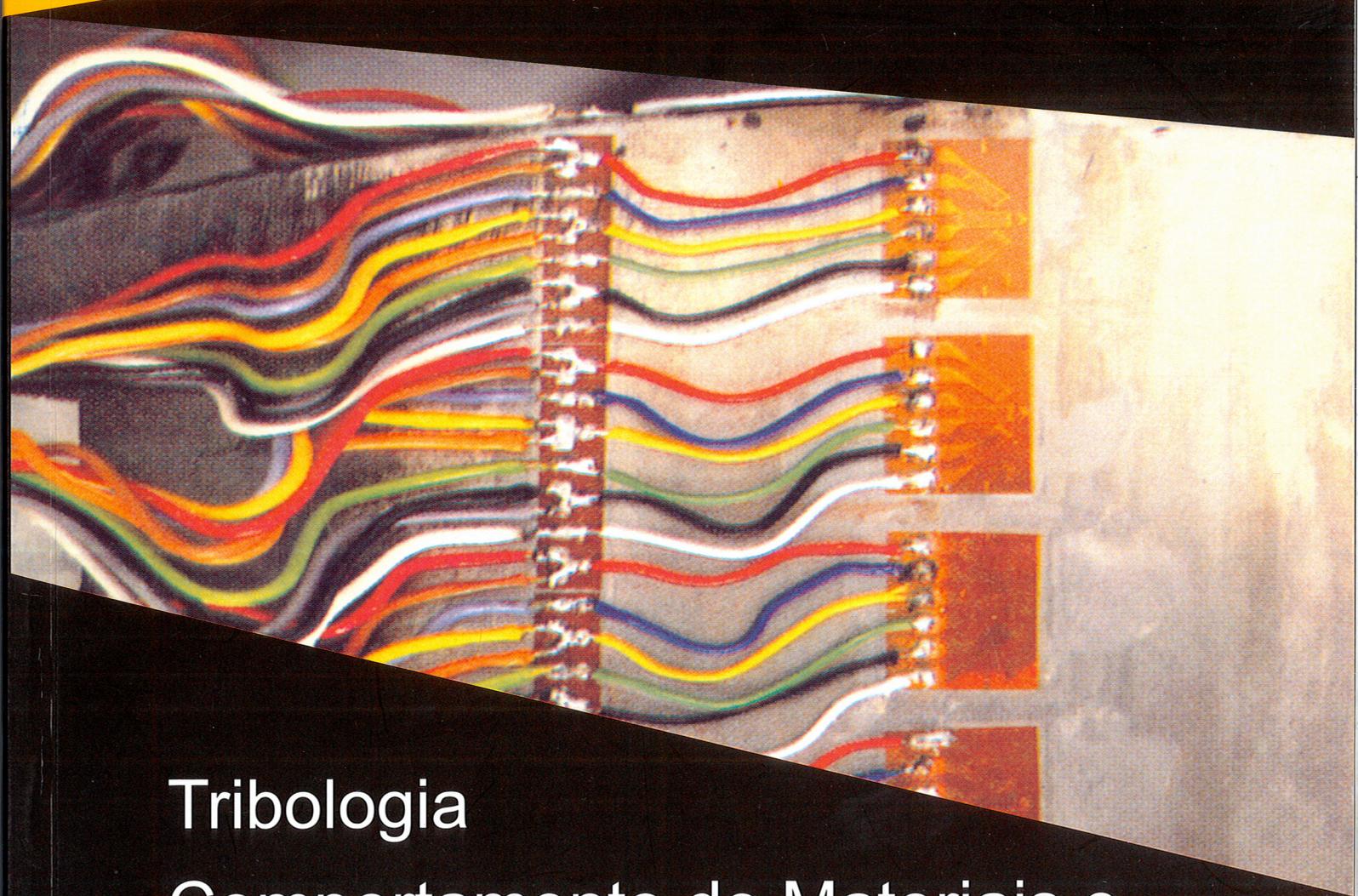
M

mecânica

E

experimental

Revista da APAET – Associação Portuguesa de Análise Experimental de Tensões



Tribologia

Comportamento de Materiais e
Estruturas

nº 4
1999

**AVALIAÇÃO DA CAPACIDADE DE ABSORÇÃO DE ENERGIA
DE BETÕES REFORÇADOS COM FIBRAS DE AÇO**

J.P.O. Barros, J. Sena Cruz, Erik Ulrix

COMPORTAMENTO À FADIGA DA LIGA DE ALUMÍNIO 60

Luís F.P. Borrego, José D M. Costa, José A.M. Ferreira

**COMPORTAMENTO À FADIGA DE JUNTAS SOLDADAS
DA LIGA DE ALUMÍNIO A1 6061-T6**

A. Silva Ribeiro, José D.M. Costa, A. Augusto Fernandes

**ENCURVADURA LATERAL DE VIGAS METÁLICAS SUJEITAS
À ACÇÃO DO FOGO - ESTUDO NUMÉRICO E EXPERIMENTAL**

Vila Real, P.M.M.; Piloto, .A.G.; Franssen, J.M.; Vaz, M.A.P.; Oliveira, F.M.F.

**ESTUDO FOTOELÁSTICO DO CAMPO DE TENSÕES
EM LIGAÇÕES ADESIVAS ESTRUTURAIS**

J.E. Ribeiro, J.L. Esteves

**REOLOGIA DE SUSPENSÕES TIXOTRÓPICAS
DE BASE ARGILOSA (LAPONITE)**

A.S. Pereira, F.T. Pinho

**ESTUDO COMPARATIVO DO COMPORTAMENTO DE ÓLEOS BASE E
MASSAS LUBRIFICANTES EM CONTACTOS ELASTOHIDRODINÂMICOS**

Luís Andrade Ferreira

**ESTUDO DO ATRITO LIMITE ENTRE MATERIAIS EM
SITUAÇÃO DE RODAGEM**

I. Nogueira, A. Morão Dias, R. Gras, R. Progri

**FISSURAÇÃO DE SUPERFÍCIES EM FERRO NODULAR
AUSTEMPERADO (ADI) SUJEITO A CONTACTOS DO TIPO HERTZIANO**

L. Magalhães, J. Seabra

**INFLUÊNCIA DA VISCOSIDADE E DA MASSA ESPECÍFICA DO
LUBRIFICANTE NA GRIPAGEM DE ENGRENAGENS FZG - A**

J. Castro, J. Seabra

**VALIDAÇÃO EXPERIMENTAL DE MODELOS DE CÁLCULO DE
ESTRUTURAS SANDWICH**

Ferreira, A.J.M.; Marques, A.T.; César de Sá, J.; Barbosa, J.A.T.

**DETERMINAÇÃO DE PROPRIEDADES DE RIGIDEZ DE COMPÓSITOS
DE MATRIZ DE ÉPOXIDO REFORÇADOS COM FIBRA ENTRELAÇADA**

J. A. Simões, A. T. Marques

REOLOGIA DE SUSPENSÍES TIXOTRÓPICAS DE BASE ARGILOSA (LAPONITE)

A. S. Pereira^{a)} and F. T. Pinho^{b)}

^{a)}Departamento de Engenharia Química, ISEP, Porto, Portugal

^{b)}Centro de Estudos de Fenómenos de Transporte, DEMEGI, FEUP, Porto, Portugal

RESUMO

A laponite é uma argila sintética que forma normalmente suspensões tixotrópicas e viscoplásticas, e é muito utilizada na indústria de perfuração de poços de petróleo e gás natural como aditivo dos fluidos lubrificantes.

Neste trabalho efectua-se a caracterização reológica de duas suspensões aquosas de laponite a 1 e 1.5% de concentração mássica e de uma suspensão de 0.5% de laponite numa solução aquosa viscoelástica de 0.07% de CMC. Estes fluidos serão posteriormente estudados do ponto de vista do comportamento hidrodinâmico numa conduta, simulando situações reais da sua utilização, resultados a reportar no futuro.

A medição da tensão de cedência foi efectuada por métodos directos e indirectos e no seu conjunto estes dois tipos de ensaio permitiram determinar os seguintes valores de tensão de cedência: 0.0 a 1.8, 2.2 e 3.4 Pa para as suspensões de 1% laponite, 0.5/0.07% laponite/CMC e 1.5% laponite. Dado o comportamento dependente do tempo destas suspensões a viscosidade viscométrica foi também medida após adopção de um adequado procedimento de equilíbrio. Por outro lado, os ensaios oscilatórios de corte não foram capazes de determinar uma elasticidade substancial para a suspensão de 1% de laponite, mas sugerem comportamentos elásticos para as suspensões de 0.5/0.07% de laponite/CMC e 1.5% laponite. A comparação de alguns resultados reológicos relativos à suspensão de 0.5% de laponite e à suspensão de 0.07% de CMC evidenciaram os efeitos sinérgicos de uma combinação argila-polímero.

INTRODUÇÃO

Alguns materiais de relevância industrial possuem propriedades mecânicas que os identificam simultaneamente como fluido e como sólido. A amostra de material comporta-se como um gel quando a tensão de corte aplicada é inferior a um determinado valor, a tensão de cedência, escoando-se para valores superiores de

tensão. Estes fluidos são designados de viscoplásticos ou fluidos com tensão de cedência.

Por outro lado, o comportamento dos fluidos pode também ser dependente do tempo havendo aqui que distinguir duas situações: por um lado existem os fluidos capazes de armazenar energia sob a forma elástica durante a ocorrência de

escoamentos transientes, e por outro lado os fluidos que apresentam um comportamento transiente quando solicitados em regime permanente e que, além disso são incapazes de armazenar energia sob a forma elástica. No primeiro caso estamos perante os fluidos viscoelásticos, enquanto que no segundo caso os fluidos se designam de tixotrópicos.

A laponite é uma argila sintética que forma suspensões aquosas com características tixotrópicas e viscoplásticas, sendo por isso ideal para simular os fluidos utilizados na indústria de perfuração (Escudier e Presti, 1996). Os fluidos existentes durante operações de perfuração (drilling) contém em suspensão não só as aparas de rocha, mas também aditivos sólidos que permitem controlar a densidade do fluido para manter uma pressão hidrostática superior à pressão da rocha, evitando o seu colapso e a incursão de outros fluidos, evitar a sedimentação das aparas, lubrificar a operação de corte, refrigerar o processo de corte e revestir o furo para reduzir a perda de fluido para a envolvente sólida (Lockett, 1992).

Estas funções são cumpridas com a ajuda de outros aditivos do tipo polimérico, que reforçam a componente viscosa deste tipo de fluidos lubrificantes. Fluidos com algumas destas características surgem também noutras aplicações industriais, pelo que o estudo das suas características hidrodinâmicas pressupõe o conhecimento prévio da respectiva reologia, o que constitui o objectivo do presente trabalho.

Um dos primeiros trabalhos de caracterização reológica de fluidos tixotrópicos com tensão de cedência foi realizado por Bingham e Green em 1920. Nos últimos trinta anos este tipo de fluidos tem sido frequentemente estudado (Charm (1963), Keentok (1982), Nguyen e Boger (1983), Cheng (1984) entre outros) dada a sua relevância em muitas situações práticas: são exemplo destes fluidos uma grande variedade de produtos cosméticos e farmacêuticos (pasta dentífrica, creme de barbear, shampoo, protectores solares),

vários tipos de tintas industriais e tintas de impressão, produtos de limpeza, produtos agrícolas, de construção e papel.

Na secção seguinte apresentar-se-ão os equipamentos utilizados no programa experimental e far-se-á uma breve descrição dos ensaios reológicos efectuados, com especial destaque para os ensaios vocacionados para a detecção e quantificação da tensão de cedência e da tixotropia.

DESCRIÇÃO DO EQUIPAMENTO

A caracterização reológica dos fluidos efectuou-se num reómetro da Physica, modelo Rheolab UM/MC 100 implementando o sistema Z1-DIN de duplos cilindros concêntricos descrito em Coelho e Pinho (1998). Esta geometria permite efectuar medições de tensão de corte até 67 Pa, sendo limitado inferiormente, por questões de precisão, a uma tensão da ordem de 1% do valor máximo. A taxa de deformação máxima é de 4031 s^{-1} . O aparelho funciona no modo de controle de tensão embora o seu hardware permita também a operação em controlo de taxa de deformação. Um banho termostático controla a temperatura da amostra com uma incerteza da ordem de 0.1°C , sendo que todos os ensaios foram efectuados à temperatura constante de 25°C .

Para além dos ensaios mais clássicos da medição da viscosidade viscométrica (η) e dos módulos de elasticidade (σ) e viscosidade (σ'') em escoamento oscilatório de corte, ambos já descritos em Coelho e Pinho (1998), o reómetro permite a medição da tensão de cedência dos fluidos viscoplásticos seguindo diferentes metodologias.

A caracterização da tensão de cedência dos fluidos é efectuada por via de métodos directos e indirectos descritos adiante. Nos métodos directos recorre-se ao ensaio de fluência e ao teste de aumento de tensão (stress growth experiment) ambos explicados por Nguyen e Boger

(1992). O ensaio de fluência também está descrito em Coelho e Pinho (1998), mas aí com o objectivo de determinar um tempo de relaxação característico do fluido.

CARACTERÍSTICAS E PREPARAÇÃO DOS FLUIDOS

Os fluidos a investigar são suspensões aquosas de uma argila sintética pura e também em combinação com um polímero.

A argila selecionada é a laponite RD, fabricada por Laporte Industries, e anteriormente utilizada por Escudier et al (1995) como aditivo para a fabricação de um fluido laboratorial simulando fluidos reais da indústria da perfuração. A mistura desta argila de hectorite com um polímero espessante como o CMC 7H4C da Hercules (celulose carboximetilica de sal de sódio) permite simular com mais realismo os fluidos dessa aplicação industrial, que de facto são constituídos por misturas de vários tipos de aditivos. Quanto ao CMC, este forma soluções aquosas de características pseudoplásticas sem tensão de cedência e independentes do tempo, conforme estudado por Coelho e Pinho (1998).

A laponite RD é uma argila sintética com uma estrutura análoga à de uma argila natural mineral, a hectorite do Wyoming. É constituída por camadas de silicato de magnésio, que são hidrotermicamente sintetizadas a partir de silicatos simples, de sais de lítio e de magnésio, na presença de agentes de mineralização. Mais detalhes sobre a sua produção, química e estrutura constam de Laponite (1990).

As argilas deste tipo dilatam à medida que a água, ou solventes orgânicos polares, entram em contacto com as suas camadas, devido à hidratação dos catiões e placas aí existentes. Estas argilas, ditas "smectíticas", possuem uma carga estrutural negativa devido à substituição dos catiões nas suas camadas constitutivas. No entanto, esta carga negativa é independente do nível e tipo de electrólito em que a argila está suspensa.

As suspensões aquosas diluídas de laponite com níveis baixos de electrólito transformam-se em "sols" de baixa viscosidade com placas não interactivas e mantêm-se estáveis por longos períodos de tempo uma vez que são totalmente inorgânicos. Contudo, o nível de electrólito e o seu tipo têm um efeito muito intenso na estabilidade e textura da dispersão de partículas de laponite: à concentração de 3% e superiores, a solução gelifica à medida que as interacções interfaciais entre as camadas duplas eléctricas das plaquetas individuais as imobilizam. Isto conduz à formação de uma estrutura de equilíbrio que responde de forma elástica até que seja aplicada uma tensão de cedência crítica.

Uma das características mais importantes da reologia destas suspensões é a sua capacidade de formar gels fortemente tixotrópicos, transparentes, inodoras e incolores. Outras informações constam de Laponite (L64)

Por outro lado, o CMC 7H4C é um polímero de elevado peso molecular ($3 \cdot 10^6$ kg/kmol) comumente utilizado como espessante quer nas aplicações industriais quer de investigação (Ernst, 1966, Walters, 1980). O CMC é produzido pela modificação química da celulose alcalina com monocloroacetato de sódio. O hidrogénio do grupo hidróxilo da glucose é substituído pelo grupo carboxi-metilo do grupo sódio. O CMC também forma soluções aquosas inodoras, transparentes e não tóxicas.

A adição deste polímero à laponite aumenta a gelificação da suspensão e a respectiva viscosidade viscométrica. A sinergia desta combinação é conhecida (Laponite L61), embora de uma forma limitada, e foi também utilizada na investigação por Escudier et al (1995). No entanto, o tipo de CMC utilizado neste trabalho (CMC 7H4C da Hercules) é diferente do utilizado por aqueles autores (Aldrich Chemical Co.), caracterizando-se por um maior peso molecular e um efeito espessante mais intenso como demonstrado

no estudo comparativo de Escudier et al (1998).

De cada vez prepararam-se 4 kg de fluido não-Newtoniano utilizando água da rede do Porto. Para eliminar a degradação bacteriológica a que estão sujeitos os fluidos orgânicos adicionaram-se 100 ppm de formaldeído. Para aumentar a tensão de cedência das suspensões aquosas de laponite acrescentou-se ainda 60 ppm de cloreto de sódio, como efectuado anteriormente por Escudier et al (1995). As suspensões foram então agitadas durante 90 minutos, e posteriormente deixadas em repouso durante 24 horas para permitir a completa hidratação dos espaços intersticiais existentes entre as partículas de argila e/ou das moléculas de polímero. Antes de se proceder à caracterização reológica das suspensões, estas voltaram a ser agitadas durante um período de 30 minutos para garantir a sua total homogeneização. De acordo com este procedimento prepararam-se suspensões aquosas de 1% e 1.5% em massa de laponite.

O efeito sinérgico criado pela combinação de polímero e argila foi investigado por recurso a três fluidos diferentes, a saber: uma mistura de 0.5% de laponite com 0.07% de CMC em água, a suspensão aquosa de 0.5% de laponite e a solução de 0.07% de CMC, todas elas em concentração mássica.

Todos os ensaios foram efectuados à temperatura constante de 25°C.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Viscosidade viscométrica

As três suspensões aquosas de laponite (1%, 1.5% e 0.5/0.07% de laponite/CMC) produzem fluidos tixotrópicos e pseudo-plásticos com tensão de cedência. Devido às dificuldades de caracterização dos fluidos tixotrópicos, utiliza-se um procedimento de teste em equilíbrio (Alderman et al, 1988): aplica-se uma tensão de corte à amostra e a taxa de deformação correspondente é monitorizada ao longo do tempo até se

atingirem condições de regime permanente. Um exemplo deste teste está patente na Fig. 1 para a suspensão de 1.5% de laponite. A curva superior representa a resposta do fluido quando se dá um aumento súbito da tensão imposta de 0 para 15 Pa. De acordo com alguns dos modelos fenomenológicos (Papenhuijzen, 1972), a tixotropia ocorre nos fluidos que formam uma estrutura interna. Nesta estrutura forma-se uma rede de ligações e, em simultâneo, a deformação do material impõe roturas nessas ligações. Na presença de uma deformação imposta a estrutura na situação de equilíbrio resulta de um compromisso entre as taxas de formação e rotura de ligações internas. A curva superior da Fig. 1 corresponde pois à evolução de uma situação de estrutura totalmente formada ($\tau = 0$ Pa para $t < 0$ s) para uma situação de equilíbrio.

Por outro lado, a curva inferior corresponde a uma queda súbita da tensão aplicada de 35 Pa para 15 Pa. Na ausência de qualquer estrutura interna as duas curvas deveriam coincidir, mas esse não é o caso. O equilíbrio estrutural justifica ainda que ambas as curvas apresentem um tempo de resposta semelhante, embora a variação da taxa de deformação (viscosidade) seja menor na curva inferior. Isto significa que as modificações estruturais na passagem de 35 Pa para 15 Pa são menos intensas do que na variação de 0 Pa para 15 Pa. A formação de uma estrutura interna nas suspensões de laponite, pelo menos na ausência de deformação imposta, está também confirmada em Laponite (1990).

O tempo de resposta obtido nos ensaios de viscosidade é da ordem dos 3000 s e é idêntico para ambas as curvas. Este valor é confirmado pelas experiências de Escudier e Presti (1996) com misturas de laponite-CMC que encontraram valores de tempo de equilíbrio da mesma ordem de grandeza.

Seguindo este procedimento obtém-se ao fim de algum tempo o valor da viscosidade correspondente à situação de equilíbrio. Repetindo o processo para

outros valores de tensão de corte é então possível obter uma curva da viscosidade em função da taxa de deformação de corte na situação de equilíbrio. Essas curvas estão patentes nas Figs. 2 e 3. As figuras incluem os modelos reológicos de Herschel-Bulkley e Casson (equações 1 e 2) que foram ajustados aos dados experimentais pelo método dos mínimos quadrados. Os parâmetros desses modelos constam da Tabela I.

As suspensões de laponite exibem um aumento da viscosidade com a concentração e um forte comportamento pseudoplástico sem o patamar Newtoniano a baixas taxas de deformação. A ausência

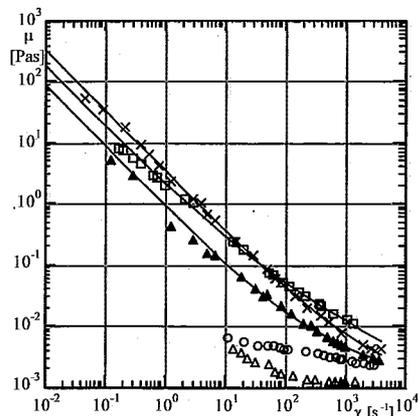


Fig 2- Viscosidade viscométrica das suspensões na situação de equilíbrio. O 0.07% CMC; Δ 0.5% laponite; \square 0.5%/0.07% laponite/CMC; \blacktriangle 1% laponite; X 1.5% laponite; linhas a cheio representam ajustamento pelo modelo de Herschel-Bulkley.

Tabela I- Parâmetros dos modelos de Casson e de Herschel- Bulkley ajustados à viscosidade em equilíbrio das suspensões aquosas de laponite e de laponite/ CMC.

Solução	η_{∞} [Pa·s]	τ_{Cas} [Pa]	n	K [Pa·s ⁿ]	τ_{HB} [Pa]
0.5/0.07% lap/CMC	0.0039	2.3	0.492	0.3469	1.8
1% laponite	0.00146	0.8	0.6851	0.03274	0.9
1.5% laponite	0.00083	3.3	0.6758	0.03686	3.4

deste patamar é típica de fluidos que possuem uma estrutura interna e é indicador da existência de uma tensão de cedência (a tensão de cedência equivale à definição de uma viscosidade infinita para uma taxa de deformação nula). As curvas de viscosidade das suspensões mais

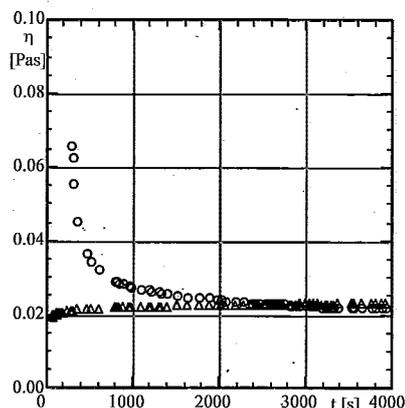


Fig 1- Evolução no tempo da viscosidade viscométrica da suspensão aquosa de 1.5% de laponite correspondente à aplicação no instante $t=0$ s de uma tensão de corte de 15 Pa. O: $\tau = 0$ Pa para $t < 0$ s; Δ : $\tau = 35$ Pa para $t < 0$ s.

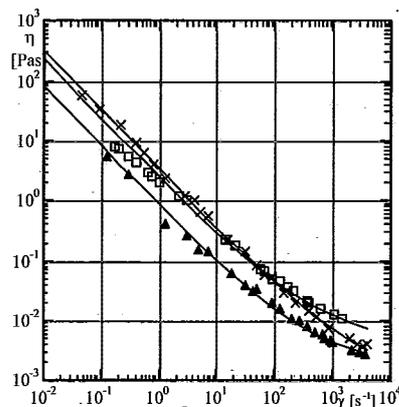


Fig 3- Ajustamento pelo modelo de Casson (linha a cheio) à viscosidade viscométrica das suspensões na situação de equilíbrio. \bullet 0.5%/0.07% laponite/CMC; \blacktriangle 1% laponite; X 1.5% laponite.

concentradas de laponite mostram que mesmo estes fluidos apresentam uma baixa viscosidade a taxas de deformação elevadas.

A Fig. 2 inclui ainda as viscosidades da suspensão de 0.5% de laponite e da solução de 0.07% de CMC, que isoladamente são cerca de 10 vezes menos viscosas do que a mistura 0.5% laponite/

0.07% CMC é claramente mais "espessa" do que a suspensão de 0.5% de laponite cuja curva indicia também a existência de uma tensão de cedência. O efeito sinérgico da mistura está bem patente na respectiva curva da viscosidade que apresenta um andamento parecido com o da suspensão de 1.5% de laponite pura, mas com um total de aditivos que é só cerca de 1/3. Este tipo de efeito está sugerido em Laponite (L61), embora neste trabalho se apresentem resultados para um único valor da taxa de deformação. Confirmam-se assim as vantagens da mistura polímero-argila.

O modelo de Casson é dado pela equação

$$\sqrt{\tau} = \sqrt{\tau_{Cas}} + \sqrt{(\eta_{\infty} \dot{\gamma})} \quad (1)$$

onde τ_{Cas} é a respectiva tensão de cedência e η_{∞} a viscosidade no limite de taxas de deformação infinitas. Este modelo foi criado por Casson (1959) para ajustar medições da viscosidade de tintas de impressão e tem como grande vantagem a capacidade de prever simultaneamente a pseudoplasticidade e a viscoplasticidade de um fluido recorrendo exclusivamente a dois parâmetros, mas está naturalmente limitado na intensidade da pseudo-plasticidade que é função das raízes quadradas utilizadas. Um melhor ajuste a resultados experimentais requer um modelo com mais graus de liberdade como é o caso do modelo de Herschel-Bulkley que combina uma tensão de cedência τ_{HB} com um fluido de lei de potência de parâmetros K e n

$$\tau = \tau_{HB} + K \dot{\gamma}^n \quad (2)$$

As linhas a cheio na Fig. 2 representam o ajustamento do modelo de Herschel-Bulkley enquanto que na Fig. 3 representam o modelo de Casson. A qualidade dos dois ajustamentos é muito

semelhante para o caso das suspensões de laponite, enquanto que para a mistura de laponite/CMC se nota um melhor ajustamento do modelo de Herschel-Bulkley como seria de esperar de um modelo com maior versatilidade.

Ensaio oscilatório de corte

O teste oscilatório de corte, descrito com detalhe em Coelho e Pinho (1998), permite medir os módulos de elasticidade G' e de viscosidade G'' , proporcionais à elasticidade e viscosidade de um fluido respectivamente. A resposta a este tipo de ensaio só é independente da amplitude da deformação sinusoidal desde que esta seja pequena (Bird et al, 1987). Isto sugere que, na primeira parte do ensaio, se determine a amplitude de deformação crítica abaixo da qual a resposta do fluido é linear e independente da amplitude da deformação. Uma amplitude de deformação inferior ao valor crítico deve então ser utilizada nos ensaios posteriores para estudo do efeito da frequência de oscilação.

Para todos os fluidos estudados a amplitude de deformação crítica foi tão pequena que se tornou difícil efectuar medições precisas. Isto deriva do facto deste reómetro operar com rolamentos de esferas que introduzem um "ruído" de fundo dificultando medições precisas quando os fluidos forem muito diluídos. Apesar disso foi possível efectuar alguns ensaios que mostraram haver alguma elasticidade nas suspensões de laponite.

Para as suspensões de 1% e 1.5% de laponite a elasticidade do fluido foi inferior à da mistura de 0.5/0.07% de laponite/ CMC a elevadas frequências como se pode ver na Tabela 2 que resume valores típicos da razão G'/G'' em duas gamas de frequência.

Novamente, o efeito sinérgico da mistura sobre a elasticidade dos fluidos está bem patente. Isto está provavelmente associado ao reforço da estrutura interna que é promovido pela interacção entre as moléculas de polímero e as partículas sólidas (Boger, 1994 a).

Tabela 2- Razão típica entre os módulos de elasticidade e de viscosidade dos fluidos testados.

Solução	G'/G''	G'/G''
Frequência	1-5	5-10
1% laponite	0.12	0.14
1.5% laponite	3.1	1.7
0.5/0.07 lap/CMC	2.9	1.9

Neste tipo de ensaio não se torna necessário efectuar qualquer procedimento de equilíbrio uma vez que a amplitude da deformação é tão baixa que o teste não é destrutivo da estrutura interna dos fluidos não havendo por isso uma evolução para uma situação de equilíbrio. Esta é aliás uma das diferenças mais significativas entre este ensaio e outros testes utilizados para quantificar grandezas elásticas (caso da medição da primeira diferença de tensão normal ou da viscosidade elongacional).

Tensão de cedência

A tensão de cedência está intimamente relacionada com as forças de ligação no seio da estrutura da suspensão sendo uma medida da força necessária a romper essa estrutura quando ela está totalmente formada. Para valores de tensão superiores à cedência a estrutura interna é dinâmica, ie, formam-se e rompem-se ligações internas passando o fluido a exibir o comportamento tixotrópico já demonstrado na Fig. 1.

Embora o conceito de tensão de cedência seja muito útil, a sua existência foi por vezes contestada (Barnes e Walters, 1985) com base no argumento de que os materiais se escoam desde que se espere um tempo suficientemente longo. Por exemplo, uma película de tinta aplicada a uma parede vertical escoar-se-á certamente por efeito da gravidade, mas para uma boa tinta este processo é muito mais lento do que as taxas de evaporação do solvente e das alterações de carácter químico que conduzem à sua secagem. Neste caso o conceito de tensão de cedência torna-se apropriado, descrevendo o valor da tensão abaixo da qual o escoamento do fluido se torna desprezável dentro de limites de

tempo razoáveis (Boger, 1994 b). Um conhecimento preciso do valor da tensão de cedência torna-se importante em processos de manuseamento, armazenamento, transporte em reservatórios de suspensões industriais concentradas e transporte em condutas, entre outros.

Como a maioria dos materiais viscoplásticos possui uma estrutura interna, a sua reologia depende fortemente da história de deformação anterior e a tensão de cedência pode ser muito sensível à duração dos testes efectuados para a sua medida (Cheng, 1986). Assim, nos fluidos tixotrópicos como os que estamos a estudar aqui a tensão de cedência é uma função da estrutura e, conseqüentemente, do tempo.

A determinação da tensão de cedência pode efectuar-se por via directa ou indirecta (Nguyen e Boger, 1992) havendo para cada método mais do que uma técnica. Cada uma tem as suas limitações e sensibilidade próprias e por isso não é possível dizer-se qual a mais versátil, precisa e capaz de cobrir todo o espectro de tensões de cedência e características de fluidos. Assim, a melhor metodologia é a medição da tensão de cedência segundo os vários procedimentos disponíveis e a inferência das respectivas conclusões. Esta é a filosofia adoptada no presente trabalho, utilizando-se como métodos directos o ensaio de fluência e o teste de aumento de tensão. Efectuaremos também a determinação indirecta da tensão de cedência, o que envolve a extrapolação dos resultados experimentais da relação entre a tensão e a taxa de deformação de corte em escoamento de Couette em regime permanente. Neste caso a tensão de cedência será o valor limite de tensão para uma taxa de deformação nula e a extrapolação pode efectuar-se por via gráfica ou numérica, directamente sobre os resultados experimentais ou por recurso ao ajustamento de modelos reológicos viscoplásticos adequados.

No caso vertente da medição de fluidos tixotrópicos as duas famílias de métodos poderão resultar em valores algo

diferentes uma vez que se relacionam com diferentes tempos de resposta do fluido e diferentes equilíbrios estruturais.

MÉTODOS DIRECTOS

Ensaio de Fluência

Neste ensaio aplica-se à amostra uma pequena tensão de corte constante e observa-se a respectiva resposta ao longo do tempo. O teste vai-se repetindo para novos valores de tensão progressivamente superiores. A Fig. 4 apresenta, para a mistura laponite/CMC, curvas típicas do ensaio de fluência para vários níveis de tensão aplicada. Para tensões inferiores ao valor da cedência, e uma vez que o fluido se comporta como um sólido elástico, inicialmente a deformação aumenta com o tempo até atingir um valor de deformação constante, recuperando completamente ao fim de algum tempo após a remoção completa da tensão (caso dos ensaios a 2.5, 2.75 e 2.9 Pa). Já para tensões de corte superiores ao valor da cedência a deformação aumenta indefinidamente com o tempo atingindo-se eventualmente uma taxa de deformação constante, uma indicação de que se alcança um escoamento puramente viscoso. Após remoção da tensão há alguma recuperação elástica da deformação mas que não é total, i.e., fica no final uma deformação residual.

Este método é muito sensível para verificar os limites da deformação e escoamento elástico/ plástico/ viscoso. f também um dos métodos menos destrutivos da amostra uma vez que a tensão de cedência é aproximada por valores inferiores, evitando-se assim perturbações excessivas sobre a amostra de fluido.

A Tabela 3 sumaria os valores da tensão de cedência medidos pelos diferentes métodos directos descritos no texto para as suspensões de 1% e 1.5% de laponite e para a mistura aquosa de 0.5/0.07% de laponite/CMC. designa os valores obtidos no ensaio de fluência e

representa os valores medidos no ensaio de aumento de tensão a descrever de seguida.

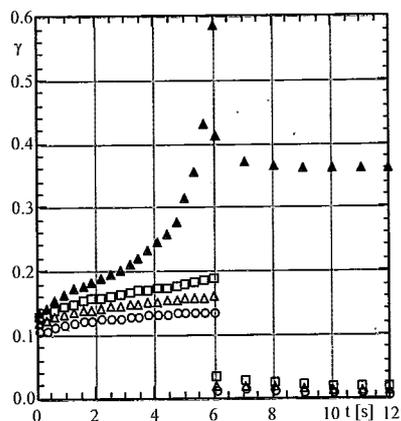


Fig 4- Variação com o tempo da deformação num teste de fluência para a medição da tensão de cedência numa suspensão de 1% de laponite: O $\tau=2.5$ Pa; $\Delta \tau=2.75$ Pa; $\bullet \tau=2.9$ Pa; $\blacktriangle \tau=3$ Pa.

Tabela 3- Valores de tensão de cedência obtidos pelos métodos directos [Pa]

Solução	τ_C	τ_S
0.5/0.07% laponite/CMC	2.2	2.3
1% laponite	1.8	1.7
1.5% laponite	5.8	4.8

Ensaio do aumento da tensão

Neste ensaio controla-se a taxa de deformação aplicada. A amostra de fluido é sujeita a uma deformação caracterizada por um valor constante e baixo de taxa de deformação, monitorizando-se a evolução no tempo da correspondente tensão de corte. A resposta típica da tensão ao longo do tempo está esquematizada na Fig. 5. Consiste basicamente num comportamento inicialmente linear, indicador de resposta elástica, seguido de uma região de comportamento não-linear correspondente ao início de escoamento puramente viscoso. Dá-se então um "overshoot" de tensão antes da sua estabilização num valor constante.

A medição da tensão de cedência por este método tem duas interpretações: alguns autores (Mewis e Meire, 1984 e Nagase e Okada, 1986) são da opinião que a tensão de cedência corresponde à tensão no final da zona linear (ponto A da Fig. 5),

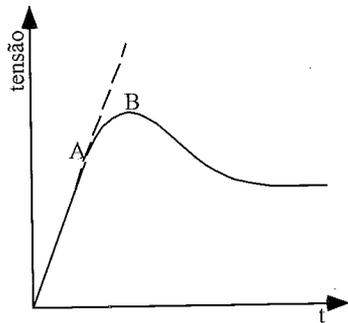


Fig 5- Resposta em tensão num ensaio de aumento da tensão. Ponto A indica fim de região de comportamento linear e ponto B indica "overshoot" de tensão na região não-linear.

enquanto que outros investigadores (Pryce-Jones, 1952 e Papenhuijzen, 1972) indicam que o valor máximo da tensão em B é que representa a tensão de cedência. Recentemente Liddell e Boger (1996) reinterpretaram este ensaio e sugeriram que estes dois valores representam duas tensões de cedência de um material. A tensão inferior (ponto A) corresponde à transição entre os comportamentos completamente elástico e viscoelástico enquanto que a segunda tensão (ponto B) corresponde à transição entre os regimes viscoelástico e puramente viscoso. Dito de outro modo, estes dois valores correspondem de facto às tensões de cedência estática e dinâmica, respectivamente.

O ensaio de aumento de tensão foi definido pelo Instituto Americano do Petróleo como um procedimento standard a adoptar na medição da estrutura de fluidos na indústria da perfuração (Speers et al, 1987). A norma especifica que o teste se deve efectuar com um viscosímetro de cilindros concêntricos e a uma taxa de deformação de corte constante de 5.11 s^{-1} .

O reómetro utilizado neste trabalho apresenta uma incerteza na medição do binário que pode ser elevado nalgumas circunstâncias. Assim, na medição de uma solução de 0.4% CMC ela é de 56.6% e 6.2% para taxas de deformação de 0.73 s^{-1} e 10.4 s^{-1} , respectivamente. Contudo, as suspensões de laponite apresentam uma tensão pelo menos dez vezes superior à do

CMC, para idêntico valor de taxa de deformação, pelo que a correspondente incerteza não ultrapassa os 5%. A ausência das regiões iniciais linear e não-linear antes do "overshoot" de tensão na Fig. 6, a qual apresenta a evolução temporal da tensão de corte para as diferentes suspensões de laponite, deve-se a uma limitação do aparelho que não é capaz de responder suficientemente depressa à solicitação imposta. O pico inicial no valor da tensão corresponde assim à rotura completa de estrutura e é por isso uma medida da tensão de cedência correspondente ao ponto B da Fig. 5. A figura mostra que a tensão de cedência aumenta com a concentração de laponite, e que a mistura laponite/CMC tem uma tensão de cedência intermédia das duas suspensões de 1% e 1.5% de laponite.

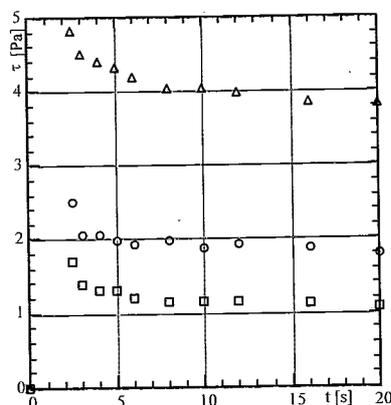


Fig 6- Resposta em tensão, com "overshoot", num ensaio de aumento de tensão: O 0.5%/0.07% lap/CMC; Δ 1.5% laponite; \bullet 1% laponite.

As tensões de cedência obtidas pelos dois métodos directos podem comparar-se na Tabela 3, verificando-se que para a suspensão de 1% de laponite e de 0.5/0.07% de laponite/CMC há concordância entre os valores obtidos. Por outro lado, para a suspensão de 1.5% de laponite existe uma diferença inferior a 20%.

O teste do aumento de tensão aparenta sofrer dos problemas normalmente observados na determinação de tensão de cedência em aparelhos rotacionais: deslizamento na parede,

efeitos inerciais do instrumento, sensibilidade a perturbações externas e fractura do fluido após a cedência foram identificadas por Nguyen e Boger (1992) como as principais razões de falta de reprodutibilidade neste tipo de ensaio.

MÉTODOS INDIRECTOS

Extrapolação directa de dados experimentais

Neste método os resultados experimentais da tensão em função da taxa de deformação de corte são ajustados por um polinómio que permite a extrapolação da tensão para um valor que corresponde a uma taxa de deformação nula. Obviamente, o valor extrapolado depende sobretudo das medições mais baixas da tensão (Barnes et al, 1989) bem como do grau do polinómio ajustado. Mesmo que a extrapolação seja efectuada cuidadosamente, os valores de cedência obtidos por este método apresentam um grau de incerteza elevado, sobretudo quando as suspensões são concentradas, porque estas apresentam uma relação francamente não-linear entre a tensão de corte e a taxa de deformação. A precisão destes métodos depende fortemente da existência de valores experimentais medidos a baixas taxas de deformação. Ora, a elevada incerteza do actual reómetro para baixos valores de taxa de deformação afecta as medições da viscosidade nessa gama e consequentemente reduz a precisão dos valores obtidos por extrapolação.

Para as soluções estudadas foram ajustados polinómios de $3\frac{1}{4}$, $4\frac{1}{4}$ e $5\frac{1}{4}$ grau de que resultaram os valores da tensão de cedência da Tabela 4. Polinómios de grau superior apresentam um comportamento fisicamente irrealista e por isso não foram considerados. A ilustrar este método apresentamos nas Figs. 7 e 8 os valores medidos para a suspensão de 1% de laponite juntamente com os 3 polinómios ajustados em coordenadas lineares e logarítmicas, respectivamente.

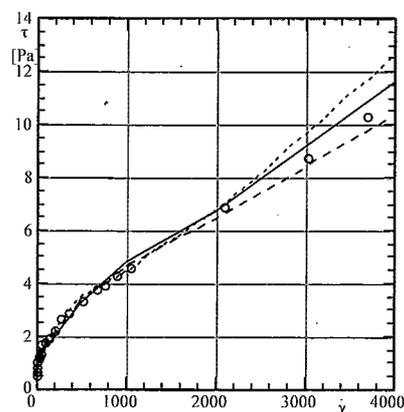


Fig 7- Efeito do grau polinomial no ajuste directo da tensão de corte para a suspensão de 1% de laponite em coordenadas lineares: linha a cheio (cúbica); tracejado longo (4ª ordem); tracejado curto (5ª ordem).

Para todos os fluidos o aumento do grau do polinómio resulta numa diminuição da tensão de cedência, mas as variações são pequenas, da ordem de 10% para 1% de laponite, e para a mistura de argila e polímero e de 3% para 1.5% de laponite.

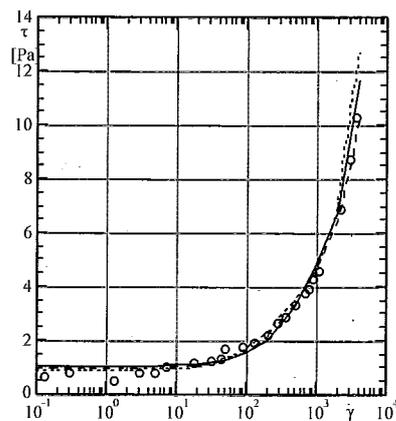


Fig 8- Efeito do grau polinomial no ajuste directo da tensão de corte para a suspensão de 1% de laponite em coordenadas logarítmicas: linha a cheio (cúbica); tracejado longo (4ª ordem); tracejado curto (5ª ordem).

Do conjunto obtido por extrapolação dos três polinómios os valores medidos foram de 2.2, 1.0 e 3.6 Pa para as suspensões de 0.5%/0.07% laponite/CMC, 1% e 1.5% de laponite.

Extrapolação por via de modelos reológicos

Um método de extrapolação quiçá mais adequado baseia-se no ajuste prévio dos dados experimentais por um modelo reológico viscoplástico. Este ajustamento, já efectuado nas Figs. 2 e 3 para os modelos de Herschel-Bulkley e de Casson, conduziu aos parâmetros listados na Tabela 1. Esta técnica de extrapolação justifica-se quando o comportamento observado experimentalmente f_{TM} satisfatório paa o modelo assumido.

CONCLUSÕES

De notar que os valores da tensão de cedência obtidos pelos dois métodos de extrapolação resultam de ensaios experimentais efectuados em condições de equilíbrio. Por isso estes dois métodos são conceptual e fisicamente diferentes dos métodos directos quando os fluidos em análise apresentam tixotropia. De facto, durante um ensaio de fluência não há destruição ou pelo menos uma forte re-estruturação da estrutura interna do fluido, enquanto que as medições da viscosidade viscométrica resultam de uma situação de equilíbrio que levou muito tempo a atingir. Só se deverá esperar uma coincidência dos valores obtidos nestes dois tipos de teste se os valores de tensão mais baixos do ensaio da viscosidade viscométrica, que determinam em larga medida a extrapolação,

não tiverem subjacentes uma grande alteração da estrutura interna dos fluidos quando estes são tixotrópicos, i.e., se corresponderem realmente a taxas de deformação bastante reduzidas.

A Tabela 5 resume os valores de tensão de cedência medidos neste trabalho com os vários métodos directos e indirectos. Os resultados são naturalmente diferentes, embora não muito diferentes nalguns dos casos, e confirmam as limitações e sensibilidades de cada técnica. Em todos os casos a tensão de cedência aumenta com a concentração de aditivos e é curioso que, afinal de contas, a tensão de cedência obtida da curva de equilíbrio até seja muito semelhante ao valor obtido nos ensaios directos.

A diferença entre os vários métodos acentua-se com o aumento da concentração das suspensões. Note-se ainda que os métodos directos resultam quase sempre em tensões inferiores às obtidas nos métodos directos o que vem consubstanciar os argumentos sobre a relação entre a tixotropia e a estrutura interna dos fluidos e o tipo de ensaio utilizado para medir essa quantidade.

Todas as soluções baseadas na laponite deram provas de tixotropia com um tempo de resposta da ordem dos 3000s e obrigaram à adopção de um procedimento de equilíbrio para a medição da viscosidade viscométrica.

Tabela 4- Valores da tensão de cedência obtidos por ajuste directo de polinómios aos dados experimentais

Solução	3» ordem	4» ordem	5» ordem
Lap 0.5%/0.07% CMC	2.30	2.14	2.07
laponite 1%	1.02	0.96	0.88
laponite 1.5%	3.60	3.60	3.52

Tabela 5- Comparação entre os valores de tensão obtidos pelos vários métodos. : fluência; : aumento de tensão; : ajuste polinomial; : ajuste pelo modelo de Casson; : ajuste pelo modelo de Herschel-Bulkley.

Solução					
Lap 0.5%/0.07% CMC	2.2	2.3	2.2	2.3	1.8
laponite 1%	1.8	1.7	1.0	0.8	0.9
laponite 1.5%	5.8	4.8	3.6	3.3	3.4

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem o apoio financeiro da JNICT, através do projecto PBICT/CEG/2427/95 sem o qual este trabalho não se teria realizado. O nome dos autores está apresentado por ordem alfabética.

REFERÊNCIAS

- Alderman, N. J., Ram Babu, D., Hughes, T. L. e Maitland, G. C. 1988. Therheological properties of oil well drilling fluids. *Proc. Xth Int. Cong. Rheology*, Sydney, pp 140-142.
- Barnes, H. A., Hutton, J. F. e Walters, K. 1989. An introduction to rheology. *Rheology Series vol. 3*, Elsevier, Amsterdam.
- Barnes, H. A. e Walters, K. 1985. The yield stress myth? *Rheol. Acta*, 24, pp 323-326.
- Bingham, E. C. e Green, H. 1920. Paint, a plastic material and not a viscous liquid; the measurement of its movbility and yield value. *Proc. Amer. Soc. Test. Mat.*, 20, pp 640-675.
- Bird, R. B., Armstrong, R. C. e Hassager, O. 1987. Dynamics of polymeric liquids. Vol. I: Fluid Mechanics. 2nd edition, John Wiley and Sons, New York.
- Boger, D. V. 1994 a. Rheology of suspensions. Lecture Series 1994-03 "Non-Newtonian Fluid Mechanics", Von Kármán Institute for Fluid Dynamics.
- Boger, D. V. 1994 b. Yield stress measurements. Lecture Series 1994-03 "Non-Newtonian Fluid Mechanics", Von Kármán Institute for Fluid Dynamics.
- Casson, W. 1959. A flow equation for pigment-oil suspensions of the printing ink type. in "Rheology of Dispersed Systems", ed. C. C. Mill, Pergamon, p. 84.
- Charm, S. E. 1963. Effect of yield stress on the power law constant of fluid food materials determined in low shear rate viscometers. *Ind. Eng. Chem. Proc. Des. & Dev.*, 2, pp 62-65.
- Cheng, D. C.-H. 1984. Further observations on rheological behaviour of dense suspensions. *Powder Techn.*, 37, pp 255-273.
- Cheng, D. C.-H. 1986. Yield stress: a time dependent property and how to measure it. *Rheol. Acta*, 25, pp 542-554.
- Coelho, P. M. e Pinho, F. T. 1998. Comportamento reológico de algumas soluções aquosas diluídas de polímero. *Mecânica Experimental*, 3, 51.
- Ernst, W. D. 1966. Investigation of the turbulent shear flow of dilute aqueous CMC solutions. *A. I. Ch. E. J.*, 12, pp 581-586.
- Escudier, M. P., Gouldson, I. G. e Jones, D. M. 1995. Taylor vortices in Newtonian and shear-thinning liquids. *Proc. R. Soc. London A*, 449, 155-176.
- Escudier, M. P., Gouldson, I., Pereira, A. S. e Pinho, F. T. 1998. On the consistency of the rheology of dilute shear-thinning elastic fluids. Artigo submetido para publicação na revista *J. Non-Newt. Fluid Mech.* (em correções)
- Escudier, M. P. e Presti, F. 1996. Pipe flow of a thiotropic liquid. *J. Non-Newt. Fluid Mech.*, 62, pp 291-306.
- Keentok, M. 1982. The measurement of yield stress of liquids. *Rheol. Acta*, 21, pp 325-332.
- Laponite, 1990. Laponite-Structure, chemistry and relationship to natural clays. Laponite Technical Bulletin L104/90/A, Laporte Absorbents, Cheshire, UK.
- Laponite L61 Laponite/polymer interactions. Laponite Technical Bulletin L61, Laporte Absorbents, Cheshire, UK.
- Laponite L64. Laponite: structure, properties and relationship to natual clays. Laponite Technical Bulletin L64, Laporte Absorbents, Cheshire, UK.
- Liddell, P. V. e Boger, D. V. 1996. Yield stress measurements with the vane. *J. Non-Newt. Fluid Mech.*, 63, pp 253-261.
- Lockett, T. J. 1992. Numerical simulation of inelastic non-Newtonian fluid flows in annuli, Tese de doutoramento, Imperial College, Universidade de Londres.
- Mewis, J. e Meire, C. 1984. Yielding in weakly flocculated systems. In *Advances in Rheology*. Ed: B. Mena, A. Garcia-Rejon, C. Rangel-Nagaile, 2, pp 591-598, Mexico City, Univ. Nac. Aut. Mexico
- Nagase, Y. e Okada, K. 1986. Heterogeneous behaviour after yielding of solid suspensions. *J. Rheol.*, 30, pp 1123-1142.
- Nguyen, Q. D. e Boger, D. V. 1983. Yield stress measurement for concentrated suspensions. *J. Rheol.*, 27, pp 321-349.

- Nguyen, Q. D. e Boger, D. V. 1992. Measuring the flow properties of yield stress fluids. *Ann. Rev. Fluid Mech.*, **24**, pp 47-88.
- Papenhuiszen, J. M. P. 1972. The role of particle interactions in the rheology of dispersed systems. *Rheol. Acta*, **11**, pp 73-88.
- Pryce-Jones, J. 1952. Studies in thixotropy, *Kolloid Zeit.*, **126**, pp 96-122.
- Speers, R. A., Hilde, K. R., Tung, M. A. e Williamson, W. T. 1987. Drilling fluid shear stress overshoot behavior. *Rheol. Acta*, **26**, pp 447.
- Walters, K. 1980. Rheometry: Industrial Applications, Research Studies Press, John Wiley & Sons.