

5

Caracterização Reológica dos Líquidos de Trabalho

5.1

Escolha dos fluidos de trabalho

Para os experimentos de deslocamento de fluidos, é essencial que os mesmos possuam determinadas características gerais:

1. Sejam imiscíveis. Esta é a hipótese fundamental da modelagem do problema.
2. Sua interface de contato deve ser fácil de visualizar. Isto pode ser obtido através de fluidos de índices de refração suficientemente diferentes, ou fazendo com que um dos fluidos seja contrastante com relação ao outro.
3. Possuam alta viscosidade (para interface líquido-líquido). Os efeitos de inércia não devem mascarar os efeitos de capilaridade nem os efeitos não Newtonianos.
4. O fluido viscoelástico deve possuir alta elasticidade. As forças elásticas devem ser da mesma ordem de grandeza das outras forças relevantes.
5. Possuam massas específicas muito semelhantes. Para garantir a hipótese de simetria axial em escoamentos na horizontal, os efeitos gravitacionais (forças de empuxo) devem ser desprezíveis.

Esta lista é bastante restritiva. Entretanto, sabe-se de experimentos que obtiveram sucesso na investigação do deslocamento de líquidos viscoelásticos utilizando fluidos de Boger [31]. Fluidos de Boger são fluidos

elásticos que em testes de cisalhamento apresentam comportamento Newtoniano (viscosidade constante para diferentes taxas de cisalhamento). Esta característica é bastante conveniente, pois possibilita, em escoamentos de cinemática relativamente complexa, isolar efeitos viscosos de efeitos elásticos. Um fluido com características semelhantes (viscosidade de cisalhamento constante e elasticidade ajustável) é construído a partir da adição de pequenas quantidades de um polímero de alto peso molecular a uma solução concentrada do mesmo polímero, mas de muito mais baixo peso molecular.

Os líquidos viscoelásticos usados nos experimentos foram soluções de PEG (polietileno glicol, de peso molecular 35000 g/mol) e PEO (óxido de polietileno, de peso molecular variando entre 9×10^5 e 8×10^6 g/mol). Estas soluções poliméricas aquosas foram propostas por Dontula *et al.* [15] como líquidos modelo para estudar o papel da elasticidade em revestimentos e outros tipos de escoamentos de superfície livre. Soluções semelhantes foram usadas por Christanti e Walker [10] e por Cooper-White *et al.* [11] para estudar o rompimento de jatos e a dinâmica de formação de gotas, e por Romero *et al.* [40] para estudar o revestimento de substratos por líquidos viscoelásticos. As soluções eram transparentes e comportavam-se similarmente a líquidos de Boger. Dontula preparou diferentes soluções de PEG e PEO em água em seu estudo. A concentração de PEG testada em seus experimentos variou entre 16 e 43 wt%, e a de PEO, entre 0 e 0,1 wt%. Eles caracterizaram as propriedades reológicas das soluções em cisalhamento e em um escoamento aproximadamente extensional. O módulo de elasticidade G' pôde ser confiavelmente medido apenas nas soluções mais viscosas (grandes concentrações de PEG com as mais altas concentrações de PEO). A viscosidade extensional aparente das soluções foi medida em um dispositivo de bocais opostos. As soluções de maiores concentrações mostraram um aumento da viscosidade com a extensão que provavelmente surgiu do esticamento dos filamentos de polímeros.

No presente trabalho, oito soluções diferentes foram usadas. A solução base foi simplesmente uma solução de PEG em água, com uma concentração de 50% em peso. Sobre a solução base adicionamos outras três soluções de PEO de peso molecular de 8×10^6 g/mol, mas de diferentes concentrações

(0,035, 0,055 e 0,075% em peso). As últimas quatro soluções adicionaram sobre a base soluções de PEO de 0,075% em peso, mas de diferentes pesos moleculares (9×10^5 , 4×10^6 , 5×10^6 e 8×10^6 g/mol).

5.2

Preparação dos fluidos de trabalho

As soluções viscoelásticas ensaiadas na tese foram basicamente uma composição de água, polietileno glicol (PEG) e óxido de polietileno (PEO). Estes polímeros têm a mesma estrutura molecular ($-CH_2 - CH_2 - O-$), sendo diferentes apenas os seus pesos moleculares. Dontula [15] nota que tanto PEG quanto PEO são facilmente diluídos em solventes polares, sendo as pontes de hidrogênio entre as moléculas do solvente e do polímero essenciais para sua solubilidade. Logo, água apresentou-se como o candidato a solvente mais apropriado. Ele também sugere que a ordem de mistura dos componentes seja primeiro preparar uma solução aquosa de PEG e, em seguida, acrescentar pequenas concentrações de PEO a fim de conferir elasticidade à solução final, observando que a solubilidade do PEO na solução aquosa de água + PEG seria tão mais difícil quanto maior o peso molecular do PEG utilizado. Nesta tese usamos PEG de peso molecular relativamente alto (35000 g/mol, comparado com 8000 g/mol utilizado por Dontula em seus experimentos). Foi necessário utilizar tão alto peso molecular do PEG a fim de garantir uma viscosidade final da solução elevada. No entanto, a solubilidade do PEO ficou comprometida seguindo a ordem de mistura sugerida por Dontula.

Decidimos, então, inverter a ordem, e preparar primeiramente soluções elásticas de água + PEO, e só após dissolver todo o PEO acrescentar 50% em massa de PEG à solução. Pela resposta dos testes de elasticidade no reômetro (não apresentados), a inversão da ordem não afetou o desempenho da mistura. Os componentes foram misturados em um misturador magnético de baixo nível de cisalhamento, a fim de evitar qualquer degradação por esforço mecânico na preparação da solução. Observamos, também, que

parte do solvente evaporava quando a solução ficava exposta à atmosfera do laboratório, ressecando a mistura. Portanto, tomamos o cuidado de armazenar o fluido em recipientes fechados e, quando ensaiando, preservá-los dentro das tubulações do experimento.

5.3

Viscosidade de cisalhamento e tensão superficial

A viscosidade cisalhante foi medida primeiramente em um reômetro ARES (Rheometrics Inc., Piscataway, NJ) com um conjunto de cone e placa de diâmetro de 50mm e ângulo de 0,04 rad. A viscosidade cisalhante de todas as soluções apresentou-se virtualmente independente da taxa de cisalhamento. Para determinar o tempo de relaxação das soluções, a viscosidade inerente das soluções foi testada como uma função da concentração de PEO. Em seguida, para obter a viscosidade cisalhante a taxas de cisalhamento tendendo a zero com maior exatidão foi utilizado um viscosímetro capilar (Cannon-Fenske). Os dados de tensão superficial foram obtidos a partir de um tensiômetro de anel. Cada valor de interesse utilizado nesta tese foi obtido da média aritmética de outros cinco valores tomados obedecendo aos procedimentos descritos anteriormente. Os resultados são apresentados na tabela 5.3.

5.4

Tempo de relaxação

Para compor o número de Weissenberg, que irá caracterizar a elasticidade dos fluidos de trabalho, precisamos obter os tempos de relaxação dos fluidos. Um procedimento possível é submeter o fluido a um determinado tipo de deformação extensional e, de maneira conveniente, medir o tempo que esse fluido leva para relaxar as tensões. Então, a esse valor atribui-se o título de tempo de relaxação característico do fluido.

Essa atribuição é controversa, visto que a relaxação das tensões varia segundo o método de deformação utilizado para averigüá-la. Logo, até o presente momento das pesquisas nesta área, o tempo de relaxação está invariavelmente associado ao método utilizado para obtê-lo. Sendo assim, o melhor método de avaliação do tempo de relaxação real de um fluido seria aquele que reproduzisse perfeitamente a deformação elástica do fluido quando submetido ao escoamento de interesse. Como tal tarefa é impraticável na maioria dos casos, realiza-se um teste padrão de deformação no fluido de onde se elege o tempo de relaxação obtido como tempo de relaxação característico do fluido.

Como ainda não há um consenso na comunidade científica quanto ao melhor método, apresentaremos os dois métodos utilizados nesta tese, compararemos os resultados e, por fim, elegeremos um desses métodos como aquele que melhor caracterizará nossos fluidos quanto à elasticidade.

5.4.1

Viscosidade inerente versus concentração

A fig.(5.1) apresenta um exemplo da variação da viscosidade inerente, definida como $(\eta_0 - \eta_s)/\eta_s$, com a concentração de PEO. Os resultados são para a solução de PEO com peso molecular $M_w = 8 \times 10^6$ g/mol. A viscosidade inerente varia linearmente com a concentração da molécula polimérica de alto peso molecular (PEO), indicando um regime diluído. A viscosidade intrínseca, isto é, a inclinação da reta, é aproximadamente $[\eta] \approx 0,43 \text{ m}^3/\text{kg}$. No equilíbrio, os filamentos poliméricos começam a se superpor quando a concentração reduzida, definida como $c^* = c \times [\eta]$, é aproximadamente $c^* = 1$ (ver Macosko [34]), o que invalida este método de determinação de λ . A maior concentração reduzida das soluções testadas aqui ficaram abaixo deste limite.

O tempo de relaxação das soluções foi estimado tomando $\lambda \equiv \eta_p/G$, em que η_p é a contribuição polimérica para a viscosidade ($\eta_p = \eta_0 - \eta_s$) e G é o módulo de elasticidade do líquido. Este é uma função da concentração do polímero c e do seu peso molecular M_w ($G \equiv (c/M_w)RT$). O tempo de

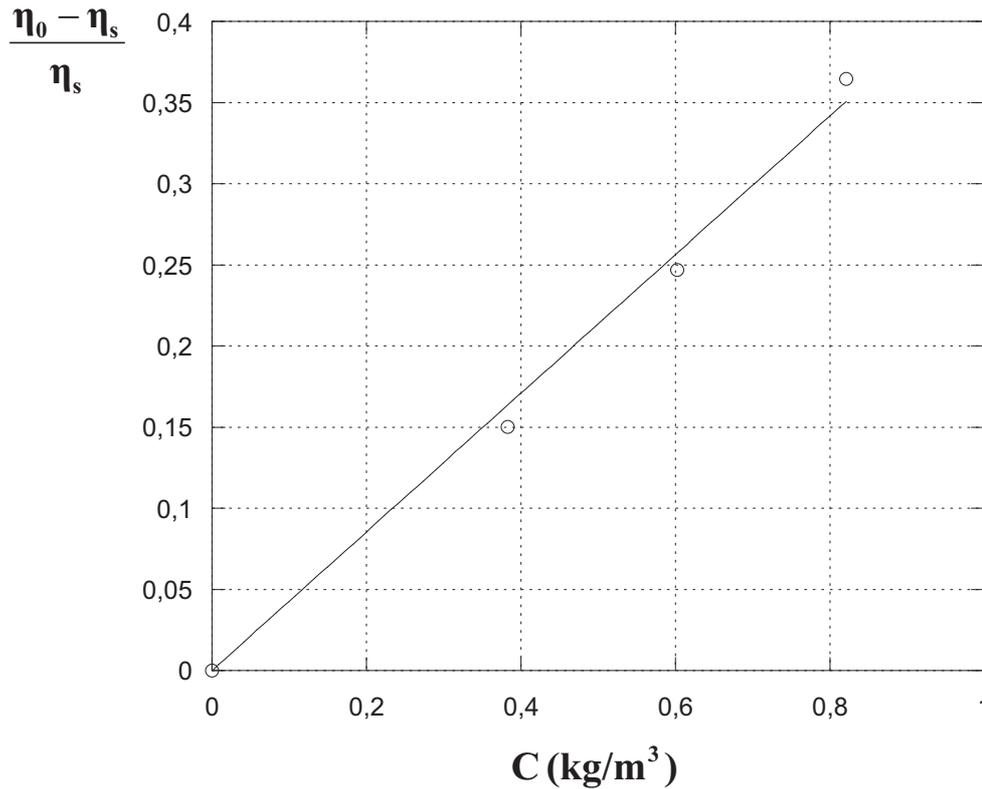


Figura 5.1: Viscosidade inerente versus concentração de PEO.

relaxação estimado da solução foi aproximadamente de $\lambda = 14,5\text{s}$. Este procedimento foi repetido para todas as soluções poliméricas usadas neste trabalho. Os resultados são apresentados na tabela 5.1.

5.4.2 “Capillary thinning device”

A resposta extensional das soluções foi testada com a técnica de “capillary thinning” (ver Owens [36]). Uma gota de líquido é posicionada entre duas pequenas hastes. Um motor de passo afasta rapidamente as hastes através de um parafuso guia até uma posição de deslocamento determinada, e um micrômetro laser mede o diâmetro do filamento de líquido em função do tempo. Para líquidos Newtonianos, o diâmetro do filamento decai linearmente com o tempo; para líquidos viscoelásticos, o diâmetro decai exponencialmente com o tempo para grandes deformações (tempos longos).

Tabela 5.1: Estimativa do tempo de relaxação das soluções baseada em medições da viscosidade inerente.

PEG conc. wt(%)	PEO conc. wt(%)	PEO Mw (g/mol)	η_s (Pa.s)	η_0 (Pa.s)	λ (s)
50	0,0	-	10,03	10,03	0,00
	0,075	9×10^5	10,03	11,58	0,32
	0,075	5×10^6	10,03	13,28	6,47
	0,075	8×10^6	10,03	13,69	14,05

A fig.(5.2) mostra a seqüência temporal do dispositivo “capillary thinning” desde o posicionamento da gota sobre o topo da haste inferior, do acoplamento das hastes, do rápido afastamento das mesmas até o rompimento do filamento de uma amostra do óleo utilizado como líquido Newtoniano no presente trabalho.

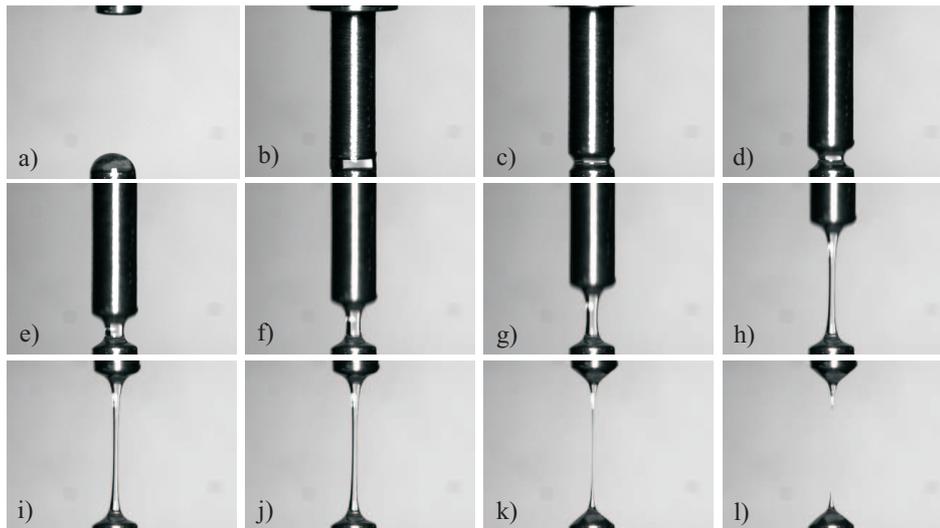


Figura 5.2: Seqüência temporal do dispositivo de “capillary thinning”.

Já a fig.(5.3) mostra o perfil dos filamentos líquidos no instante em que o filamento do líquido Newtoniano é rompido. A espessura do filamento das outras soluções no mesmo instante fornece uma imagem qualitativa da resistência ao rompimento associada à elasticidade de cada solução, que é o princípio básico desse sistema de medição.

A tabela 5.2 mostra o tempo de relaxação, estimado pelo ajuste da curva de resposta com o tempo, para todas as soluções viscoelásticas testadas.

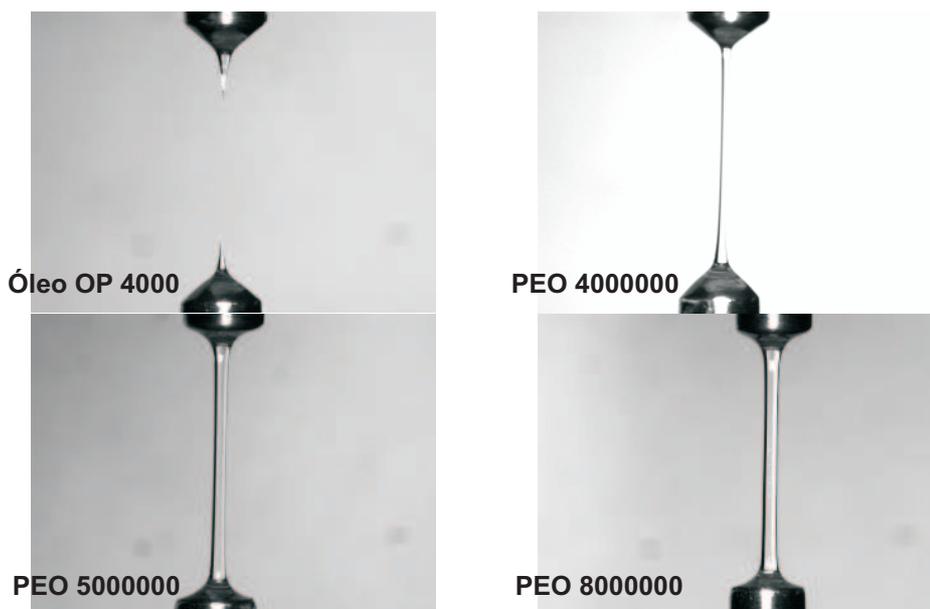


Figura 5.3: Perfil dos filamentos dos líquidos ensaiados para um mesmo instante.

Tabela 5.2: Estimativa do tempo de relaxação das soluções baseada em experimentos de “capillary thinning”.

PEG conc. wt(%)	PEO conc. wt(%)	PEO Mw (g/mol)	η_s (Pa.s)	η_0 (Pa.s)	λ (s)
50	0,0	-	10,03	10,03	0,0
	0,075	9×10^5	10,03	11,58	2,7
	0,075	5×10^6	10,03	13,28	10,8
	0,075	8×10^6	10,03	13,69	15,2

Os tempos de relaxação estimados pelos experimentos com “capillary thinning” foram da mesma ordem de grandeza daqueles obtidos pelas medidas de viscosidade intrínseca, exceto para baixos pesos moleculares, por exemplo $M_w = 9 \times 10^5$ g/mol. Neste caso, o tempo de relaxação obtido pela técnica de “capillary thinning” foi muito maior do que o estimado pelas medições da viscosidade intrínseca. Uma explicação possível para esta discrepância é que, como relatado por Owens, o tempo de relaxação medido pela técnica de “capillary thinning” apresenta uma dependência com a concentração, sugerindo que há uma interação entre as cadeias poliméricas mesmo para um valor abaixo de $c^* = 1$, ou que esta técnica ainda não está bem desenvolvida a fim de dar estimativas precisas para o tempo de relaxação de soluções poliméricas diluídas. No entanto, os experimentos

de “capillary thinning” foram capazes de fornecer uma boa informação qualitativa do comportamento das soluções poliméricas testadas em um escoamento dominado pela extensão.

5.5

Sumário das propriedades físicas dos fluidos de trabalho

Devido às objeções existentes quanto à precisão dos valores do tempo de relaxação obtidos pela técnica de “capillary thinning”, decidimos eger como valores a serem usados no presente trabalho os tempos de relaxação obtidos segundo a curva de viscosidade inerente versus concentração de PEO, método mais reconhecido na literatura. As propriedades físicas mais relevantes à execução dos experimentos aqui descritos foram resumidas na tabela 5.3.

Tabela 5.3: Sumário das propriedades físicas.

Material	wt(%)	Mw(g/mol)	ρ (kg/m ³)	σ (mN/m)	η_0 (Pa.s)	λ (s)
Óleo	-	-	882,9	32,84	16,70	-
PEG	50,00	35000	1094,0	55,10	10,87	-
PEO	0,075	900000	1100,5	55,33	11,58	0,32
PEO	0,075	4000000	1089,2	57,35	11,70	1,04
PEO	0,075	5000000	1097,7	58,33	13,28	6,47
PEO	0,075	8000000	1093,5	59,50	13,69	14,05
PEO	0,055	8000000	1094,0	55,10	12,51	13,42
PEO	0,035	8000000	1094,0	55,10	11,54	12,84

O óleo OP 4000 apresentou $\eta_s = 16,70$ Pa.s, enquanto que as demais soluções poliméricas apresentaram $\eta_s = 10,87$ Pa.s. É importante observar que as medidas foram tomadas a 22 °C (temperatura aproximada da sala durante os experimentos). Também, a solução de PEG 50% wt (Mw = 35000 g/mol) apresentou alguma elasticidade, apesar de não se ter quantificado nenhum valor para o seu tempo de relaxação.