

UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
CURSO DE MESTRADO EM ENGENHARIA QUÍMICA

PROPRIEDADES REOLÓGICAS DE SUSPENSÕES
DE ALUMINA EM POLIDIMETILSILOXANO

RÔMULO FEITOSA NAVARRO

CAMPINA GRANDE - PARAÍBA

DEZEMBRO DE 1989

RÔMULO FEITOSA NAVARRO

PROPRIEDADES REOLÓGICAS DE SUSPENSÕES
DE ALUMINA EM POLIDIMETILSILOXANO

DISSERTAÇÃO APRESENTADA AO CURSO
DE Mestrado EM ENGENHARIA QUÍMICA
DA UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA,
EM CUMPRIMENTO ÀS EXIGÊNCIAS PARA
OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE.

Área de Concentração : TECNOLOGIA DE MATERIAIS NÃO METÁLICOS

Professor Orientador : ODELSIA LEONOR SANCHEZ DE ALSINA

CAMPINA GRANDE

DEZEMBRO DE 1989.

PROPRIEDADES REOLÓGICAS DE SUSPENSÕES
DE ALUMINA EM POLIDIMETILSILOXANO


RÔMULO FEITOSA NAVARRO

Dissertação aprovada em

7/12/89


ODELSIA LEONOR SANCHEZ DE ALSINA

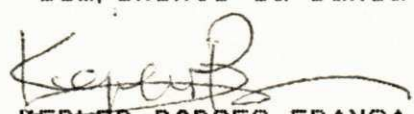
Orientador


HEBER CARLOS FERREIRA

Componente da Banca


LAURA HECKER DE CARVALHO

Componente da Banca


KEPLER BORGES FRANÇA

Componente da Banca

CAMPINA GRANDE

DEZEMBRO DE 1989

DEDICATÓRIA

A minha família e aos amigos.

AGRADECIMENTOS

Ao DEQ pela liberação parcial de minha carga horária departamental.

Ao Prof. Heber C. Ferreira pelo empréstimo do viscosímetro.

A ALCOA e a DOW CORNING pela doação das matérias-primas.

A Professora Odelsia L. S. de Alsina pela competente orientação.

SIMBOLOGIA

- A ÁREA
- Ⓐ VARIACÃO DO ÍNDICE DA POTÊNCIA COM A CONCENTRAÇÃO (100ml/g)
- a CONSTANTE DA EQUAÇÃO 4.6 (MIN)
- o
- B CONSTANTE DAS EQUAÇÕES 4.3, 4.4 E 4.5 (100ml/g)
- b CONSTANTE DAS EQUAÇÕES 3.11 E 3.12 *
- b CONSTANTE DA EQUAÇÃO 4.6 (RPM) ⁻¹ *
- o
- Ⓒ CONCENTRAÇÃO (g/100ml)
- C N CONCENTRAÇÃO DE ALUMINA (g/100ml)
- a
- C CONCENTRAÇÃO CRÍTICA (g/100ml)
- c
- d DIÂMETRO (cm)
- E MÓDULO DE ELASTICIDADE (Pa)
- e ESPESSURA (cm)
- F FORÇA DE TRACÇÃO (N)
- FS100+20 SUSPENSÃO DE 20 GRAMAS DE ALUMINA EM 100ml DO FLUIDO
DOW CORNING 200 COM VISCOSIDADE DE 100 cst
- FS200+5 SUSPENSÃO DE 5 GRAMAS DE ALUMINA EM 100ml DO FLUIDO
DOW CORNING 200 COM VISCOSIDADE DE 200 cst
- G MÓDULO DE RIGIDEZ (Pa)
- K CONSTANTE DAS EQUAÇÕES 2.38, 2.43 E 2.49 (2.9) 2.8)
- Ⓐ ÍNDICE DE CONSISTÊNCIA (Pa.s)
- K ÍNDICE DE CONSISTÊNCIA INICIAL (Pa.s)
- o
- K CONSTANTE DAS EQUAÇÕES 2.30, 2.33 E 2.34
- 1

K₂ CONSTANTE DAS EQUAÇÕES 2.30, 2.33 E 2.34
 K_c FATOR DE TAXA DE DEFORMAÇÃO (s⁻¹)
 K_t FATOR DE CISALHAMENTO (Pa)
 L_i LEITURA DO VISCOSÍMETRO
 l_o COMPRIMENTO INICIAL (cm)
 m ORDEM DE REAÇÃO DA EQUAÇÃO 2.30
 NI NÚMERO DE LIGAÇÕES
 N₋ CONCENTRAÇÃO DE LIGAÇÕES QUEBRADAS POR VOLUME
 N₊ CONCENTRAÇÃO DE LIGAÇÕES INTEIRAS POR VOLUME
 n ÍNDICE DA POTÊNCIA
 n ORDEM DE REAÇÃO DAS EQUAÇÕES 2.30, 2.33 E 2.34
 n NÚMERO DE TERMOS DA EQUAÇÃO 2.41
 n_o ÍNDICE DA POTÊNCIA PARA C_a C_c
 P RELAÇÃO ENTRE EIXOS DA EQUAÇÃO 2.38
 P CONSTANTE DAS EQUAÇÕES 2.33 E 2.34 → 2,5
 PDMS POLIDIMETILSILOXANO
 r RAI0 (cm)
 t TEMPO (min)
 t TEMPO DE ESTABILIZAÇÃO (min)
 t_e TEMPO DE HOMOGENIZAÇÃO (MIN)
 t_h TEMPO DE HOMOGENIZAÇÃO (MIN)
 u VELOCIDADE LINEAR (cm/s)
 V_i VELOCIDADE DE TESTE (RPM)

$\Delta l/l$ VARIACAO DE COMPRIMENTO

ϕ FRACAO VOLUMETRICA DA FASE SOLIDA

ϕ_m FRACAO VOLUMETRICA MAXIMA

ϕ CONSTANTE DA EQUACAO 2.44

γ DEFORMACAO

γ_s DEFORMACAO ANGULAR

γ_1 DEFORMACAO ELASTICA

γ_2 DEFORMACAO VISCOSA

$\dot{\gamma}^{-1}$ TAXA DE DEFORMACAO (s⁻¹)

$\rightarrow \eta_{esp}$ VISCOSIDADE ESPECIFICA

$\rightarrow \eta_s$ VISCOSIDADE DA SUSPENSAO (Pa.s)

η_o VISCOSIDADE INICIAL (Pa.s)

η_r VISCOSIDADE RELATIVA

η_{ro} VISCOSIDADE RELATIVA PARA TAXA DE DEFORMACAO ZERO

μ VISCOSIDADE NEWTONIANA (Pa.s)

μ_a VISCOSIDADE APARENTE (Pa.s)

μ_c VISCOSIDADE DE CASSON (Pa.s)

μ_p VISCOSIDADE PLASTICA (Pa.s)

θ TEMPO DE RELAXACAO (s)

λ TEMPO DE RETARDACAO (s)

τ TENSAO DE CISALHAMENTO (Pa.s)

τ_1 TENSAO DE CISALHAMENTO (Pa.s)

τ_y TENSAO RESIDUAL (Pa.s)

RESUMO

A reologia das suspensões é um dos ramos da reologia que mais tem se desenvolvido nos últimos tempos. Porém, a despeito do grande desenvolvimento que tem conseguido e da consequente produção elevada de trabalhos nesta área, existem ainda alguns pontos disponíveis para discussão. Esta vacuidade é uma consequência da existência de uma grande variedade de sistemas suspensos aos quais não se pode aplicar os modelos reológicos já existentes. Este é o caso do sistema PDMS (polidimetil siloxano) - Alumina que embora seja bastante utilizado, pouco ou quase nada foi publicado sobre o seu comportamento reológico. Como objetivo o presente trabalho buscou identificar a influência da concentração de alumina nas propriedades reológicas das suspensões produzidas a partir de dois fluidos de silicone com viscosidades diferentes e, uma vez identificada esta influência, propor modelos matemáticos que enquadrassem, dentro de uma boa margem, os dados experimentais.

ABSTRACT

The fluid dynamic of suspensions is one of more developed fields of the rheology in the last years. Although a considerable amount of papers have been published, there are some points open to discussion yet. There is a huge variety of suspension systems which are not explained by the rheological models available at present. This is the case of PDMS (polydimethylsiloxane)/Alumina systems which are very used, but negligible information is available about its rheological behavior. The objective of the present work is to study the alumina suspensions in two types of silicone fluids with different viscosities. The effect of alumina concentration on the rheological behavior of these suspensions was studied. Some mathematical models were proposed to adjust the experimental data with good fitting.

INDICE

	Página
Capítulo 1 - Introdução	1
Capítulo 2 - Revisão da Literatura	3
2.1 - introdução	3
2.2 - classificação reológica dos materiais	5
2.3 - sólido elástico	5
2.4 - sólidos plásticos	7
2.5 - fluido newtoniano	12
2.6 - fluidos não-newtonianos	15
2.7 - fluidos não-newtonianos independentes do tempo	16
2.8 - materiais viscoelásticos	24
2.9 - fluidos não-newtonianos dependentes do tempo	34
2.10 - fluidos de silicone	38
2.11 - suspensões	41
2.12 - suspensões diluídas partículas esféricas	42
2.13 - suspensões diluídas de partículas não-esféricas	44
2.14 - suspensões concentradas	45
2.15 - suspensões de cargas ativas	52
Capítulo 3 - Materiais e Métodos	54
3.1 - equipamentos utilizados	54
3.2 - materiais utilizados	54

3.3 - preparo das suspensões	56
3.4 - medição das propriedades reológicas	57
3.5 - tratamento dos dados experimentais	59
Capítulo 4 - Resultados e Discussões	63
4.1 - influência da concentração	63
4.2 - dependência do tempo	77
Capítulo 5 - Conclusões	92
Capítulo 6 - Sugestões para Pesquisas Futuras	94
Referências Bibliográficas	96
Apêndice 1	101
Apêndice 2	111
Apêndice 3	113

ÍNDICE DE FIGURAS E TABELAS

	Página
Figura 2.1a	4
Figura 2.1b	4
Figura 2.2a	6
Figura 2.2b	6
Figura 2.3	8
Figura 2.4	8
Figura 2.5a	10
Figura 2.5b	10
Figura 2.6	11
Figura 2.7	11
Figura 2.8	13
Figura 2.9	13
Figura 2.10	18
Figura 2.11	18
Figura 2.12a	29
Figura 2.12b	29
Figura 2.13	32
Figura 2.14	32
Figura 4.1	64
Figura 4.2	65
Figura 4.3	67
Figura 4.4	69
Figura 4.5	70
Figura 4.6	72
Figura 4.7	73

Figura 4.8	75
Figura 4.9	78
Figura 4.10	79
Figura 4.11	81
Figura 4.12	82
Figura 4.13	83
Figura 4.14	84
Figura 4.15	86
Figura 4.16	87
Figura 4.17	89
Figura 4.18	90
* Tabela 1	102
Tabela 2	103
Tabela 2.1	23
Tabela 3	104
Tabela 3.1	55
Tabela 3.2	56
Tabela 4	105
Tabela 4.1	74
Tabela 4.2	76
Tabela 4.3	91
Tabela 5	106
Tabela 6	107
Tabela 7	108
Tabela 8	109
Tabela 9	110
Tabela 10	114
Tabela 11	114

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

A tendência atual da indústria de polímeros é se utilizar cada vez mais de materiais conjugados. Esta utilização crescente exige que mais pesquisas sejam feitas no sentido de criar novos sistemas envolvendo polímeros e cargas, por exemplo.

Na maioria dos sistemas polímero-carga não existe interação físico-química entre a matriz contínua e a fase dispersa, desta forma quando estes sistemas se encontram no estado líquido apresentam-se como suspensões, onde o polímero age como meio de dispersão para as partículas suspensas da carga.

Quando se cria um novo sistema ou material todas as suas propriedades devem ser conhecidas para que se possa determinar-lhe processamento aplicações. No caso particular dos sistemas polímero-carga, dentre as propriedades de maior relevância encontram-se as propriedades reológicas que são de grande importância para a definição das condições de processamento de qualquer material de matriz polimérica.

Muitos estudos têm sido feitos no campo da reologia de suspensões (ver Capítulo 2), entretanto devido à especificidade de cada sistema estudado apenas as observações qualitativas podem ser extrapoladas de um sistema para outro, de maneira que cada novo sistema deve ser estudado nos mínimos detalhes.

A escolha do sistema PDMS-alumina deveu-se ao fato de que, sendo o PDMS (fluido de silicone) um polímero incolor, inodoro e transparente e que matêm todas as suas propriedades praticamente

inutáveis numa larga faixa de temperatura, o seu uso em experiências reológicas é dos mais indicados. Além disto, a alumina, fornecida pela ALCOA, por ser constituída em mais de 90% de partículas de mesmo tamanho e não interagir nem física nem quimicamente com o PDMS, torna-se uma excelente carga para este último. Além do mais, o sistema PDMS-alumina é bastante utilizado seja como pastas abrasivas seja como elemento de preenchimento de componentes elétricos ou como revestimento de isolantes cerâmicos para linhas de alta voltagem entre outros. Entretanto, apesar disto, não foi encontrado na literatura (ver Capítulo 2) nenhum trabalho que estudasse o comportamento reológico deste sistema em maiores detalhes.

O objetivo do presente trabalho é estudar os efeitos que a concentração de alumina produz nas propriedades reológicas do sistema polidimetilsiloxano (PDMS)-alumina e através de modelos matemáticos correlacionar os dados experimentais com uma boa margem de segurança, de modo a obter equações constitutivas para o material em estudo.

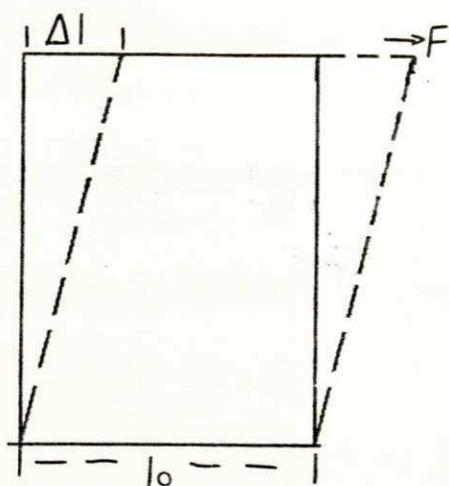


Figura 2.1a. Deformação de um sólido elástico sob cisalhamento.

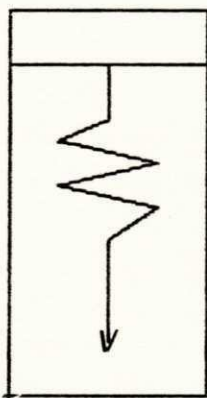


Figura 2.1b. Modelo mecânico de representação de um sólido elástico.

2.2. Classificação Reológica dos Materiais

Com base na relação tensão-deformação e, especialmente, no tipo de deformação sofrida, pode-se reunir em duas grandes classes os diversos materiais existentes:

1 - sólidos

2 - fluidos

São considerados sólidos todos aqueles materiais capazes de exibir deformações elásticas e/ou plásticas, cabendo aos fluidos (gases e líquidos) apenas a deformação viscosa. O sólido elástico ou Hookeano e o fluido viscoso ou Newtoniano, são modelos ideais entre os quais os materiais reais estão inseridos. A Tabela 2.1 mostra detalhadamente as subdivisões das classes sólidos e fluidos, no que comumente se chama de classificação reológica dos materiais.

2.3. Sólido Elástico Ideal ou Hookeano

Um sólido é dito elástico ou ideal se seguir a Lei de Hooke para a elasticidade, onde a relação representada pela equação 2.1 se verifica.

$$\tau = E\gamma \quad (2.1)$$

Para um sólido elástico, a tensão aplicada é proporcional à deformação ocorrida. A resistência que o corpo elástico oferecerá à deformação dependerá de seu módulo de elasticidade.

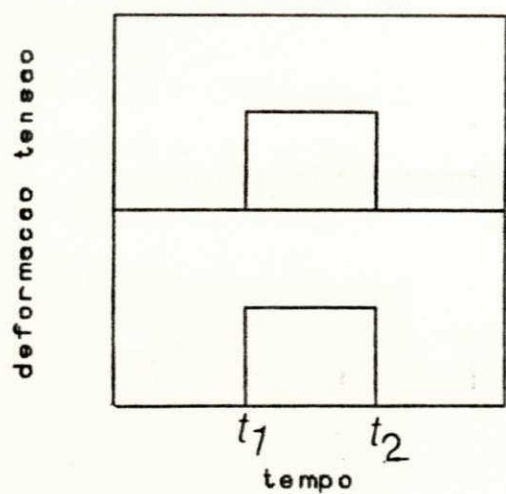


Figura 2.2a. Relação tensão-deformação-tempo de um sólido elástico.

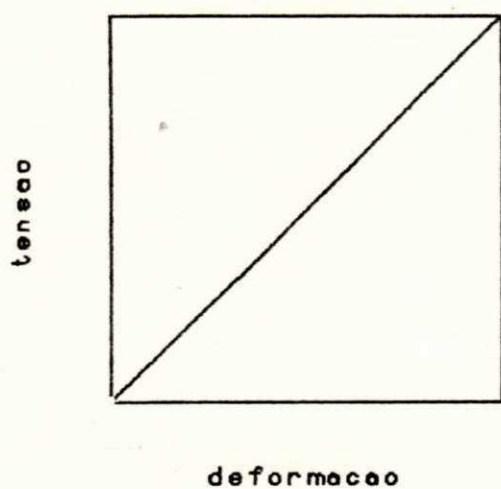


Figura 2.2b. Relação tensão-deformação de um sólido elástico.

Sob cisalhamento um sólido hookeano exibe uma relação similar entre tensão e deformação, ou seja, se uma força F for aplicada nas superfícies superior e inferior de área igual a A de um corpo como mostrado na Figura 2.1, a tensão de cisalhamento será igual a F/A . Se a distância entre as duas superfícies for l_0 e o deslocamento da superfície superior Δl , então:

$$\tau = G(\Delta l/l_0) = G\gamma_s \quad (2.2)$$

Frequentemente, usa-se uma mola presa em uma de suas extremidades para representar um sólido elástico (Figura 2.1b) cujo comportamento sob tensão pode ser melhor visualizado através das Figuras 2.2a e 2.2b, BRYDSON (1970).

2.4. Sólidos Plásticos

O mais simples tipo de sólido plástico é o sólido plástico ideal, também chamado de sólido de St. Venant, é representado num diagrama de tensão-deformação por uma linha paralela ao eixo da deformação numa distância correspondente à tensão residual do material (Figura 2.3). Matematicamente pode-se representar este comportamento pela relação:

$$\tau = \tau_y \quad (2.3)$$

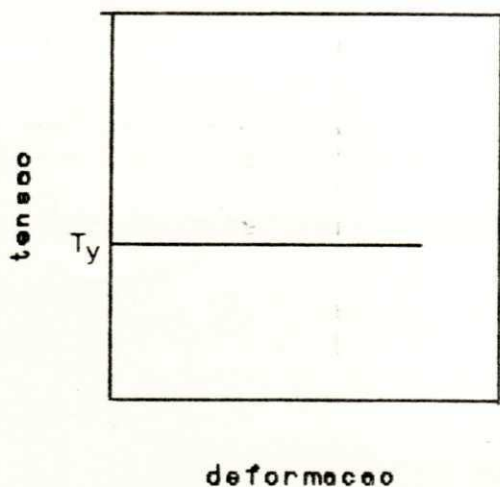


Figura 2.3. Relação tensão-deformação para um sólido plástico ideal ou de St. Venant.

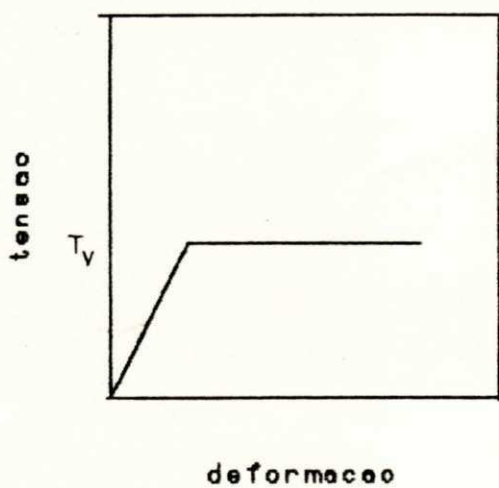


Figura 2.4. Comportamento sob tensão de um sólido elastoplástico.

Um conceito que está diretamente ligado à deformação plástica é o conceito de plasticidade, o qual pode ser definido como a capacidade do material ser deformado continuamente sem se romper durante a aplicação de uma força que exceda o valor residual do material.

Para a muitos dos materiais a deformação plástica é precedida pela elástica. Neste caso comumente, se denomina estes materiais como sólidos elastoplásticos. A Figura 2.4 mostra este comportamento de uma forma ideal, ou seja, inicialmente o material se comporta como um sólido elástico ideal, numa fase seguinte segue se deformando como se fosse um plástico ideal. Entretanto, a maioria dos materiais de engenharia apresenta alguns desvios da idealidade, com frequência nem apresentam uma relação linear entre tensão e deformação no estágio inicial, ou elástico, nem uma reta paralela ao eixo da deformação na parte plástica (Fig. 2.5b) tornando difícil a tarefa de se determinar a fronteira entre o fim da deformação elástica e o início da deformação plástica. Em alguns casos esta fronteira é bastante nítida pois antes de se deformar plasticamente, o material apresenta um escoamento representado por uma oscilação, bastante próxima, no valor da tensão na medida que a deformação aumenta (Fig.2.5a).

O mecanismo da deformação plástica é essencialmente diferente nos materiais cristalinos e amorfos. Nos cristalinos ela ocorre como um resultado de escorregamentos ao longo dos planos cristalográficos, enquanto que nos amorfos é uma consequência dos escorregamentos individuais de moléculas ou

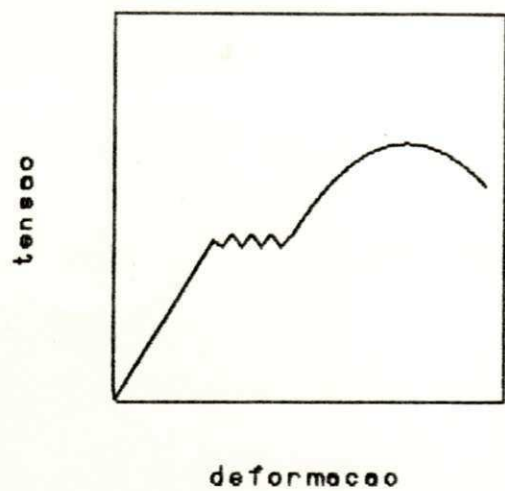


Figura 2.5a. Deformação plástica com escoamento.

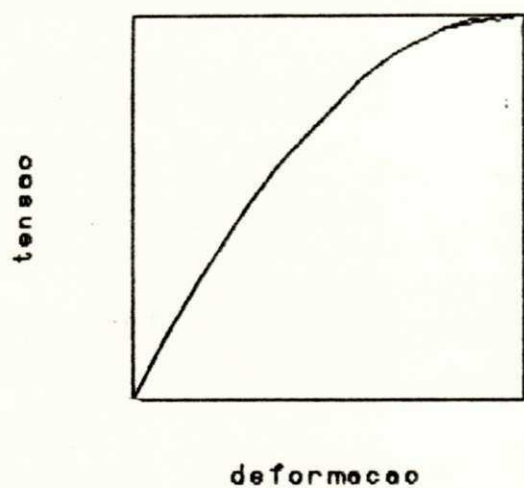


Figura 2.5b. Deformação plástica sem escoamento.

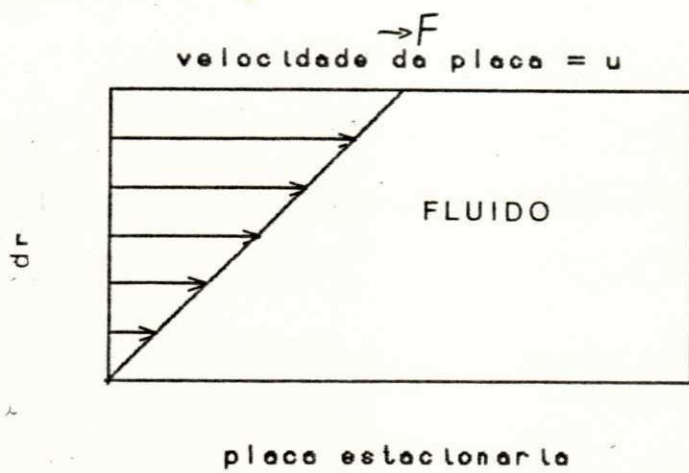


Figura 2.6. Perfil de velocidade de um fluido newtoniano entre placas paralelas.

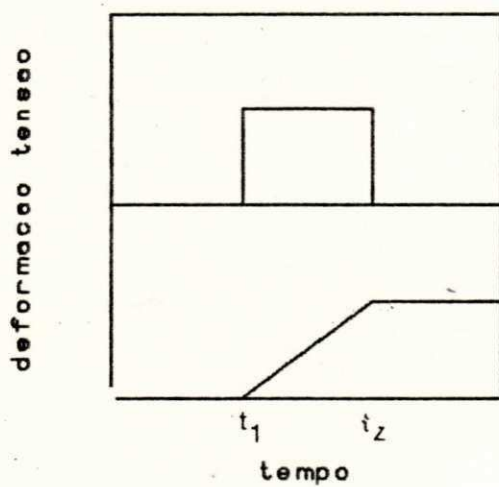


Figura 2.7. Relação tensão-deformação-tempo para um fluido newtoniano.

grupo de moléculas uns sobre os outros gerando o escoamento mostrado na Figura 2.5a.

2.5. Fluido Newtoniano

A mais simples relação, sob cisalhamento, entre tensão e taxa de deformação de fluidos é a descrita pela hipótese de Newton, de acordo com a qual a tensão aplicada será diretamente proporcional à taxa de deformação, com o coeficiente de proporcionalidade sendo chamado de viscosidade. Os fluidos que seguirem esta relação serão chamados de newtonianos.

O comportamento sob tensão deste corpo ideal pode ser melhor entendido analisando-se a Figura 2.6, BRYDSON (1970), WILKINSON (1961) e BIRD ET ALII (1977).

Imaginando-se que as duas placas paralelas tenham área A e estejam separadas por uma distância r a qual está preenchida por um fluido ideal, se na placa superior for aplicada uma força cisalhante F , a tensão resultante será dada por F/A e a placa se moverá a uma velocidade, u . Ao se atingir o equilíbrio a força F será balanceada pela força interna do fluido devido a sua viscosidade, WILKINSON (1961), e cada camada do fluido se moverá a uma velocidade diretamente relacionada com sua posição em relação às placas, configurando o perfil de velocidade indicado pelas setas na Figura 2.6. No estado estacionário e no regime laminar o fluido seguirá a seguinte relação:

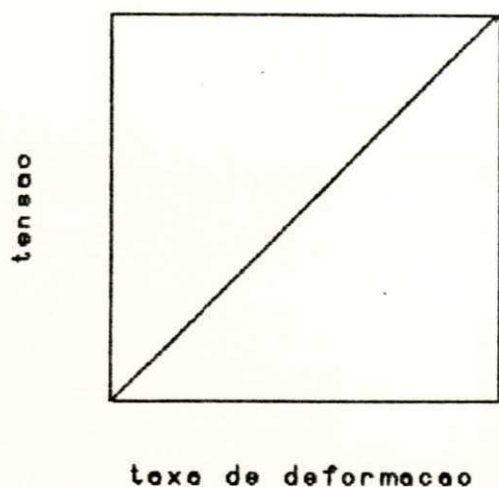


Figura 2.8. Curva de fluxo de um fluido newtoniano.

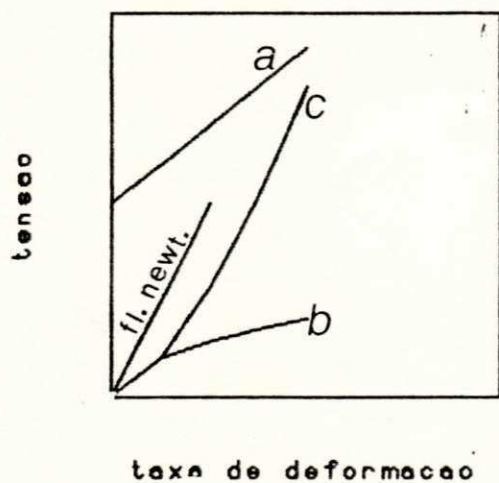


Figura 2.9. Curvas de fluxo dos fluidos não-newtonianos independentes do tempo: a) plástico de Bingham, b) fluido pseudoplástico e c) fluido dilatante.

$$\tau = \mu \dot{\gamma}$$

(2.4)

expressa de uma maneira simples a lei de Newton para a viscosidade. Analogamente como se fez para os sólidos elásticos, é comum se recorrer à modelos mecânicos para caracterizar um fluido newtoniano, com o mais comum sendo um pistão ou amortecedor de resistência.

As curvas tensão-tempo e deformação-tempo para um fluido newtoniano terão as formas apresentadas na Figura 2.7, ou seja, ao se aplicar uma tensão no tempo t_1 surgirá imediatamente uma deformação que crescerá com o tempo a uma taxa constante. Quando em t_2 a tensão for retirada, a deformação permanecerá constante com o tempo caracterizando, assim, a irreversibilidade do processo. Este comportamento poderá ser melhor entendido verificando-se a Figura 2.8 que relaciona a tensão de cisalhamento com a taxa de deformação chamada de curva de fluxo. A curva de fluxo de um fluido newtoniano é caracterizada por uma relação linear entre a tensão de cisalhamento e a taxa de deformação, cujo coeficiente de proporcionalidade, representado pela inclinação da reta, é a viscosidade deste fluido, a qual independe da tensão e taxa de deformação aplicadas, dependendo apenas da temperatura e pressão ambientais.

2.6. Fluidos Nao-Newtonianos

De uma forma geral, a maioria dos fluidos reais apresenta alguma variação em seu comportamento reológico que os afastam do modelo de Newton. Estas variações envolve entre outros fatores a dependência da viscosidade não apenas com a pressão e temperatura, mas também com a taxa de deformação, tempo e condições de fluxo isoladamente ou em conjunto. A este tipo de fluido dá-se o nome de fluido não-newtoniano.

Os fluidos não-newtonianos dividem-se em três classes principais, quais sejam:

- 1 - fluidos que apresentam viscosidade dependente da taxa de deformação, a qual é função única da tensão de cisalhamento. Sendo, portanto, chamados de independentes do tempo. $\mu = \mu(\text{taxa de deformação}) \rightarrow \text{função de cisalhamento}$.
- 2 - fluidos que possuem características ora de sólido ora de líquido exibindo uma recuperação elástica parcial após a deformação, sendo classificados como viscoelásticos.
- 3 - fluidos que apresentam uma relação tensão de cisalhamento-taxa de deformação dependente do tempo de aplicação do cisalhamento, ou de sua prévia história sob cisalhamento, sendo chamados de fluidos dependentes do tempo.

2.7. Fluidos Não-Newtonianos Independentes do Tempo

Os fluidos desta classe apresentam uma taxa de deformação definida por:

$$\dot{\gamma} = [\text{grad } u - (\text{grad } u)^T] / 2 \quad (2.5a)$$

$$\dot{\gamma} = \partial \gamma / \partial t \quad (2.5b)$$

que é função da tensão, ou seja,

$$\dot{\gamma} = f(\tau) \quad (2.6)$$

Estes fluidos também conhecidos como fluidos viscosos não-newtonianos, VINOGRADOV (1980), podem pertencer a um dos dois grupos que compõem esta classe, ou seja, poderão ser:

- 1 - fluidos da Potência, ou
- 2 - plásticos de Bingham.

Os fluidos da potência - assim chamados por terem a tensão de cisalhamento proporcional a taxa de deformação elevada a um expoente n - se subdividem em:

- 1.1 - fluidos Pseudoplásticos e
- 1.2 - fluidos Dilatantes.

A Figura 2.9 mostra as curvas de fluxo dos fluidos não-newtonianos independentes do tempo em comparação com a do fluido newtoniano.

2.7.1. Fluidos da Potência

Os fluidos da potência mais comuns seguem o modelo da potência mais popular e que foi proposto por Ostwald-de-Walle, tendo, para o cisalhamento simples, a seguinte forma:

$$\tau = K \dot{\gamma}^n \quad (2.7)$$

O índice da potência n representa o grau de afastamento do fluido do comportamento newtoniano, ou seja,

se $n = 1$, e o fluido será newtoniano,

se $n < 1$ o fluido será pseudoplástico e

se $n > 1$ o fluido será dilatante.

Para esta classe de fluido o fator de proporcionalidade k atua semelhantemente à viscosidade newtoniana, significando a resistência que o fluido oferecerá ao escoamento. Frequentemente, se faz uso da viscosidade aparente (relação entre a tensão de cisalhamento e a taxa de deformação), para diferenciar os fluidos da potência dos fluidos newtonianos. Enquanto para os fluidos newtonianos,

$$\mu_a = \tau/\dot{\gamma} \quad (2.8)$$

significando que a viscosidade aparente do fluido newtoniano, por ser igual a sua própria viscosidade, é constante. Por outro lado, a viscosidade aparente dos fluidos da potência será dada por:

$$\mu_a = \tau/\dot{\gamma} = k\dot{\gamma}^{n-1} \quad (2.9)$$

a qual não será constante, podendo aumentar ou diminuir com a taxa de deformação dependendo do valor do índice n , ou seja, para os fluidos pseudoplásticos, $n < 1$ e para os fluidos dilatantes, $n > 1$ com a viscosidade aparente diminuindo e aumentando com a taxa de deformação respectivamente.

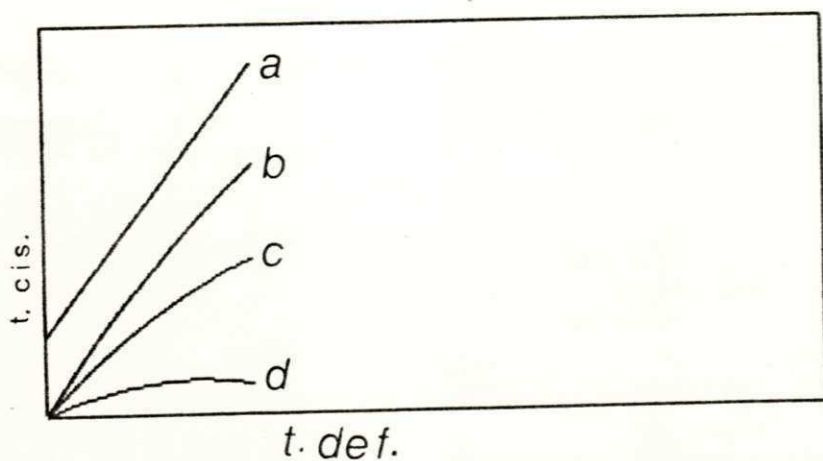


Figura 2.10. Comparação entre a curva de fluxo de um plástico de Bingham (a) e as de três fluidos pseudoplásticos (b, c e d).

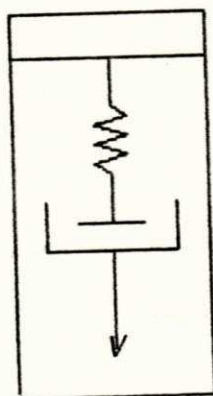


Figura 2.11. Representação mecânica do corpo de Maxwell.

Diversos modelos empíricos com os de: Prandtl, Eyring, Powell-Eyring, Willianson, WILKINSON (1960), Ellis, Sisko, Reiner-Philippoff e Rodriguez, KIM & BRODKEY (1968) foram desenvolvidos para descrever o comportamento dos fluidos dilatantes e pseudoplásticos, entretanto nenhum obteve sucesso a ponto de suplantarem o modelo da potência de Ostwald, VINOGRADOV (1980), devido, principalmente, a elevada dificuldade de aplicabilidade destes modelos sem que isto implique numa vantagem adicional, WILKINSON (1960).

2.7.1.1. Fluidos Pseudoplásticos

Os fluidos pseudoplásticos possuem uma viscosidade aparente que diminui com o aumento da taxa de deformação. Tal diminuição não é infinita, e a viscosidade aparente se torna constante em altas taxas de deformação, passando a se chamar viscosidade infinita, WILKINSON (1960). O comportamento pseudoplástico pode ser explicado de duas formas principais BRYDSON (1970):

- 1 - partículas ou moléculas assimétricas que, quando em repouso, estão intensamente enroladas e/ou orientadas aleatoriamente, sob cisalhamento se orientam e os pontos de aglomeração são reduzidos. A orientação pode ter como oponente a desorientação provocada pelo movimento Browniano. Em elevadas taxas de deformação a orientação se encontra em seu estágio mais elevado, levando a uma constância na viscosidade e tornando o fluido newtoniano.

- 2 - caso as moléculas em repouso estejam altamente solvatadas, ao se aplicar um esforço cisalhante,

as camadas solvatadas serão progressivamente destruídas com o aumento da taxa de deformação, o que resultará na diminuição na interação entre as partículas (devido ao seu pequeno tamanho efetivo) e conseqüentemente na diminuição da viscosidade aparente.

Como os fluidos pseudoplásticos são independentes do tempo, estas modificações estruturais ou ocorrem instantaneamente com o aumento na taxa de deformação ou tão rápido que o efeito do tempo não possa ser notado. Este tipo de comportamento é característico de suspensões de partículas assimétricas, soluções concentradas e fundidos poliméricos WILKINSON (1960).

2.7.1.2. Fluidos Dilatantes

Os fluidos dilatantes se comportam de maneira inversa ao comportamento dos fluidos pseudoplásticos, ou seja, sua viscosidade aparente aumenta com o aumento da taxa de deformação.

Quem primeiro verificou este comportamento foi Reynolds analisando suspensões concentradas de areia em água, WILKINSON (1960), METZNER (1957) e METZNER & WHITLOCK (1958). Ele sugeriu que estas suspensões quando em repouso apresentava uma quantidade mínima de vazios e que o líquido era apenas suficiente para preencher estes vazios. Quando estas suspensões eram cisalhadas, a baixas taxas o líquido lubrificava o movimento de uma partícula sobre sua vizinha diminuindo o esforço necessário para este movimento. Aumentando-se a taxa de deformação o denso empacotamento das partículas era destruído, o material se expandia ou dilatava-se e os vazios aumentavam. Neste ponto o

líquido existente era insuficiente para lubrificar o escoamento das partículas e a tensão de cisalhamento requerida para tal situação tornava-se maior. A esta mudança na estrutura do sistema correspondia um aumento instantâneo na viscosidade aparente da suspensão. A partir deste experimento e, principalmente após a confirmação por parte de Andrade e Fox e depois por Freudlich, METZNER (1957) o termo dilatante tem sido aplicado aos sistemas fluidos que apresentam uma viscosidade aparente que aumenta com o aumento da taxa de deformação WILKINSON (1960), como consequência da dificuldade encontrada por suas partículas em se empacotarem numa dada faixa de cisalhamento BRYDSON (1970) pelo fato de ter sido formada uma estrutura com o aumento de pontos de contato entre as partículas da fase interna durante o escoamento, TAGER (1978).

2.7.2. Plásticos de Bingham

Os fluidos plásticos de Bingham, também conhecidos como corpos viscoplásticos, são materiais que não fluem até que um certo valor crítico de tensão de cisalhamento seja atingido. Após a superação deste valor crítico de tensão, o material se comporta como um fluido newtoniano, VINOGRADOV (1980) e WILKINSON (1960), ou seja, como:

$$\dot{\gamma} = 0 \text{ se } \tau < \tau_y \quad \text{e} \quad \dot{\gamma} = f(\tau) \text{ se } \tau > \tau_y$$

então,

$$\tau = \tau_y + \mu_p \dot{\gamma} \quad (2.9)$$

Os plásticos de Bingham são materiais idealizados que quando em repouso possuem uma estrutura tridimensional - com rigidez suficiente para resistir a qualquer tensão aplicada que seja menor que a sua tensão residual - a qual é totalmente desintegrada quando é excedido o valor de sua tensão residual, WILKINSON (1960). Embora este conceito seja ideal, na prática pode ser aplicado com bastante precisão à vários fluidos reais como pastas, suspensões, lamas, lodos, tintas à óleo, por exemplo, mesmo que a relação tensão de cisalhamento-taxa de deformação não seja linear acima da tensão residual BRYDSON (1970), BIRD ET ALII (1977) e DARBY & ROGERS (1980).

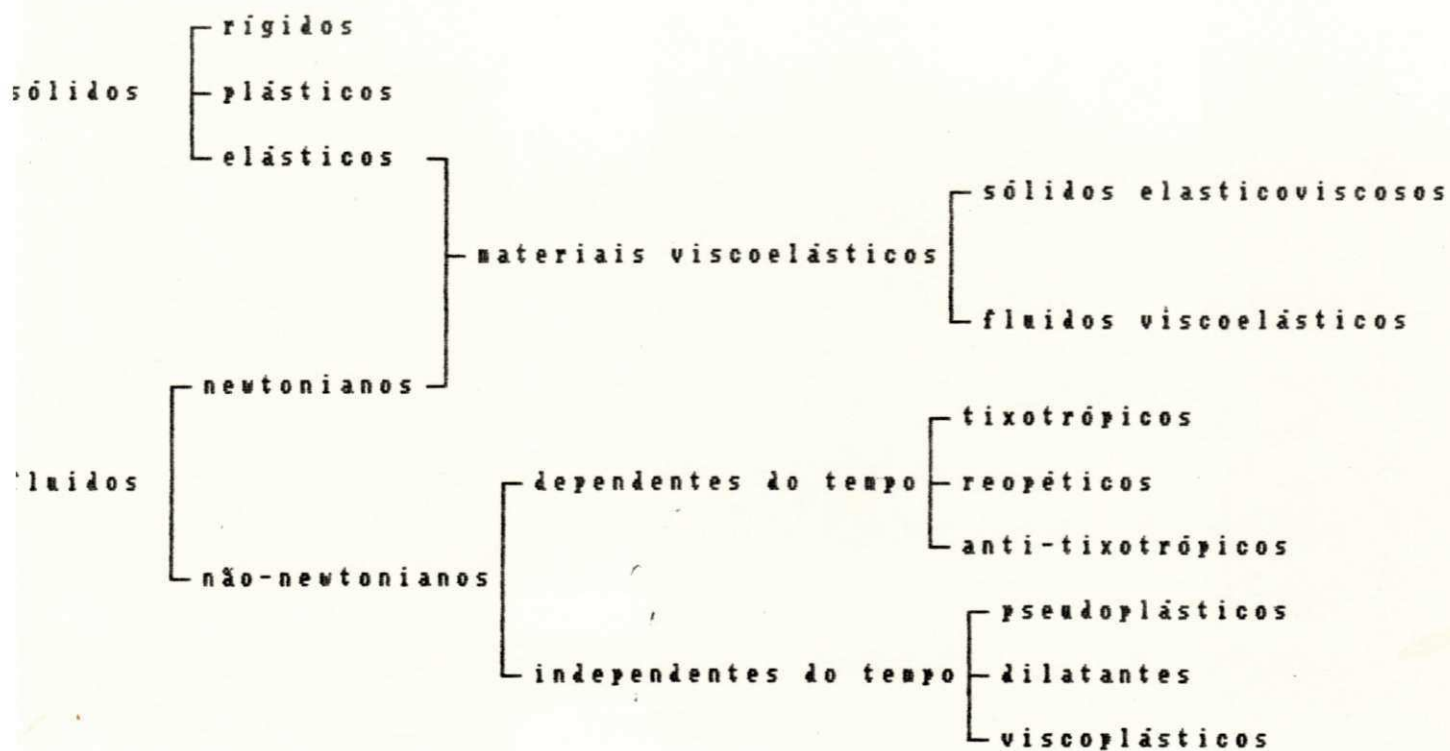


Tabela 2.1. Classificação reológica dos materiais.

Observando-se a Figura 2.10, a qual relaciona a curva de fluxo de um plástico de Bingham com as de três fluidos pseudoplásticos, pode-se ver que os fluidos representados pelas quatro curvas podem ser considerados pseudoplásticos, com o plástico de Bingham representando um caso limite de pseudoplasticidade, embora os fluidos pseudoplásticos não apresentem valores residuais. Por outro lado, o fluido pseudoplástico representado pela curva inferior não difere muito de um fluido newtoniano, desta forma podemos dizer que um fluido pseudoplástico se situa na faixa que vai do fluido ideal (newtoniano) ao fluido plástico ideal ou de Bingham, BRYDSON (1970). Na literatura pode-se encontrar outros modelos empíricos para fluidos que apresentam valores residuais, como os modelos de Casson e de Hersche-Bulkley, DARBY & ROGERS (1980), nos quais a relação tensão de cisalhamento e taxa de deformação não é linear após a tensão residual.

2.8. Materiais Viscoelásticos

Certos materiais apresentam propriedades que são intermediárias às dos sólidos e dos líquidos. Em certos momentos o material se apresenta como sólido, mas sua deformação não ocorre instantaneamente com a aplicação do esforço externo e quando surge, apenas parte desta deformação é reversível. Estes materiais são chamados de viscoelásticos, BERLIN ET ALI (1986), GRAESSLEY (1974).

Existem, também, alguns materiais que têm aparência de líquido e que são capazes de se deformarem indefinidamente sob cisalhamento. Porém, quando esta tensão é removida, parte da deformação sofrida é recuperada. Os materiais desta categoria recebem o nome de líquidos elasticoviscosos, BRYDSON (1970), AKLONIS & MacKNIGHT (1983), BAIJAL (1982).

A partir das definições acima, fica claro que não existe uma fronteira muito clara entre os comportamentos viscoelástico e elasticoviscoso. Entretanto, não é um problema crucial visualizar esta fronteira entre estes dois comportamentos, uma vez que a teoria matemática que descreve a viscoelasticidade, VINOGRADOV (1980) e FERRY (1961) pode ser aplicada aos quatro tipos de materiais diretamente envolvidos, ou seja, materiais viscosos, viscoelásticos, elasticoviscosos e elásticos.

O comportamento viscoelástico (daqui por diante englobando os comportamentos viscoelástico e elasticoviscoso) tem sido explicado de diversas formas. Em polímeros fundidos tal comportamento surge pelo fato de que suas longas cadeias moleculares assumem uma configuração orientada sob tensão. Em repouso, as rotações em torno das ligações conduzem as moléculas a uma configuração aleatória. Como consequência, ocorre uma contração numa direção e expansão nas direções perpendiculares à que sofreu contração, fazendo com que o corpo recupere parte de sua forma original, BRYDSON (1970), VINOGRADOV (1980) e PEREPECHKO (1981). Em outros caso os efeitos viscoelásticos podem ser atribuídos à estruturação de partículas embebidas numa matriz fluida, BRYDSON (1970), como por exemplo se uma gota de

e um fluido newtoniano for dispersa em outra, ocorre uma recuperação elástica após a deformação. Isto pode ser explicado pelo fato de que as gotas, antes esféricas, tornam-se elípticas sob cisalhamento, porém os efeitos da tensão superficial (neste caso interfacial) forçam estas partículas a assumirem uma forma que possua menor superfície interfacial ou área superficial, desta forma, em repouso recuperam sua forma inicial, ou seja, esférica.

Diversos modelos foram propostos, MULLER (1973), com o objetivo de descrever os comportamentos viscoelásticos. Entretanto, dois destes modelos têm tido maior sucesso: os modelos de Maxwell e de Voigt. Ambos se utilizam do pistão (representando o comportamento viscoso) e da mola (representando o comportamento elástico) como analogias mecânicas para a descrição de seus modelos.

2.8.1. Modelo de Maxwell

Maxwell foi um dos primeiros reologistas a tentar explicar a viscoelasticidade (seu modelo foi proposto em 1867). Para este fim propôs um modelo representado por uma associação em série de uma mola e um pistão, que passou a ser conhecido como corpo de Maxwell (Ver Figura 2.10). Com isto ele afirmava que os materiais viscoelásticos obedeciam tanto à Lei de Newton para a viscosidade quanto à Lei de Hooke para a elasticidade. Para compreender melhor seu raciocínio deve-se observar o tratamento matemático que se segue:

$$y_t = y_1 + y_2 \quad (2.10)$$

ou seja, a deformação total será igual a soma das deformações da mola e do pistão.

Derivando-se com relação ao tempo temos

$$\partial y / \partial t = \partial y_1 / \partial t + \partial y_2 / \partial t \quad (2.11)$$

como pela Lei de Hooke,

$$y_1 = \tau / G$$

então,

$$\partial y_1 / \partial t = (1/G) \partial \tau / \partial t \quad (2.12)$$

e

$$\partial y_2 / \partial t = \tau / \mu \quad (2.13)$$

de forma que:

$$\partial y / \partial t = (1/G) \partial \tau / \partial t + \tau / \mu \quad (2.14)$$

Se num tempo t qualquer o corpo de Maxwell for submetido a uma deformação, a qual permanecerá constante com o tempo, se verificará um decaimento na tensão. Isto pode ser mostrado da seguinte maneira:

de acordo com esta hipótese

$$\partial y / \partial t = 0 \quad (2.15)$$

de forma que:

$$\partial\tau/\tau = -(G/\mu)\partial t \quad (2.16)$$

integrando temos:

$$\log\tau = -(G/\mu)t + c \quad (2.17)$$

para $t = 0$, $\tau = \tau_0$

então

$$c = \log\tau_0$$

de forma que,

$$\log\tau = \log\tau_0 - (G/\mu)t \quad (2.18)$$

ou

$$\tau = \tau_0 e^{-(G/\mu)t} = \tau_0 e^{-t/\theta} \quad (2.19)$$

com $\theta = \mu / \gamma$,

sendo conhecido como tempo de relaxação, ou seja, o tempo necessário para que as moléculas do corpo se reorganizem após a deformação. As figuras 2.12a e 2.12b ilustram de uma maneira sintética as relações tensão-deformação-tempo para o corpo de Maxwell.

Na Figura 2.12a vê-se que inicialmente quando se aplica uma tensão no tempo t_1 , o corpo de Maxwell se comporta como um sólido elástico. Posteriormente, deforma-se continuamente com o tempo até que a tensão seja removida em t_2 , tal qual um fluido viscoso. Neste ponto o material recupera a parte elástica da deformação e

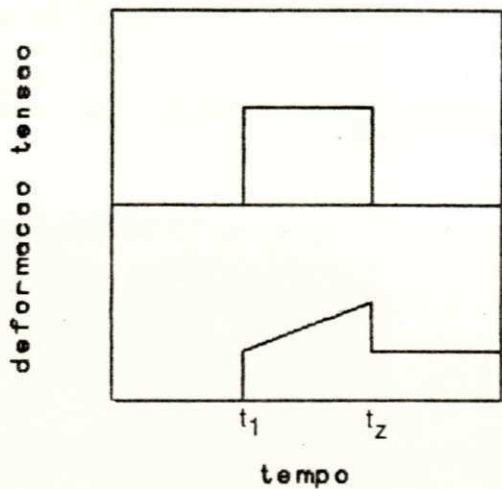


Figura 2.12a. Relação tensão-deformação-tempo para um corpo de Maxwell.

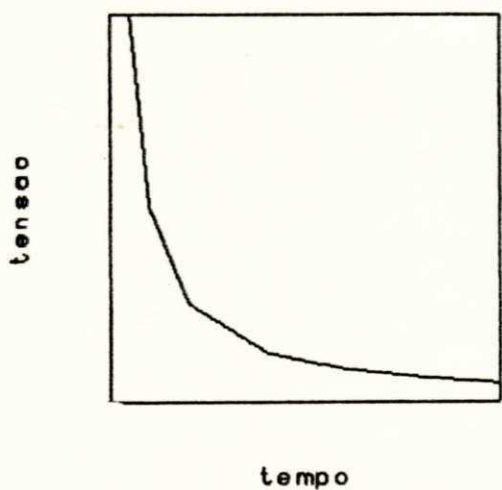


Figura 2.12b. Decaimento exponencial da tensão com o tempo sob deformação constante para um corpo de Maxwell.

permanece com uma deformação residual a qual permanecerá constante com o tempo. A Figura 2.12b mostra o decaimento exponencial da tensão com o tempo quando se aplica deformação constante.

É interessante notar que num estágio onde a tensão não varie com o tempo, ou seja, no estado estacionário e após a deformação elástica inicial, o corpo de Maxwell se comporta como um fluido newtoniano. Matematicamente se teria:

$$\dot{\gamma} = (1/G)\partial\tau/\partial t + \tau/\mu \quad (2.20)$$

no estado estacionário

$$\partial\tau/\partial t = 0 \quad \text{e} \quad \dot{\gamma} = \tau/\mu \quad (2.21)$$

desta forma, frequentemente diz-se que o corpo de Maxwell representa um "fluido" viscoelástico, WILKINSON (1960).

2.8.2. Modelo de Voigt

A associação entre a mola e o pistão para este modelo é em paralelo (ver Figura 2.13). O tratamento matemático para o modelo de Voigt é um pouco mais simples do que o utilizado para o de Maxwell. Para este corpo, a tensão total será dada por:

$$\tau = \tau_1 + \tau_2 \quad (2.22)$$

ou

$$\tau = G\dot{\gamma} + \mu\dot{\gamma} \quad (2.23)$$

ou seja, a tensão total será a soma das tensões na mola e no pistão.

A equação 2.23 é a equação reológica do corpo de Voigt. Assumindo-se que quando,
 $t = 0 \quad \tau = \tau_0 = \text{cte.}$

então a integração da equação 2.23 dará:

$$\gamma = (\tau_0/G) (1 - e^{-t/\lambda}) \quad (2.24)$$

com $\lambda = \mu/G$,

sendo definido como o tempo de retardação, ou seja, o tempo necessário para que a mola atinja um certo comprimento e que é retardado pelo pistão, WILKINSON (1960), LERK & MORI (1979).

A Figura 2.14 mostra a relação tensão-deformação-tempo para o corpo de Voigt. Quando este corpo é submetido a uma tensão constante em $t = t_1=0$ inicia-se a deformação a qual cresce até que em $t = t_2$ se remova esta tensão. A partir deste ponto, a deformação decairá exponencialmente com o tempo (ver Figura 2.14), chegando a zero num tempo infinito. Este decaimento é conhecido como "efeito de elasticidade atrasada", LERK & MORI (1979), segundo o qual a deformação decairá de um fator de $1/e$ de seu valor em t_2 a cada intervalo de tempo. Desta forma, como o corpo de Voigt não apresenta uma deformação permanente, típica dos fluidos viscosos, recuperando-se, mesmo que num tempo infinito, da deformação imposta pode ser considerado como sendo um "sólido" viscoelástico, WILKINSON (1960).

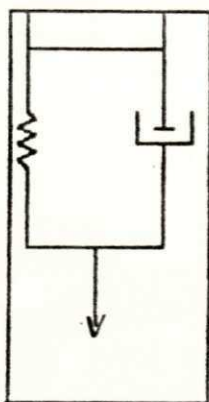


Figura 2.13. Representação mecânica do corpo de Voigt.

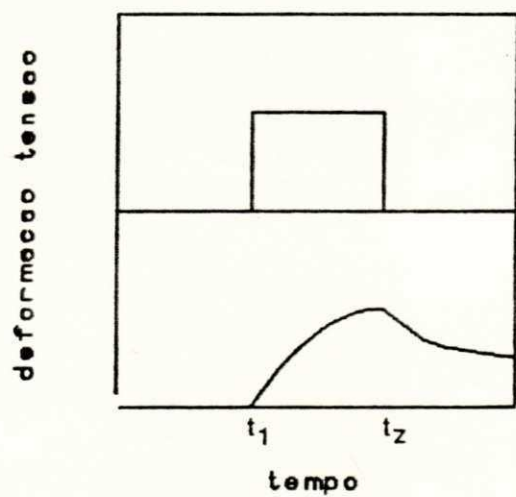


Figura 2.14. Relação tensão-deformação-tempo para o corpo de Voigt.

Na literatura, WILKINSON (1960), VINOGRADOV (1980), podem ser encontradas abordagens que generalizam os modelos de Maxwell e de Voigt, fazendo associações em paralelo do primeiro e em série do segundo afim de dar uma maior consistência física a estes modelos, os quais representarão tanto um sólido quanto um líquido viscoelástico dependendo de certas considerações feitas sobre a viscosidade do fluido do pistão e do módulo de rigidez da mola.

2.9. Fluidos Não-Newtonianos Dependentes do Tempo

Existe uma certa quantidade de fluidos cujas propriedades reológicas, como a viscosidade aparente, variam com o tempo de cisalhamento a uma taxa de deformação constante, BRYDSON (1970).

A variação da viscosidade aparente com o tempo de cisalhamento ocorre geralmente em sistemas de duas fases; uma sendo formada por um líquido que atua como meio de dispersão e a outra constituída por partículas sólidas dispersas. Esta variação está associada a uma mudança na estrutura do sistema ocorrida sob a ação de uma taxa de deformação constante. Esta mudança dependerá do tipo de interação entre as partículas: se associativa ou destrutiva. A forma de interação entre as partículas depende da ação do meio de dispersão. Em sistemas poliméricos, a presença de estruturas espaciais deve-se, primeiramente, à forma da macromolécula: seu enorme comprimento acoplado a sua flexibilidade juntamente com a presença de interações inter e intramoleculares, tudo isto conduz à formação de várias unidades estruturais, as quais poderão ser destruídas (e as vezes aumentadas) sob deformação. Entretanto, existirá um ponto de equilíbrio onde não mais haverá destruição (ou

construção) das estruturas existentes no sistema permitindo que haja um escoamento que dependerá da forma e intensidade da deformação sob cisalhamento e não mais do tempo da aplicação deste esforço, VINOGRADOV (1980).

2.9.1. Fluidos Tixotrópicos

Os fluidos tixotrópicos possuem uma viscosidade aparente que diminui com o tempo de aplicação de uma taxa de deformação constante e que recuperam suas propriedades reológicas iniciais, com o tempo, em repouso. Este fenômeno reológico é conhecido como tixotropia, VINOGRADOV (1980), BIRD ET ALII (1977), MULLER (1973), DENNY & BRODKEY (1969) e LIN (1975).

A tixotropia, fenômeno comum aos sistemas coloidais, frequentemente é confundida com a pseudoplasticidade onde, também, ocorre uma diminuição da viscosidade aparente do fluido, só que com a taxa de deformação no estado estacionário. Embora diferentes quanto ao fator tempo, tixotropia e pseudoplasticidade geralmente ocorrem simultaneamente o que conduz a este tipo de equívoco.

De uma maneira geral um fluido tixotrópico, quando em repouso, apresenta-se como gel tornando-se sol sob agitação. Este fenômeno se deve à competição de dois processos: um que tende a agregar ou aglutinar as partículas dispersas ou suspensas no líquido e outro que tende a separá-las (movimento Browniano). O primeiro processo é relativamente lento e tem um tempo mínimo (tempo de relaxação) para instalar-se. Por isso, ao estar o líquido sob a ação de um esforço cisalhante apropriado, predomina

o segundo processo causando a diminuição na viscosidade aparente da suspensão.

A determinação quantitativa da tixotropia é um problema de difícil solução devido a elevada sensibilidade que os fluidos tixotrópicos possuem às condições reológicas previamente a eles impostas, LIN (1975). Os tratamentos mais adequados para este fim, foram inicialmente propostos por DENNY & BRODKEY (1969) e posteriormente por LIN (1975). Em ambos os trabalhos os processos de quebra sob cisalhamento e reconstrução espontânea em repouso das ligações de um sistema estrutural foram tratados como se fossem uma reação química descrita pela seguinte equação, VINOGRADOV (1980):

$$dN/dt = k_1 N_+^n - k_2 N_-^m \quad (2.25)$$

A viscosidade do sistema pode ser determinada pelo número de ligações inteiras existentes no sistema num dado instante de tempo t assumindo-se que:

$$N_+ = [\eta(t) - \eta_\infty] / [\eta_0 - \eta_\infty] \quad (2.26)$$

ou que,

$$N_- = [\eta_0 - \eta(t)] / [\eta_0 - \eta_\infty] \quad (2.27)$$

A dependência da viscosidade aparente dos fluidos tixotrópicos com o tempo, depende da taxa de deformação aplicada. VINOGRADOV (1980) propôs um modelo visando equacionar de uma só vez as influências da taxa de deformação e do tempo de sua

aplicação, o qual tem a seguinte forma:

$$\frac{(-\partial\eta/\partial t)}{(\eta_0 - \eta_\infty)} = k_1 [(\eta - \eta_\infty)/(\eta_0 - \eta_\infty)]^n \dot{\gamma}^p - k_2 [(\eta_0 - \eta)/(\eta_0 - \eta_\infty)]^m \quad (2.28)$$

onde p é uma constante que determina o efeito da taxa de deformação no processo de quebra das ligações ou interações entre as partículas e/ou moléculas do sistema.

Como em toda reação química, existirá um momento em que haverá um equilíbrio entre os processos de quebra e reconstrução das ligações ou interações do sistema estrutural, pois a velocidade de quebra dependerá do número de ligações inteiras existentes no sistema, o qual diminui com o tempo, desta forma a velocidade de quebra diminui com o tempo. Por outro lado, a velocidade de reconstrução destas ligações crescerá com o tempo, da mesma forma que o número de novas ligações formadas, causando assim um equilíbrio a partir do qual a viscosidade aparente não mais variará com o tempo, podendo variar isoladamente com a taxa de deformação. Se este for o caso, esta nova dependência será dada, no estado estacionário, por:

$$\partial\eta/\partial t = 0$$

então,

$$k_1 [(\eta - \eta_\infty)/(\eta_0 - \eta_\infty)]^n \dot{\gamma}^p = k_2 [(\eta_0 - \eta)/(\eta_0 - \eta_\infty)]^m \quad (2.29)$$

2.9.2. Fluidos Anti-Tixotrópicos

Estes fluidos apresentam um fenômeno bem menos comum do que a tixotropia, possuindo uma viscosidade aparente que aumenta com o tempo de exposição a uma taxa de deformação constante. Este comportamento deve-se à formação de nódulos estruturais durante o cisalhamento, RAPHALLEN & WOLFF (1970), ou seja, as partículas dispersas e/ou as moléculas do meio de dispersão têm uma tendência latente à aglomeração a qual é acentuada durante a agitação sob cisalhamento.

O tratamento matemático para a anti-tixotropia é basicamente o mesmo aplicado à tixotropia, sendo necessárias algumas modificações:

$$1 - dN/dt > 0 \text{ e,}$$

$$2 - \text{quando } n = m, k_1 > k_2 -$$

ou seja,

$$k_1 N_+^n > k_2 N_-^m \quad (2.30)$$

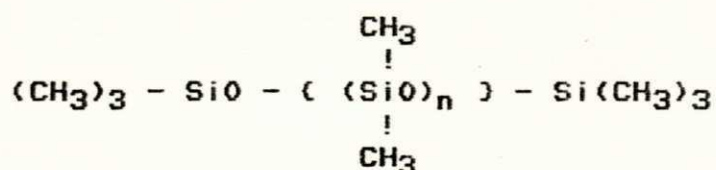
Por muito tempo a palavra reopexia foi utilizada como sendo o contrário de tixotropia. Posteriormente este conceito foi revisto e passou a representar o aumento da taxa de solidificação de um sistema tixotrópico a a partir de um movimento suave, BRYDSON (1970), ou seja, a gelificação de um sol tixotrópico sob agitação branda.

2.10. Fluidos de Silicone

Genericamente, o termo silicone se refere à compostos poliméricos inorgânicos (geralmente oligômeros) a base de silício, nos quais os átomos de silício estão ligados alternadamente a átomos de oxigênio formando ligações Si - O - Si que compem a cadeia principal, KAISER & HUBER (1986).

Os silicones originam-se da redução do quartzo via arco elétrico gerando silício metálico, o qual ao reagir com clorêtos orgânicos formam os clorosilanos que quando hidrolisados, produzem finalmente os silicones, LONSKY (1985).

Para que se compreenda melhor os silicones deve-se estudar mais detalhadamente o produto siliconado mais comum que é o Polydimetilsiloxano (PDMS). Estruturalmente o PDMS consiste de uma cadeia polimérica inorgânica que além das ligações simples Si-O-Si possuem, ainda, grupos metílicos (CH₃) atadas aos átomos de silício, PAPE (1983), da seguinte forma:



onde n = grau de polimerização, podendo variar de 0 à 2.500.

A combinação de uma cadeia linear com pequenos grupos orgânicos (como o metílico) é a principal responsável pelas propriedades ímpares do PDMS (ver Apêndice 2), PAPE (1983).

Dentre as principais propriedades do PDMS encontram-se suas propriedades reológicas.

2.10.1. Propriedades Reológicas

A viscosidade do PDMS está diretamente ligada ao seu peso molecular, mais especificamente ao número de grupos $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}$ presentes na cadeia principal, de forma que pode variar de 0,65 cP a 1.000.000 cP para n variando de 0 a 2.500, PAPE (1983).

A cadeia linear do PDMS faz com que este polímero, ao contrário dos demais e apesar de seu alto peso molecular, seja o único que se apresente líquido entre -73 e 277°C , WEIJERMARS (1986), diminuindo sua viscosidade num fator de 2 entre -40 e 100°C , enquanto os demais fluidos teriam suas viscosidades diminuídas de um fator de 10 ou mais para esta mesma faixa, MARK ET ALII (1968).

O comportamento em escoamento do PDMS depende largamente da taxa de deformação, particularmente se seu peso molecular for muito alto, podendo ser verificada a existência de diversos comportamentos reológicos para PDMS de diferentes pesos moleculares, dependendo da tensão aplicada e da temperatura e pressão ambientais, WEIJERMARS (1986), podendo ser newtoniano, pseudoplástico ou viscoplástico, por exemplo. Especificamente, fixadas tensão e taxa de deformação sob cisalhamento, variando-se o peso molecular, o PDMS parte de um comportamento newtoniano, passando pela pseudoplasticidade na medida em que se aumenta o peso molecular culminando com a fratura sob escoamento para pesos moleculares extremamente elevados. A possibilidade de formação de estruturas tridimensionais, mesmo

que muito brandas, conferem a este polímero certa memória elástica, que através de uma composição adequada com cargas e/ou outros ingredientes podem adquirir um comportamento anti-tixotrópico, como no caso das massas de vidraçaria, MARK ET ALII (1968).

A larga variedade de comportamentos reológicos juntamente com a grande resistêcia em manter-se sob a sua forma líquida, além de ser incolor e transparente, tudo isto, faz com que o PDMS seja de longe um excelente instrumento a ser usado em experimentos reológicos, WEIJERMARS (1986).

2.11. Suspensões

O comportamento reológico de uma suspensão depende tanto do meio de dispersão quanto do tipo, tamanho, forma e concentração das partículas dispersas, podendo ser newtoniano ou não dependendo da combinação entre os fatores acima citados. Em geral, a maioria das suspensões é newtoniana em baixas concentrações de cargas, tornando-se não-newtoniana quando se supera uma concentração crítica para a fase dispersa, cujo valor dependerá do tamanho, da forma e do grau de dispersão das partículas, ALVES ET ALII (1952).

Existe uma grande variedade de composições nas quais um líquido atua como uma matriz contínua onde as partículas sólidas da carga estarão dispersas. Estas composições podem ser simples como a suspensão infinitamente diluída de partículas esféricas e rígidas ou extremamente complicadas como suspensões concentradas de cargas não-esféricas e deformáveis dispersas num meio não-newtoniano. (Na medida em que as suspensões se afastam do modelo mais simples surgem os mais diversos fenômenos hidrodinâmicos cuja quantificação torna-se mais complexa.

De uma forma geral, BATCHELOR (1970), admitindo que o meio dispersante fosse newtoniano, resumiu o efeito das propriedades e características das partículas no surgimento dos diferentes comportamentos não-newtonianos das suspensões, quais sejam:

1 - forma da partícula - partículas não-esféricas tendem a uma orientação particular e independente, mesmo sob formas bastante simples de deformação.

2 - tamanho da partícula - se as partículas forem muito pequenas, tornarão o movimento browniano insignificante e a forma da orientação destas partículas será anisotrópica.

3 - deformabilidade das partículas - partículas deformáveis poderão mudar de forma durante o escoamento segundo a taxa de deformação aplicada.

4 - aspecto superficial - a tensão superficial nas vizinhanças das partículas do fluido em conjunto com a elasticidade das partículas sólidas produzem efeitos dependentes do tempo.

2.12. Suspensões Diluídas de Partículas Esféricas

A solução clássica para o problema da viscosidade de uma suspensão infinitamente diluída de cargas esféricas rígidas dispersas numa matriz líquida, ou seja, para a viscosidade do sistema de duas fases mais simples, foi proposta por Einstein, VINOGRADOV (1980), MOONEY (1951), MILLS (1971) através da seguinte equação:

$$\eta_{\text{esp}} = 2,5\phi \quad (2.31)$$

$$\text{com } \eta_{\text{esp}} = (\eta - \eta_s) / \eta_s = \eta_r - 1 \quad (2.32)$$

Para que a equação 2.31 seja satisfeita são necessárias algumas restrições:

1 - não deve haver interação hidrodinâmica entre as partículas e nem interação físico-química entre estas e o meio dispersante;

2 - as partículas devem ser esféricas e rígidas, e

3 - o escoamento deverá permanecer laminar.

A equação de Einstein não inclui nenhum parâmetro que mencione o tamanho nem a forma de dispersão das partículas na suspensão, ou seja, se as partículas estarão mono ou polidispersas, bastando que elas sejam rígidas e esféricas VINOGRADOV (1980).

2.13. Suspensões Diluídas de Partículas Não-Esféricas

O mais simples exemplo de partículas não-esféricas são os elipsoides. JEFREY (1976), Mason & Benner, VINOGRADOV (1980) foram os primeiros reologistas que trataram deste assunto. A principal diferença existente entre os modelos de esfera e de elipsoide reside na possibilidade do surgimento de uma orientação predominante do eixo principal, sob escoamento, das partículas do segundo tipo, resultando no aparecimento de novos fenômenos mecânicos, abaixo sumarizados:

1 - dependência da viscosidade aparente com a taxa de deformação;

2 - desenvolvimento de tensões normais ao plano de escoamento;

3 - dependência da viscosidade aparente (como medida de resistência ao escoamento) com a geometria de escoamento, ou seja, se sob cisalhamento ou extensão.

O mecanismo geral de todos estes fenômenos consiste da rotação das partículas durante o escoamento, a qual é determinada pela superposição de dois fatores: orientação sob a ação de

forças mecânicas e/ou desorientação causada pelo movimento browniano, VINOGRADOV (1980).

Para suspensões diluídas de cargas não-esféricas do tipo elipsoide e cilíndrica, BRODYNAN, MILLS (1971), derivou a seguinte relação:

$$\eta_r = \eta_{esp} + 1 = \exp [(2,5\phi + 0,399\phi(p - 1)^{1,48} / (1 - k\phi))] \quad (2.33)$$

para $\phi < 0,01$.

Para suspensões diluídas de fibras assimétricas aplica-se o modelo de NICODEMO & NICOLAIS (1974),

$$\eta_r = \exp (8,52\phi) \quad (2.34)$$

Posteriormente, FEDORS (1975) afirmou que para o sistema estudado por Nicodemo-Nicolais poderia ser aplicada sua equação proposta para suspensões diluídas de agregados, ou seja,

$$\eta_r = 1 + 1,25\phi / (\phi_m - \phi) \quad (2.35)$$

A existência de diversas correlações representando a dependência da viscosidade de suspensões com a concentração de cargas não-esféricas, deve-se à importância que este tipo de suspensão possui no desenvolvimento de tecnologias avançadas, facilitando a compreensão dos fenômenos que influirão no processamento de novos materiais como compósitos poliméricos reforçados por fibras curtas ou mesmo de materiais cerâmicos de

alta densidade desenvolvidos para usos eletromagnéticos, GRAHAM ET ALII (1987).

De uma maneira geral, a viscosidade das suspensões diluídas aumenta com o teor da fase dispersa independentemente da forma que suas partículas possuam, sendo que a viscosidade de suspensões de cargas não-esféricas depende da taxa de deformação, diminuindo com o aumento desta última, pelo fato destas partículas se orientarem, sob deformação, numa determinada direção com a consequente destruição de pares e/ou aglomerados de partículas, determinando uma nova distribuição geométrica destas partículas em condições de mínima energia de dissipação, segundo NICODEMO & NICOLAIS (1975).

2.14. Suspensões Concentradas

As propriedades reológicas das suspensões concentradas são de grande importância em várias aplicações. Processos de fabricação nos quais sejam utilizados grandes quantidades de suspensões concentradas, como na produção de explosivos e de diversos artefatos a base de compósitos poliméricos particulados, necessitam de um conhecimento bastante sólido acerca das possíveis dependências que a viscosidade destas suspensões possam ter com fatores como: tempo, taxa de deformação, concentração, distribuição e tamanho das partículas.

2.14.1. Suspensões concentradas de Cargas Inertes

Desde a publicação da análise clássica de Einstein, vários modelos e equações têm sido propostos no sentido de estender tal abordagem às suspensões de maior concentração, MOONEY (1951), levando-se em consideração não só a forma e concentração, mas também a possibilidade de haver interações entre as partículas e/ou entre estas e o meio dispersante.

Quando se aumenta a concentração de partículas dispersas numa suspensão surgem novos efeitos hidrodinâmicos mesmo que não haja interação físico-química entre elas e o meio de dispersão. Estes efeitos são causados pelo fato de que as condições de fluxo de uma partícula dependerá das condições das demais, isto significa que em suspensões concentradas, as partículas estarão envolvidas por uma vizinhança que altera suas propriedades reológicas, VINOGRADOV (1980).

O problema de se medir a viscosidade de suspensões concentradas (como medida da taxa de dissipação de trabalho do atrito viscoso) tem levado a produção de diversos modelos que como regra geral são extensões - de ordem mais alta em termos da concentração das partículas - da equação de Einstein, VINOGRADOV (1980), MOONEY (1951), ou seja,

$$\eta_{\text{esp}} = \sum_{n=1}^{\infty} A_n \phi^n \quad (2.36)$$

com $A_1 = 2,5$.

1

Os modelos propostos com base na equação 2.36, consideram que a viscosidade específica seja uma função apenas da concentração de partículas dispersas. Na maioria dos casos estudados, dentro dos limites dos trabalhos, estes modelos correlacionam com grande precisão os dados experimentais, MILLS (1971). Este é o caso da equação proposta por Thomas, MILLS (1971), para suspensões de cargas esféricas e rígidas com frações volumétricas de carga compreendidas entre 0 e 0,6 e que tem a seguinte forma:

$$\eta_{\text{esp}} = 2,5\phi + 10,05\phi^2 + 0,00273 \exp(16,6\phi) \quad (2.37)$$

2.14.2. Efeito da Interação Entre As Partículas

Na medida em que a concentração da fase dispersa é aumentada, aumenta a possibilidade de haver interação entre as partículas desta fase, podendo surgir agregados ou aglomerados os quais poderão produzir estruturas tridimensionais contínuas no interior da suspensão, LIN (1975).

O modelo semi-empírico de MOONEY (1951) leva em consideração esta possibilidade de aglomeração como o principal agente da dependência da viscosidade de suspensões concentradas com a concentração da fase dispersa, de forma que:

$$\eta_r = \eta_{\text{esp}} + 1 = \exp(2,5\phi/(1-k\phi)) \quad (2.38)$$

Uma maneira adequada de impor uma maior consistência à correlação dos dados experimentais com algum modelo matemático é considerar o conceito de máxima concentração possível das partículas dispersas numa suspensão, VINOGRADOV (1980), a qual poderá ser estimada por uma simples equação do tipo

$$\phi_m = 2,5\phi / [1 - (\phi/\phi^*)] \quad (2.39)$$

$$\text{se } \phi \approx 0, \quad \phi \approx 2,5$$

$$\text{se } \phi^* \approx \phi_m \quad \phi = \infty$$

Exemplos típicos de equações que se utilizam deste argumento são as de Eilers, VINOGRADOV (1980) (eq. 2.40) e MOONEY (1951) (eq. 2.41).

$$\eta_r = (1 + \phi_m/2)^2 \quad (2.40)$$

$$\eta_r = \exp(1 + \phi) \quad (2.41)$$

Ambos os modelos representados pelas equações 2.40 e 2.41 tendem para o modelo de Einstein quando a concentração da fase dispersa tende a zero.

2.14.3. Comportamentos Não-Newtonianos

A interação entre as partículas da fase dispersa é, também, responsável pelo surgimento de diversos comportamentos não-newtonianos numa suspensão concentrada cujo meio de dispersão seja newtoniano. Em geral o distanciamento do comportamento newtoniano é caracterizado pela dependência da viscosidade destas suspensões com fatores como taxa de deformação e/ou tempo de aplicação de uma taxa de deformação constante.

A diversidade de comportamentos não-newtonianos é produto, antes de tudo, do meio de dispersão, isto é, as propriedades físicas e a natureza química do solvente afetam as condições de agregação da fase dispersa e, conseqüentemente, alteram a estabilidade e reologia da suspensão, ALESSANDRINI ET ALII (1983).

2.14.3.1. Dependência com a Taxa de Deformação

A forma mais comum de dependência das propriedades reológicas de suspensões concentradas com a taxa de deformação é representada pela diminuição da viscosidade aparente destas suspensões com o aumento na taxa de deformação, ou seja, a maioria das suspensões concentradas é pseudoplástica segundo HAN (1974), METZNER (1961), ALVES ET ALII (1952), KATAOKA ET ALII (1978), CHONG ET ALII (1971), DARBY & ROGERS (1980), CARMI (1981), ALESSANDRINI ET ALII (1983), JOFREY & ACRIVOS (1976) e CHAN & POWELL (1984), muito embora o comportamento dilatante também tenha sido verificado em várias suspensões concentradas,

Os comportamentos reológicos representados pela dependência da viscosidade aparente com a taxa de deformação são causados pela formação ou destruição de estruturas espaciais existentes no interior da suspensão durante o escoamento, sob a influência do esforço de cisalhamento. Nos polímeros, por exemplo, o enorme comprimento das macromoléculas acoplado à flexibilidade que elas apresentam, a presença de interação intra e/ou intermoleculares, permitem a formação de núcleos macromoleculares os quais ou se desenvolvem ou serão destruídos durante o cisalhamento, dependendo da ação das partículas da carga, VINOGRADOV (1980). Partículas muito pequenas, em geral, tornam a suspensão pseudoplástica, pois como a interação entre elas se deve a ação de forças de Van de Waals, estas serão facilmente destruídas, METZNER (1961), diminuindo a viscosidade da suspensão. Para suspensões que apresentam comportamento deste tipo, são aplicados modelos da potência, sobretudo extensões do modelo de Ostwald (equação 2.6).

Em determinadas concentrações e principalmente em baixas taxas de deformação, certas suspensões apresentam valores residuais de tensão de cisalhamento, ou seja, só fluem a partir de uma determinada tensão de cisalhamento, METZNER (1961). Para este tipo de suspensão aplicam-se um dos três modelos abaixo citados:

1 - Modelo de Bingham

$$\tau = \tau_y + \mu_p \dot{\gamma} \quad (2.9)$$

2 - Modelo de Hersche-Bulkley

$$\tau = k\dot{\gamma}^n + \tau_y \quad (2.42)$$

3 - Modelo de Casson

$$\tau = \dot{\gamma} \left[\tau_y^{1/2} + \mu_c^{1/2} \right] \quad (2.43)$$

2.14.3.2. Dependência com o tempo

O aumento da concentração e o conseqüente surgimento de interação entre as partículas, frequentemente, conduz a uma dependência das propriedades reológicas da suspensão com o tempo, KOSINSKI & CARUTHERS (1985), ZIEGELBAUR & CARUTHERS (1985), DENNY & BRODKEY (1969), GADALA & ACRIVOS (1980), RAPHALEN & WOLFF (1970), LIN (1975) e PUKANSZKY ET ALII (1986).

A dependência com o tempo, em geral, é verificada quando as dimensões das partículas se aproximam das dimensões coloidais, KOSINSKI & CARUTHERS (1985), frequentemente ocorre associada a outros comportamentos não-newtonianos como a dilatância e a pseudoplasticidade, ZIEGELBAUR & CARUTHERS (1985). Este comportamento origina-se na possibilidade de as interações serem ou não fortes o bastante para que haja formação de aglomerados por parte das partículas dispersas. No caso da interação resultar numa aglomeração inicial das partículas, esta, na maioria dos casos, será destruída durante o cisalhamento numa taxa de deformação constante com o tempo, LIN (1975), resultando num comportamento tixotrópico, ou mesmo, em certos casos, aumentadas gerando um comportamento anti-tixotrópico.

2.15. Suspensões com Cargas Ativas

A atividade da carga reflete-se qualitativamente na possibilidade de serem formadas interações físico-químicas fortes e específicas entre as fases dispersa e dispersante, onde frequentemente a última é formada por um polímero, VINOGRADOV (1980). Esta atividade pode ser tratada como resultado da formação de uma superfície transiente entre a matriz e a carga, que em geral são camadas adsorvidas na superfície das partículas da carga resultando num aumento em seus diâmetros de uma quantidade $2e$ (com e sendo a espessura da camada) e, conseqüentemente, aumentando o volume aparente do meio disperso.

Assumindo-se que:

1 - a espessura, e , seja muito menor que o diâmetro das partículas;

2 - a concentração destas partículas seja bastante pequena,

3 - elas sejam esféricas e rígidas,

pode-se utilizar a equação de Einstein com algumas modificações, ou seja,

$$\eta_{\text{esp}} = 2,5 (1 + (6e/d)\phi) = K\phi \quad (2.44)$$

onde K é um coeficiente que relaciona a influência da atividade da carga na variação da viscosidade da suspensão com a concentração da fase dispersa, VINOGRADOV (1980).

Os efeitos reológicos causados pela atividade da carga não se restringem apenas à variação do coeficiente K da equação 2.4 .

Podem surgir diversos e inesperados fenômenos, como por exemplo: a diminuição da viscosidade de algumas suspensões poliméricas quando se introduz pequenas quantidades de carga, devido a formação de um volume livre adicional na interface polímero-carga, VINOGRADOV (1980). Frequentemente, poderão surgir efeitos dependentes do tempo devido a atividade da carga, PUKANSKY ET ALII (1986).

Os efeitos da atividade da carga em sistemas poliméricos vêm assumindo uma importância capital para o processamento destes materiais por aumentar-lhe a viscosidade dificultando seu processamento. Para minimizar este efeito foram desenvolvidos agentes de acoplamento, nome dado a aditivos químicos capazes de produzir uma ponte molecular entre a superfície inorgânica da carga e as macromoléculas orgânicas do polímero. A introdução destes agentes melhora as propriedades mecânicas do compósito além de diminuir-lhe a viscosidade, HAN (1978), uma vez que alterando as condições de empacotamento das partículas, por se ligarem à matriz, acabam por facilitar o escoamento do sistema polímero-carga, VINOGRADOV (1980).

CAPÍTULO 3

MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. Equipamentos Utilizados

Para obtenção das suspensões e de suas propriedades reológicas foram utilizados os seguintes equipamentos:

- 1 - Agitador de bastão de velocidade controlada modelo FISATON 711;
- 2 - Balança de precisão modelo SARTORIUS 2462, fabricado por SARTORIUS GMBH, ALEMANHA;
- 3 - Viscosímetro BROOKFIELD - RVT com spindle 1, fabricado por BROOKFIELD ENGINEERING LABORATORIES, INC., EUA.
- 4 - Becker de 600ml.

3.2. Materiais Utilizados

Para o preparo das suspensões foram utilizados os seguintes materiais:

- 1 - Alumina hidratada ALCOA L-330;
- 2 - Fluidos de silicone DOW CORNING 200, de 100 e 200 cst.

A alumina hidratada, também conhecida como alumina tri-hidratada, é denominada quimicamente como hidróxido de alumínio $Al(OH)_3$, sendo um produto seco muito embora seja quimicamente uma associação que envolve três moléculas de água.

Segundo a ALCOA (fabricante) a análise típica desta alumina é a seguinte:

COMPONENTE	QUANTIDADE
Al ₂ O ₃	64,50 % em peso
SiO ₂	0,020 "
Fe ₂ O ₃	0,018 "
Na ₂ O	0,300 "
Na ₂ O solúvel	0,01 "
Perda ao fogo de	
300 à 1000 °C	35,0 "
Quantidade retida na peneira ABNT no. 325 (325 mesh, 0,044mm	99,00 "
Densidade aparente	0,66 - 0,75 g/cm ³

Tabela 3.1. Análise típica da Alumina Hidratada Alcoa - 330.

O fluido Dow Corning 200 é um fluido transparente que se encontra disponível em viscosidades que variam de 0,65 à 1.000.000 cP. Possui ainda elevada estabilidade em suas propriedades físicas numa ampla faixa de temperatura que vai de -40 à 200 °C. Por ser constituído totalmente de polidimetilsiloxano (PDMS) apresenta elevada pureza. Segundo a DOW CORNING (fabricante) as principais propriedades físicas deste fluido são as seguintes:

VISCOSIDADE (cst)	DENSIDADE	COEFICIENTE TÉRMICO DE VISCOSIDADE	ÍNDICE DE REFRAÇÃO	TENSÃO SUPERFICIAL dina/cm
100	0,96	0,6	1,402	0,00037
200	0,97	0,6	1,403	0,00037

Tabela 3.2. Propriedades físicas do fluido Dow Corning 200 medidas à 25 °C.

3.3. Preparo das Suspensões

Todas as suspensões foram preparadas tomando por base um volume de 400 ml de PDMS acondicionado em um becker de 600 ml. A este volume foram adicionadas as quantidades necessárias, em gramas, de alumina para se atingir a concentração desejada em gramas de alumina por 100 ml de PDMS, as suspensões de concentração superior foram preparadas a partir das suspensões de concentração imediatamente inferior. Após a introdução da alumina todas as amostras foram postas em repouso por 24 h.

Na Tabela 10 (Apêndice 3) são mostradas as diversas suspensões utilizadas nas experiências.

Após o repouso, as amostras foram submetidas a agitação por 5 min à 300 rpm no agitador Fisatom para dispersar por completo as partículas de alumina (não se utilizou defloculantes).

Todas as amostras apresentaram estabilidade por aproximadamente 12 h contadas a partir do término da

dispersão, após este período todas as partículas de alumina decantaram dando origem à duas fases distintas.

3.4. Medição das Propriedades Reológicas

Todos os testes foram realizados em temperatura e pressão ambientais de 25°C e 1atm respectivamente, não tendo sido verificada variação significativa de temperatura no interior das amostras durante os ensaios. O procedimento utilizado nas leituras foi aquele indicado nos manuais "Operating Instructions" e "More Solutions to Sticky Problems", BROOKFIELD (1980).

3.4.1. Dependência com o Tempo

Método 1

Inicialmente esta dependência foi verificada submetendo-se a amostra homogenizada à variação da velocidade de teste do equipamento, com o spindle 1, desde a menor velocidade (0,5 rpm) até a velocidade na qual a leitura excedesse a escala e vice-versa sem parar o viscosímetro a cada mudança de velocidade, anotando-se a leitura após dois min em cada velocidade. Este procedimento se destina a verificação da existência ou não de diferença entre as leituras ascendente e descendente, representada por uma histerese quando se plota a leitura em função da correspondente velocidade.

Método 2

Adicionalmente pode-se submeter as amostras após a homogeneização a ação do viscosímetro, com um spindle fixo, na velocidade de mais baixa (0,5 rpm) fazendo-se anotação do torque a cada 2 min até que não haja mais variação do valor lido ao longo do tempo. Assume-se que o torque atinge um valor constante quando a variação for menor do que 1% durante 30 min.

Para as amostras fs100+20 e fs200+5 este processo foi estendido às demais velocidades de teste, sendo que entre cada mudança de velocidade - após se atingir uma estabilidade no valor do torque - a amostra foi posta em repouso por 24 h e posteriormente homogeneizadas durante 5 min à 300 rpm.

3.4.2. Dependência com o Tempo de Homogeneização

Esta dependência é verificada submetendo-se a amostra ao processo de homogeneização em pelo menos dois tempos diferentes (neste estudo foram utilizados os tempos de homogeneização de 5 e 10 min) e posteriormente seguindo-se o método 2 da seção 3.4.1. Este método foi utilizado especificamente com as amostras fs100+20 e fs200+5 nas velocidades de teste de 0,5 e 20 rpm.

3.4.3. Dependência com a Taxa de Deformação

Tendo as amostras sido homogeneizadas durante 5 min à 300 rpm e com suas propriedades reológicas estabilizadas em 0,5 rpm com um spindle particular (no presente estudo usou-se o spindle número 1) varia-se a velocidade de teste desde 0,5 rpm até a velocidade na qual a leitura exceda a escala. A mudança de velocidade deve ser preferencialmente feita desligando-se o

equipamento e as leituras feitas após dois minutos em cada velocidade.

3.4.5. Tratamento dos Dados Experimentais

Todos os dados experimentais constantes das tabelas do Apêndice 1 os quais geraram os gráficos presentes no Capítulo 4 surgiram através de manipulações matemáticas das leituras fornecidas pelo viscosímetro para cada velocidade de teste em particular num determinado tempo. Nos pontos seguintes são descritos os procedimentos de cálculos utilizados nos tratamentos dos dados.

3.5.1. Torque

O torque necessário para manter o spindle do viscosímetro girando na velocidade indicada é obtido em dina.cm ao se multiplicar o valor da leitura por um fator que está diretamente associado com o tipo de viscosímetro utilizado. Para o brookfield do tipo rvt este fator vale 71,87 segundo o manual do fabricante, ou seja,

$$T \text{ (dina.cm)} = L_i \times 71,87 \quad (3.1)$$

com L_i sendo o valor da leitura a qual ou é função da velocidade de teste e/ou do tempo dependendo se amostra dependente ou não do tempo nas condições em que a observação foi feita.

3.5.2. Tensão de Cisalhamento

A tensão de cisalhamento, em Pa, obtem-se multiplicando o valor da leitura por um fator correspondente ao spindle utilizado, MITSCHKA (1982), ou seja,

$$\tau_1 = K_c \times L_1 \quad (3.2)$$

para o spindle 1 $K_c = 0,035$ Pa de forma que:

$$\tau_1 = 0,035 \times L_1 \quad (3.3)$$

3.5.3. Índice da Potência

Com os valores da velocidade de teste (V_i) e da leitura estabilizada (L_i) faz-se uma regressão linear do tipo $y = ax + b$ com os diversos pares de dados ($\log V_i, \log L_i$). Se o coeficiente de correlação for próximo de 1 a relação $\log L \times \log V$ é linear e o fluido em questão é da potência e o coeficiente, a , da regressão será o índice da potência n . Caso a relação acima não seja linear, ao se plotar os valores de $\log L$ em função de $\log V$ deve-se traçar uma curva suave interligando os pontos. Em cada ponto correspondente a cada velocidade de teste usada calcula-se a inclinação e o valor do índice da potência, agora chamado de aparente, será calculado desta forma, segundo MITSCHKA (1982):

$$n_i = d\log(L_i \times K_c) / d\log V_i \quad (3.4)$$

3.5.4. Taxa de Deformação

Para cada valor do índice da potência através de um spindle em particular existe um fator K_t correspondente (ver Tabela 3.2). O produto deste fator pela velocidade de teste aplicada dará como resultado o valor da taxa de deformação correspondente em s^{-1} , MITSCHKA (1982), ou seja,

$$\dot{\gamma} = K_t (n) \times V_1 \quad (3.5)$$

3.5.5. Viscosidade Aparente

A viscosidade aparente em Pa.s é obtida dividindo-se a equação 3.3 pela 3.5, ou melhor, dividindo-se o valor da tensão de cisalhamento pelo da taxa de deformação, de forma que:

$$\mu_a = \tau / \dot{\gamma} \quad (3.6)$$

3.5.6. Índice de Consistência

Com o valor do termo independente da regressão linear feita para se calcular o índice da potência, do próprio índice e dos valores das constantes K_t e K_c pode-se chegar ao valor do índice de consistência K em Pa.s da seguinte forma: da regressão linear para obtenção de n tem-se:

$$\log L = b + \log V \quad (3.7)$$

pela Lei da Potência

$$\log \tau = \log k + n \log \dot{\gamma} \quad (3.8)$$

pelo método de Mitschka substitui-se as equações 3.2 e 3.5 em 3.8 de forma que:

$$\log(LK_c) = \log K + n \log(K V) / t$$

ou seja,

$$\log L = \log \left(K \times \frac{K^n}{t^c} \right) + n \log V \quad (3.9)$$

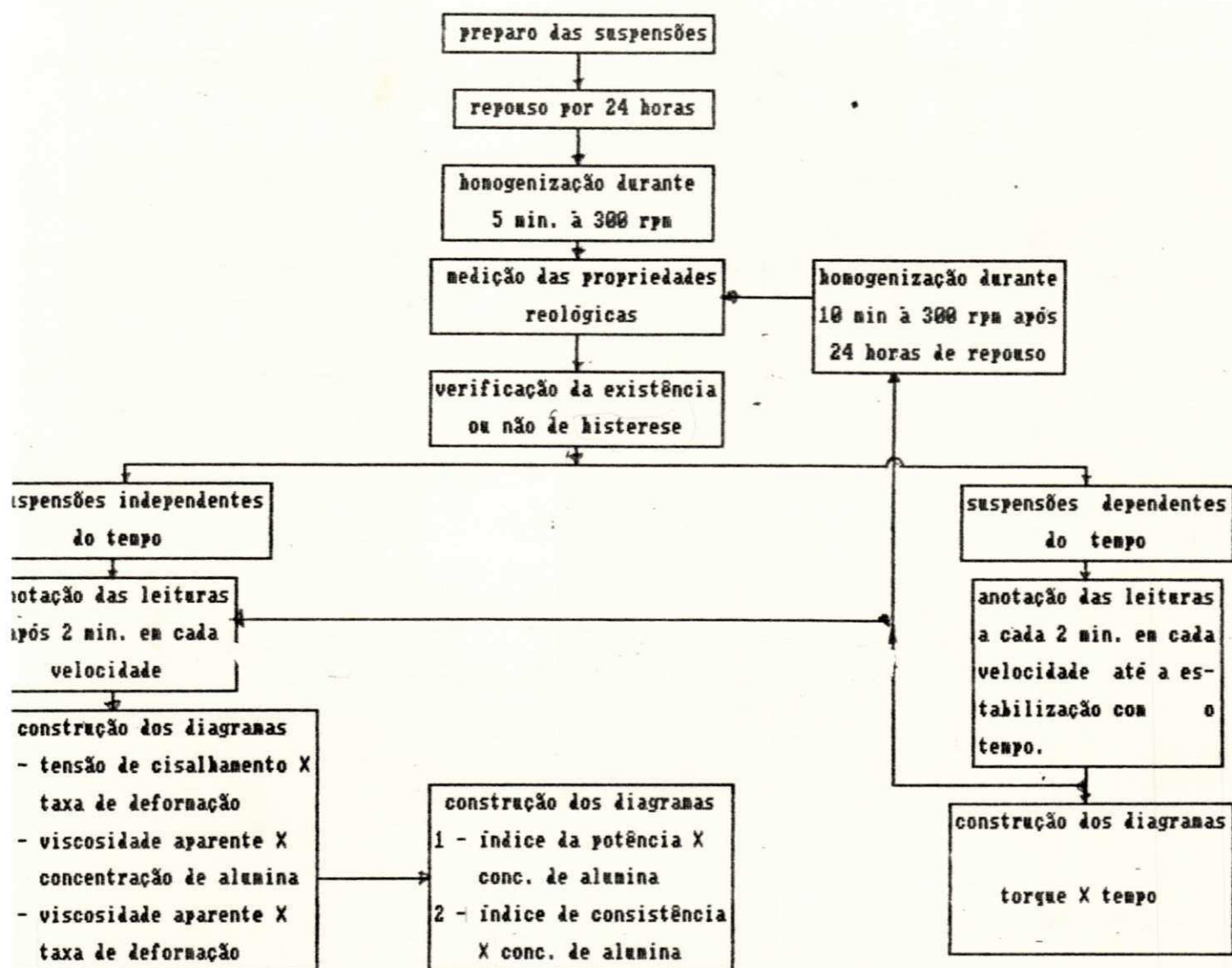
comparando-se as equações 3.9 e 3.7 tem-se que:

$$\log \left(K \times \frac{K^n}{t^c} \right) = b \quad (3.10)$$

logo

$$K = 10^{\frac{b}{n}} \times \frac{K}{t^{\frac{c}{n}}} \quad (3.11)$$

método experimental



RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1. Influência da Concentração de Alumina

4.1.1. Viscosidade Aparente das Suspensões

As suspensões do fluido DC100 apresentam viscosidade aparente praticamente constante numa faixa de concentração de alumina compreendida entre Ca0 e Ca14 (Figura 4.1). Por outro lado, para as suspensões do fluido DC200 esta faixa de constância para a viscosidade aparente restringe-se ao intervalo de Ca0 a Ca2 (Figura 4.2), ou seja, o fluido DC100 apresenta uma menor sensibilidade ao aumento da concentração de alumina do que o DC200. Isto, provavelmente, se deve, como foi assinalado por ALESSANDRINI ET ALII (1983) à influência do meio de dispersão nas condições de agregação da fase dispersa, pois por ser mais viscoso o fluido DC200 impede que as partículas de alumina possam migrar ou difundir mais livremente como acontece no fluido DC100.

Para todas as suspensões estudadas, especificamente nas velocidades de teste de 0,5 e 1,0 rpm, um aumento brusco na viscosidade aparente destas suspensões foi verificado quando foi atingida uma certa concentração de alumina chamada, por isto, de concentração crítica (Cc). Para as suspensões do fluido DC100 este comportamento inicia-se a partir de Ca15, já para as do fluido DC200 de Ca10 em diante. Este comportamento deve-se às precárias condições de empacotamento das partículas de alumina a partir de Cc, fazendo com que o atrito entre elas aumente

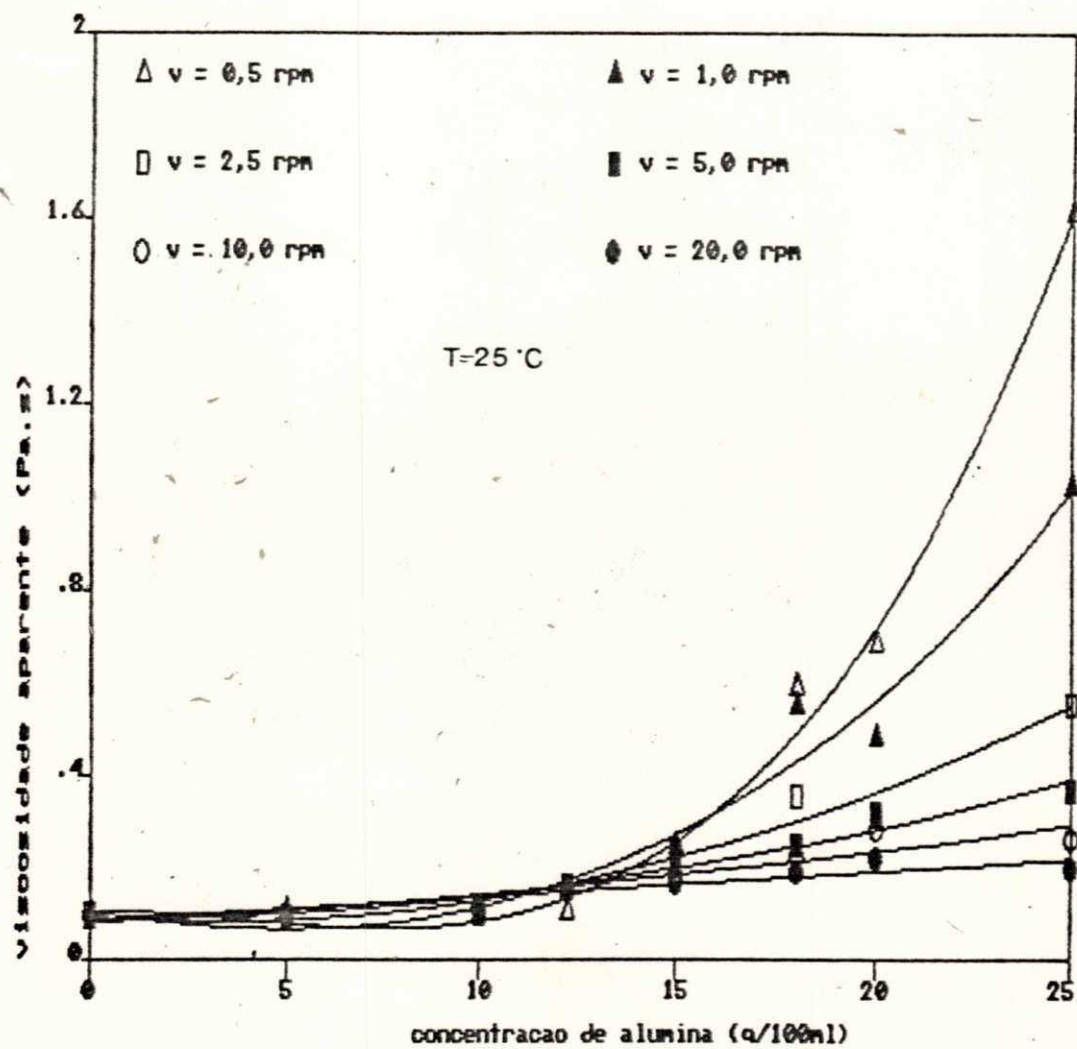


Figura 4.1. Influência da velocidade de teste na relação visc. aparente da suspensão do fluido DC100 - concentração de alumina.

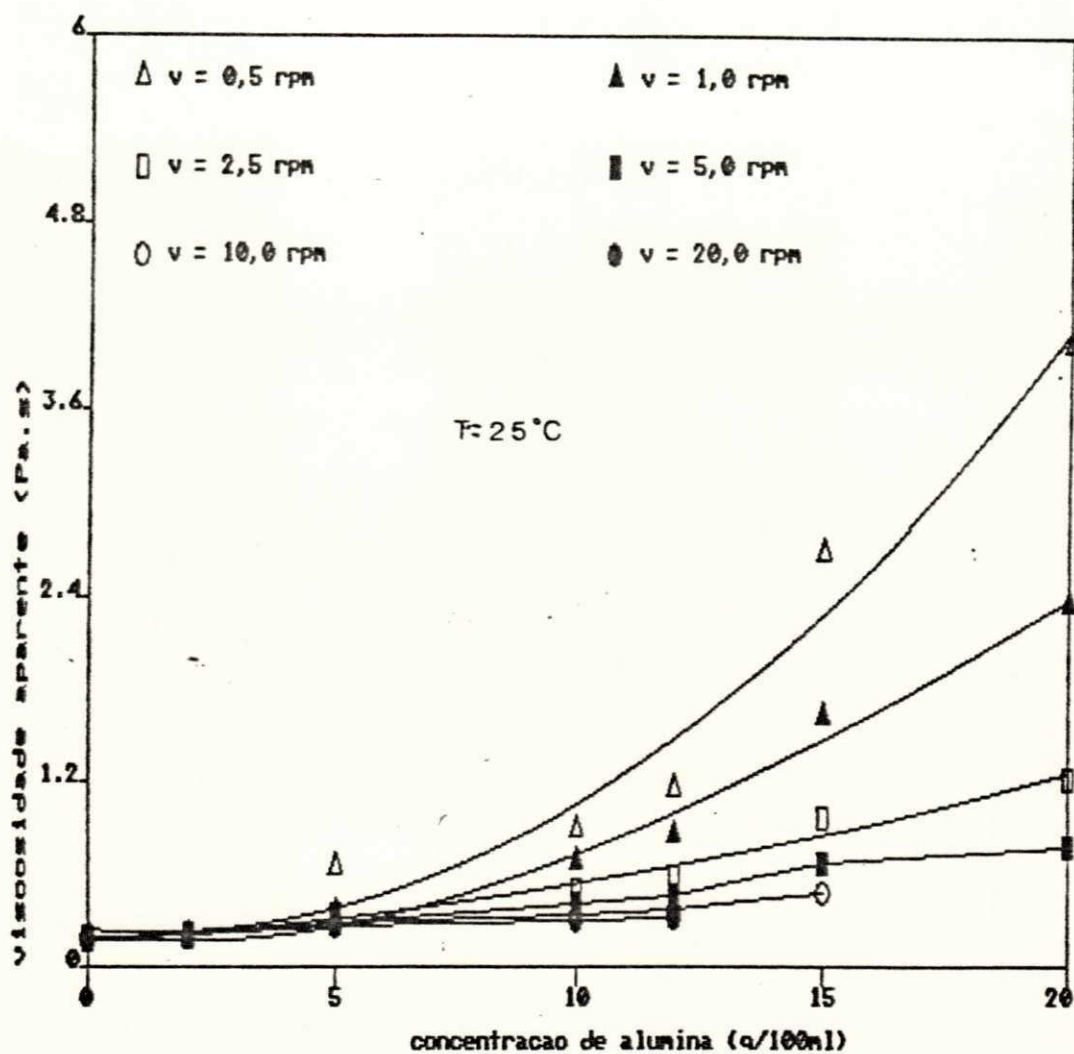


Figura 4.2.—Influência da velocidade de teste na relação visc. aparente da suspensão do fluido DC200 - concentração de alumina.

abrutamente. Comportamento análogo foi observado por CHONG ET ALII (1971) em suspensões de esferas de vidro em poliisobutileno.

De uma maneira geral, a viscosidade aparente de todas as suspensões estudadas aumenta com o aumento da concentração de alumina nas velocidades de teste de 0,5 a 5,0 rpm, sendo este um comportamento óbvio pelo fato de se estar introduzindo partículas sólidas num meio líquido. Entretanto, nas velocidades de teste (no nosso caso de rotação) maiores ou iguais à 10 rpm este aumento é menos pronunciado. Segundo METZNER (1961), na medida em que a taxa de deformação é aumentada, a viscosidade aparente das suspensões tendem a atingir um valor constante que, independentemente da concentração da fase dispersa, é sempre superior à do meio de dispersão nestas mesmas condições. Este comportamento será melhor detalhado no tópico seguinte.

4.1.2. Curvas de Fluxo

As suspensões do fluido DC100 são newtonianas para concentrações de alumina inferiores à concentração crítica, ou seja, Ca15. A partir de Ca15 e até Ca25, nas condições estudadas, assumem comportamento pseudoplástico, com este comportamento sendo mais evidente em Ca25 (Figura 4.3). Esta mudança de comportamento pode ser melhor visualizada através da Figura 4.5, onde se nota claramente que na faixa de concentração de alumina de 0 a 10 g/100ml a viscosidade aparente não varia com a taxa de deformação. A partir de 15 g/100ml (Ca15), as suspensões do fluido DC100 têm suas viscosidades aparentes diminuídas com o aumento da taxa de deformação na faixa de 0 à $8s^{-1}$. Para taxas de

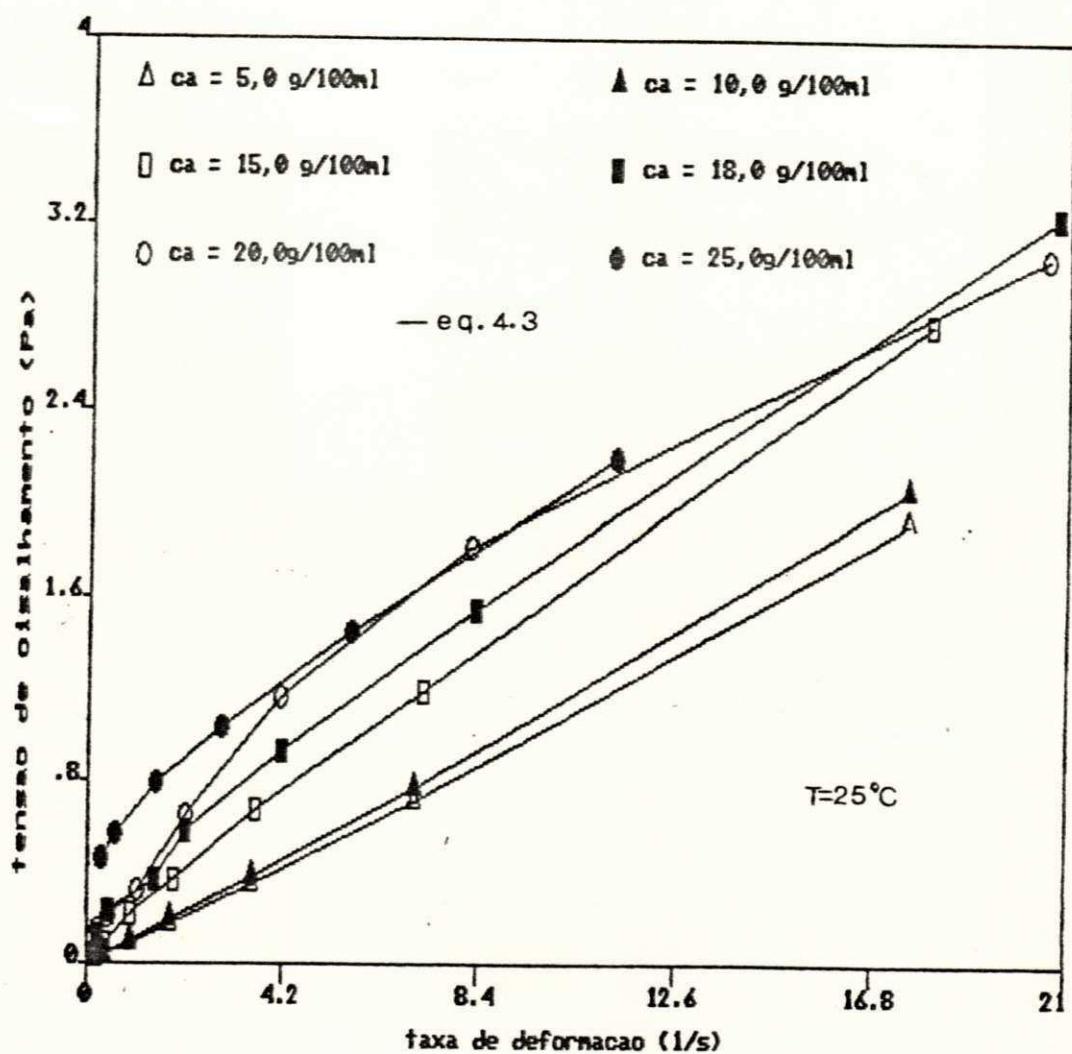


Figura 4.3. Influência da concentração de alumina nas curvas de fluxo das suspensões do fluido DC100.

deformação superiores à $8s^{-1}$ e para todas as concentrações de alumina estudadas não se verificou variação na viscosidade aparente, ou seja, para concentrações de alumina inferiores à concentração crítica todas as suspensões do fluido DC100 em qualquer taxa de deformação são newtonianas, acima da concentração crítica e em baixas taxas de deformação (aqui representadas pela faixa que vai de 0 à $8s^{-1}$) apresentam-se como pseudoplásticas. A partir de $8s^{-1}$ até o valor máximo estudado para a taxa de deformação, todas as suspensões tornam-se newtonianas outra vez. Segundo METZNER (1961), a partir de uma determinada taxa crítica de deformação a viscosidade aparente de uma suspensão torna-se constante e superior à do meio de dispersão. O caráter pseudoplástico das suspensões é um resultado da destruição dos aglomerados de partículas causada pela orientação destas durante o escoamento. Em elevadas taxas de deformação esta orientação torna-se completa e conseqüentemente todos os aglomerados são destruídos. Não havendo mais aglomerados a destruir, a viscosidade aparente da suspensão torna-se estável e a suspensão newtoniana, BRYDSON (1970). Para a suspensão do fluido DC100 com concentração Ca25, dentro da faixa de cisalhamento estudada, não se verificou estabilidade da viscosidade aparente com a taxa de deformação, denotando uma alta sensibilidade desta suspensão com a taxa de deformação.

Para as suspensões do fluido DC200 foi verificado o mesmo comportamento apenas em concentrações diferentes, ou seja, até Ca2 as suspensões deste fluido mantêm-se newtonianas de Ca2 até Ca20 comportam-se como pseudoplásticas, conforme pode ser visto

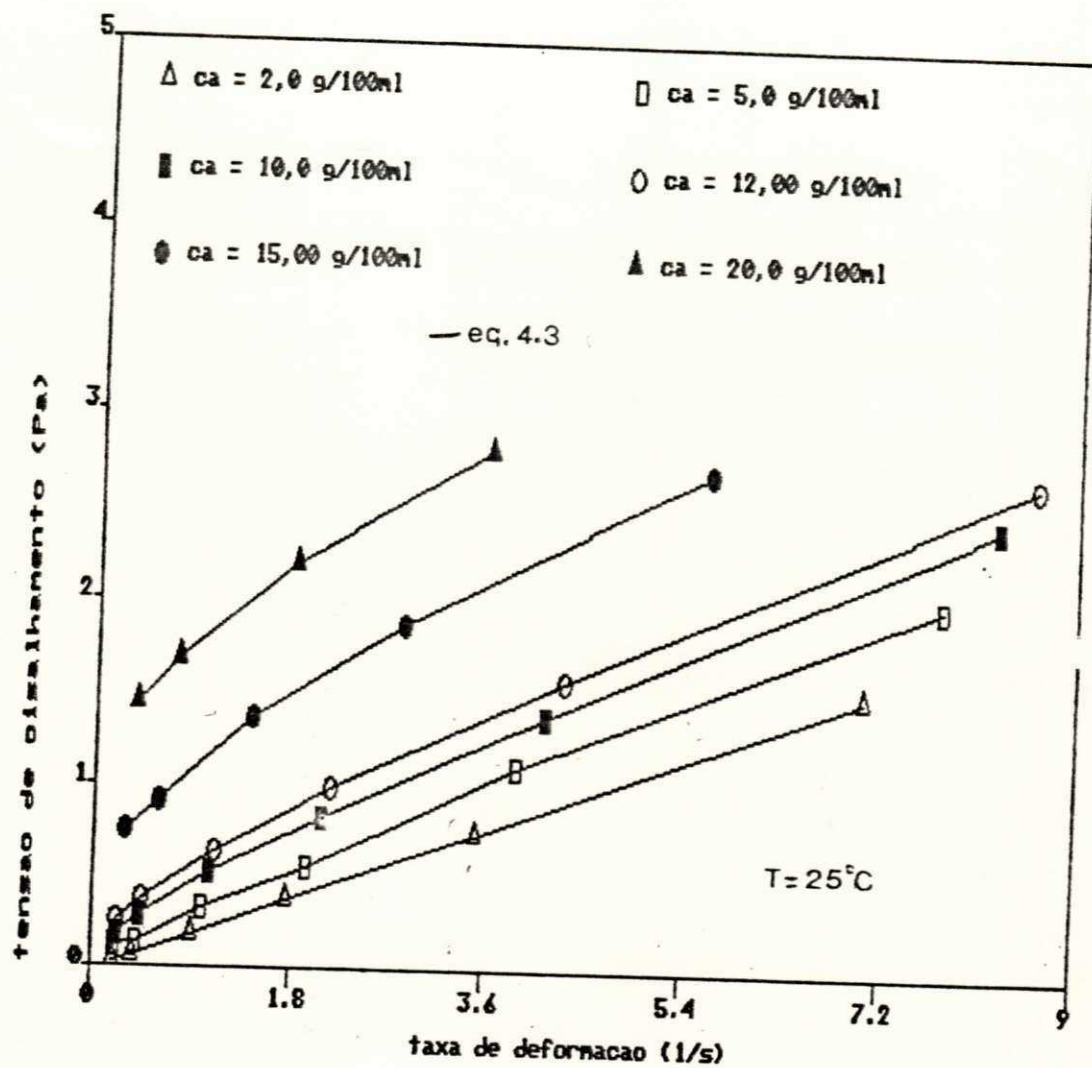


Figura 4.4. Influência da concentração de alumina nas curvas de fluxo das suspensões do fluido DC200.

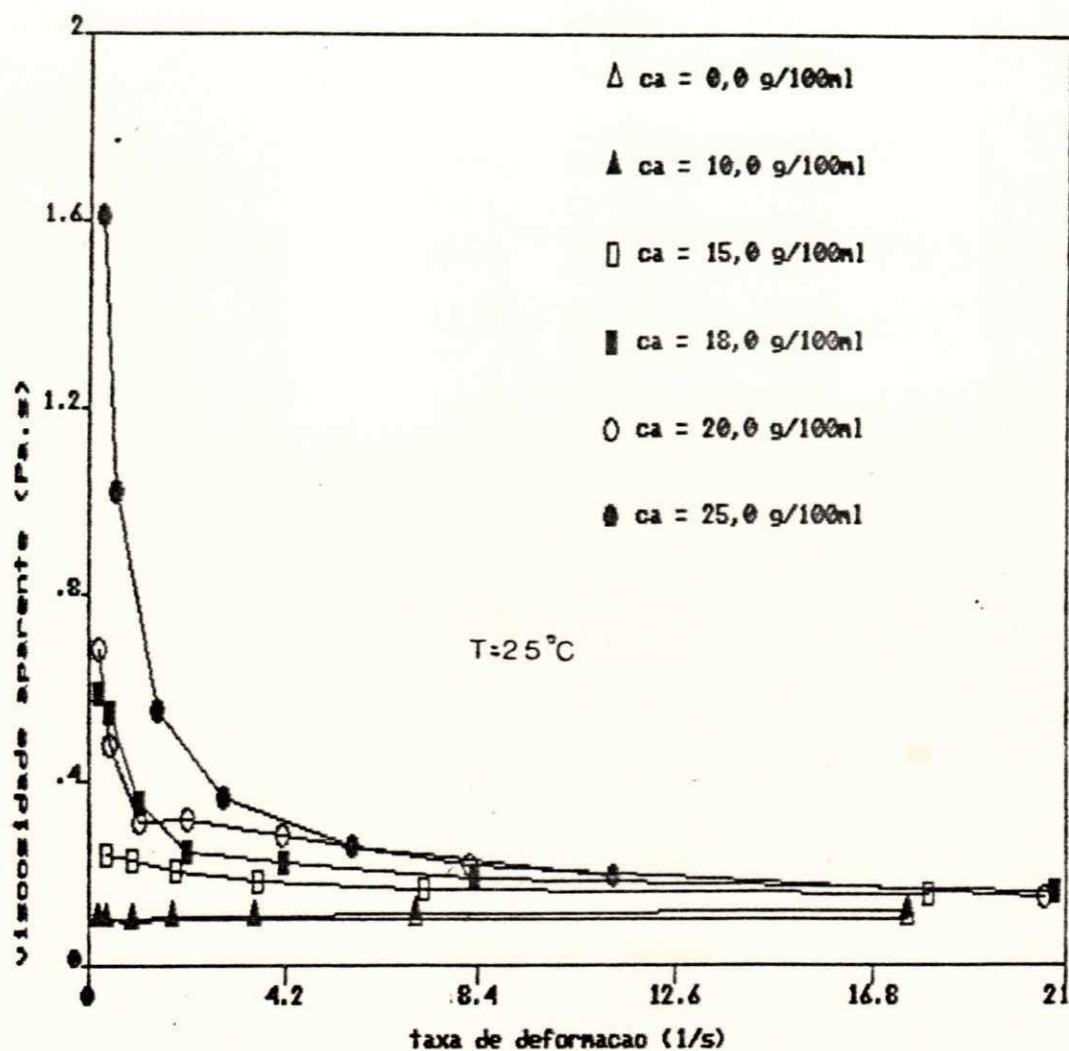


Figura 4.5. Influência da concentração na relação entre a viscosidade e a taxa de deformação para as suspensões do fluido DC100.

na Figura 4.4. As suspensões com Ca15 e Ca20 não apresentaram estabilidade da viscosidade aparente em relação a taxa de deformação.

As suspensões do fluido Dow Corning 200 com Ca2, Ca5, Ca10 e Ca12, apresentam diminuição na viscosidade aparente com o aumento da taxa de deformação entre 0 e $2s^{-1}$, acima de $2s^{-1}$ a viscosidade aparente é independente da taxa de deformação (Figura 4.6).

Como nenhuma suspensão, dentro das condições estudadas, apresenta valores residuais, foram propostos dois modelos reológicos para classificá-las quais sejam:

1 - modelo de Newton - para as suspensões que não apresentaram variação na viscosidade aparente com a taxa de deformação.

2 - modelo da potência de Ostwald - para aquelas cuja viscosidade aparente variou em algum momento com a taxa de deformação.

A aplicação destes modelos é apresentada nos tópicos seguintes.

4.1.3. Índice da Potência

Os índices da potência das suspensões dos fluidos DC100 e DC200 não variam com a concentração de alumina e são iguais a 1 até que se exceda a concentração crítica. Para concentrações de alumina superiores à crítica, todas as suspensões apresentam um decaimento linear em seus índices da potência com o aumento da concentração de alumina, ou seja, a partir da concentração crítica as suspensões tornam-se pseudoplásticas.

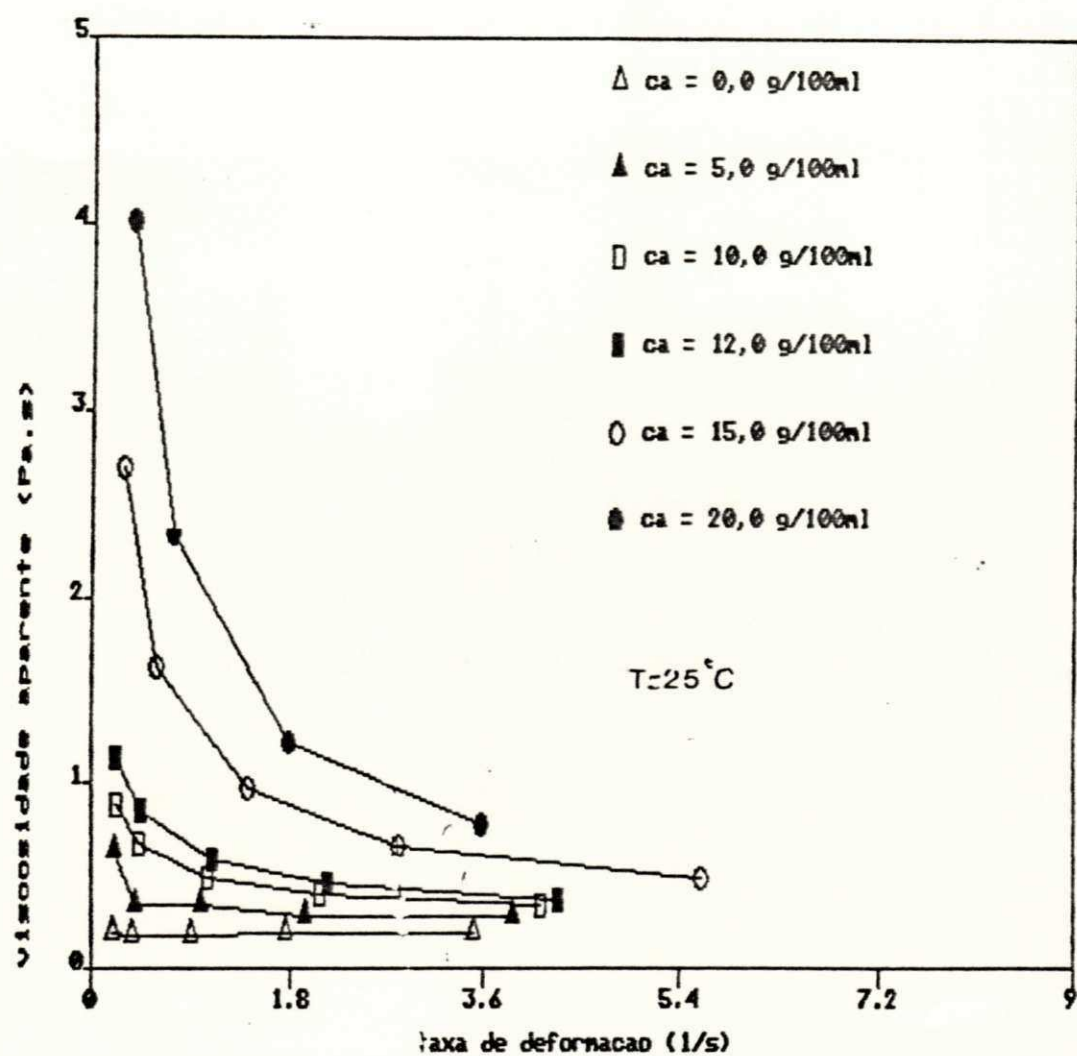


Figura 4.6. Influência da concentração na relação entre a viscosidade e a taxa de deformação para as suspensões do fluido DC200.

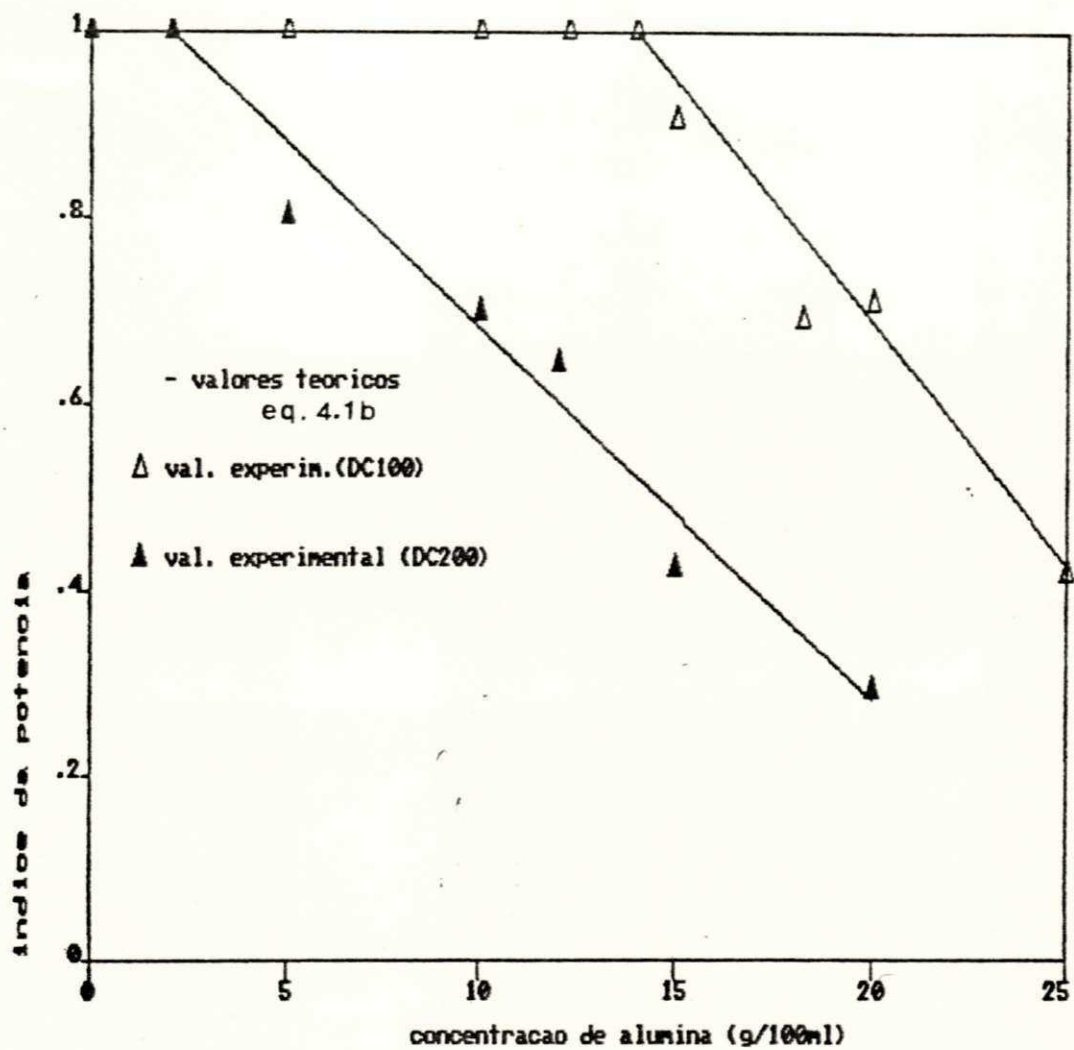


Figura 4.7. Influência da concentração de alumina no índice da potência das suspensões dos fluidos DC100 e DC200.

A fim de representar este decaimento linear mostrado na Figura 4.7 foi proposto o seguinte modelo:

$$n = 1 \text{ para } C_a \leq C_c \quad \text{e} \quad (4.1a)$$

$$n = n_0 - A.C \text{ para } C_a > C_c \quad (4.1b)$$

A constante A (inclinação da curva da Figura 4.1b) representa a taxa de decaimento do índice da potência com o aumento da concentração, ou seja,

$$A = -dn/dc \quad (4.1c)$$

A Tabela 4.1 apresenta os valores de A, n_0 e C_c para as suspensões dos fluidos DC100 e DC200.

meio de dispersão	n_0	A 100ml/g	C_c g/100ml
DC100	1,56716	0,045393	15
DC200	1,05150	0,038398	2

Tabela 4.1. Valores teóricos para A, n_0 e C_c .

4.1.4. Índice de Consistência

A influência da concentração de alumina no índice de consistência segue a mesma tendência verificada para a viscosidade aparente, ou seja, aumentando-se a concentração de alumina aumenta-se o índice de consistência das suspensões. Na Figura 4.8 pode-se ver claramente que este crescimento tem uma forma exponencial e é mais acentuado após a concentração crítica conforme previsto pela literatura.

Para agrupar os dados experimentais foi proposto um modelo do tipo:

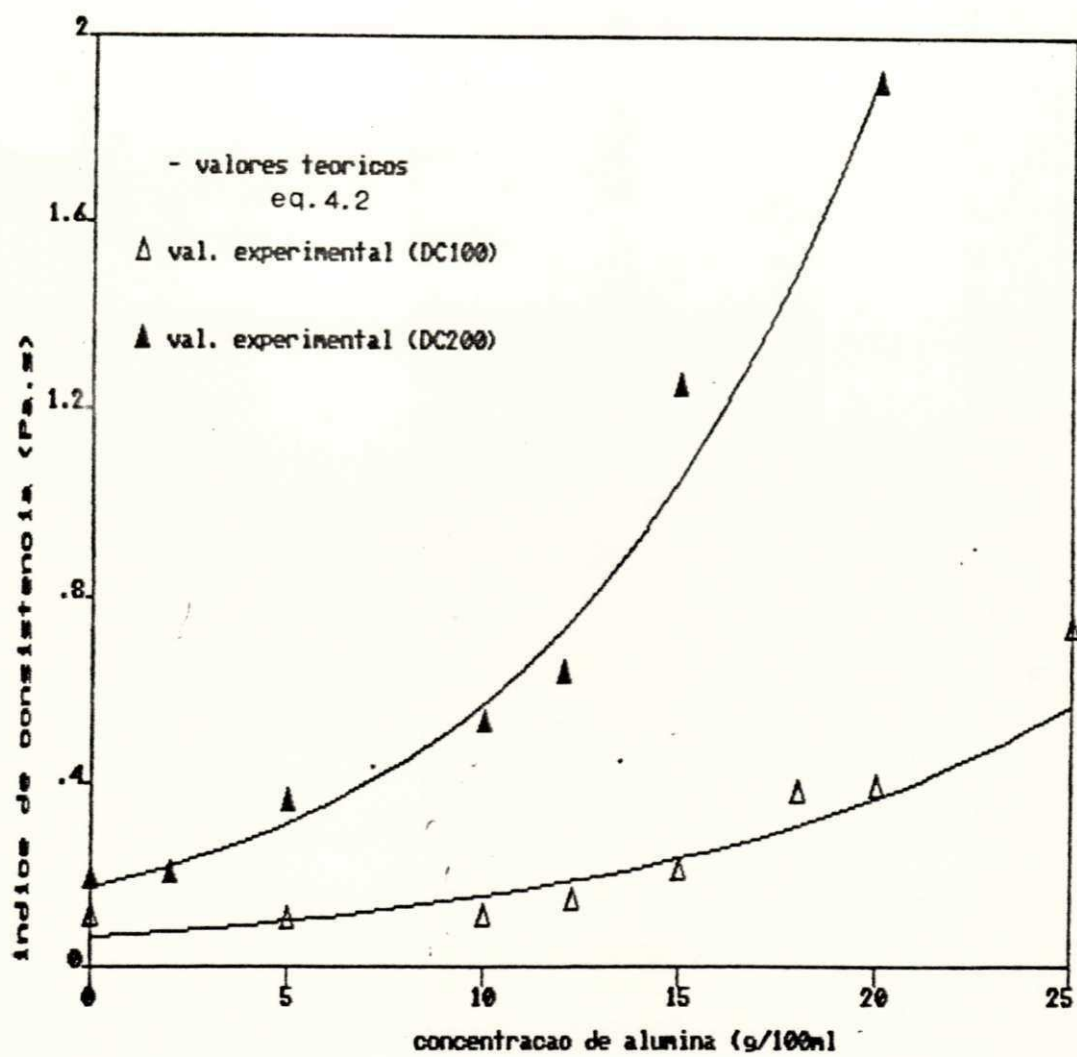


Figura 4.8. Influência da concentração de alumina no índice de consistência das suspensões dos fluidos DC100 e DC200.

$$K = K_0 \exp(B.C) \quad (4.2)$$

onde $K_0 = K$ para $C_a = 0$ e B uma constante que representa a sensibilidade de K ao aumento da concentração. Na Tabela 4.2 encontram-se sumarizados os valores de K_0 e B para os dois fluidos.

meio de dispersão	K_0 Pa.s	B 100ml/g
DC100	0,062716	0,08785
DC200	0,170950	0,12083

Tabela 4.2. Valores teóricos para K_0 e B .

De posse das correlações 4.1 e 4.2 podemos chegar a um modelo teórico que represente a relação experimental entre a tensão de cisalhamento e a taxa de deformação, ou seja,

$$\tau = (K_0 \exp(BC)) \dot{\gamma} \quad (4.3a)$$

para $C_a \leq C_c$ e,

$$\tau = (K_0 \exp(BC))^{(n_0 - AC)} \dot{\gamma} \quad (4.3b)$$

para $C_a > C_c$.

As correlações 4.3a e 4.3b representam com excelente aproximação os dados experimentais como pode ser visto nas Figuras 4.3 e 4.4, onde estão representadas pelas curvas contínuas.

4.2. Dependência com o Tempo

As suspensões com concentração de alumina menor ou igual à crítica não apresentaram dependência com o tempo, dentro dos limites deste estudo. Acima da concentração crítica foi verificada para todas as amostras dependência com o tempo. Dentre as amostras que apresentaram suas propriedades dependentes do tempo duas se destacaram: a fs100+20 e fs200+5, ou seja, apresentaram um comportamento que serve como padrão para as demais. As Figuras 4.9 e 4.10 mostram as curvas de histerese das amostras fs100+20 e fs200+5 respectivamente, representando o caráter anti-tixotrópico de ambas.

Comparando-se as duas curvas de histerese pode-se ver que a amostra fs200+5 possui um caráter anti-tixotrópico superior ao da fs100+20, ou seja, apresenta uma maior diferença entre os valores lidos de 50 à 0,5rpm e de 0,5 à 50rpm, além de possuir um maior valor para a velocidade crítica que é definida como o valor para a velocidade onde não existe diferença entre os valores da curva ascendente e descendente. A velocidade crítica para a fs100+20 situa-se na faixa de 7rpm, já para a fs200+5 este valor é próximo de 10rpm, no presente trabalho não foram determinados experimentalmente os valores críticos para a velocidade para nenhuma suspensão estudada.

Nas seções que se seguem, a dependência das propriedades reológicas das amostras fs100+20 e fs200+5 será analisada em termos da relação torque-tempo em cada velocidade de teste separadamente para um único tempo de homogeneização, ou fixando-se a velocidade de teste e variando-se o tempo de homogeneização.

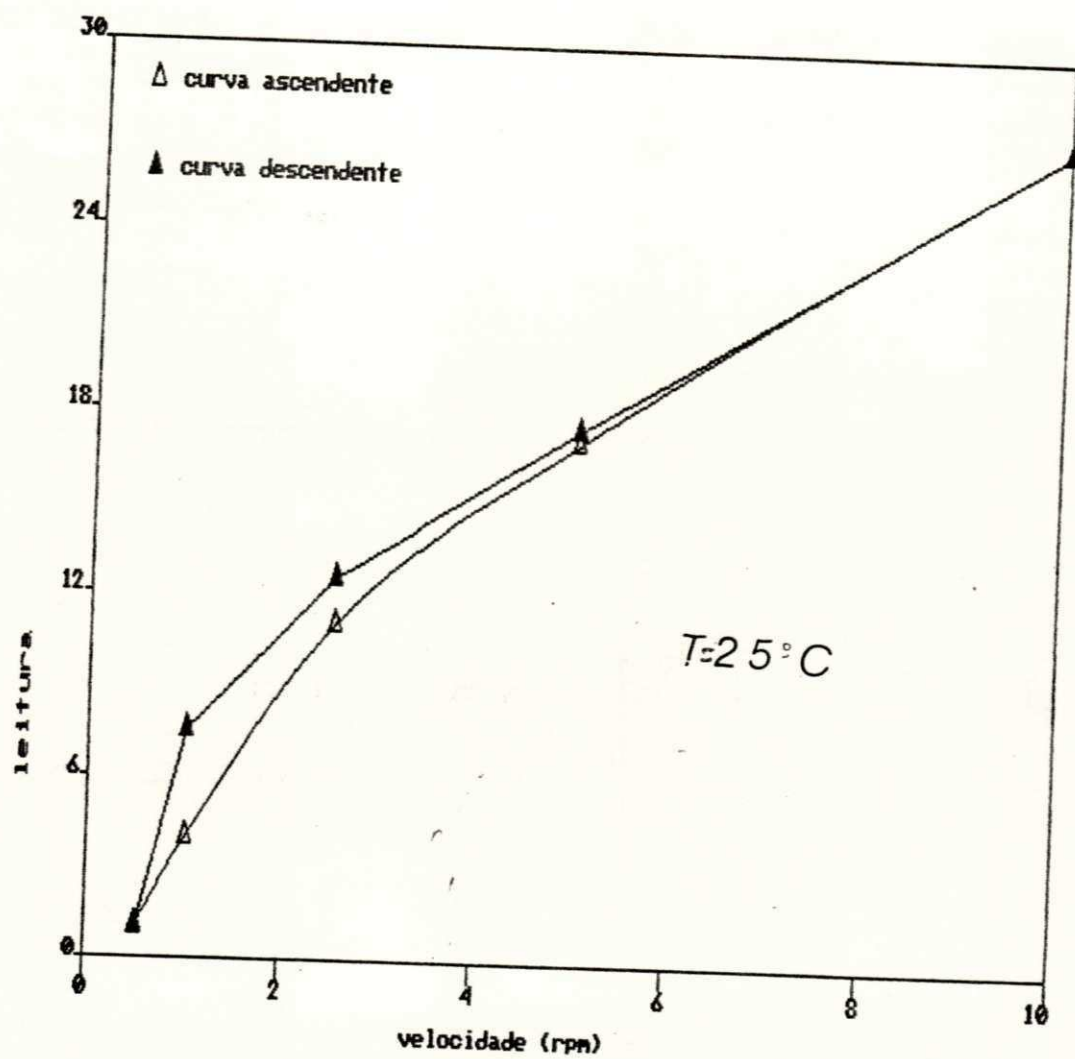


Figura 4.9. Curva de histerese da suspensão FS100+20.

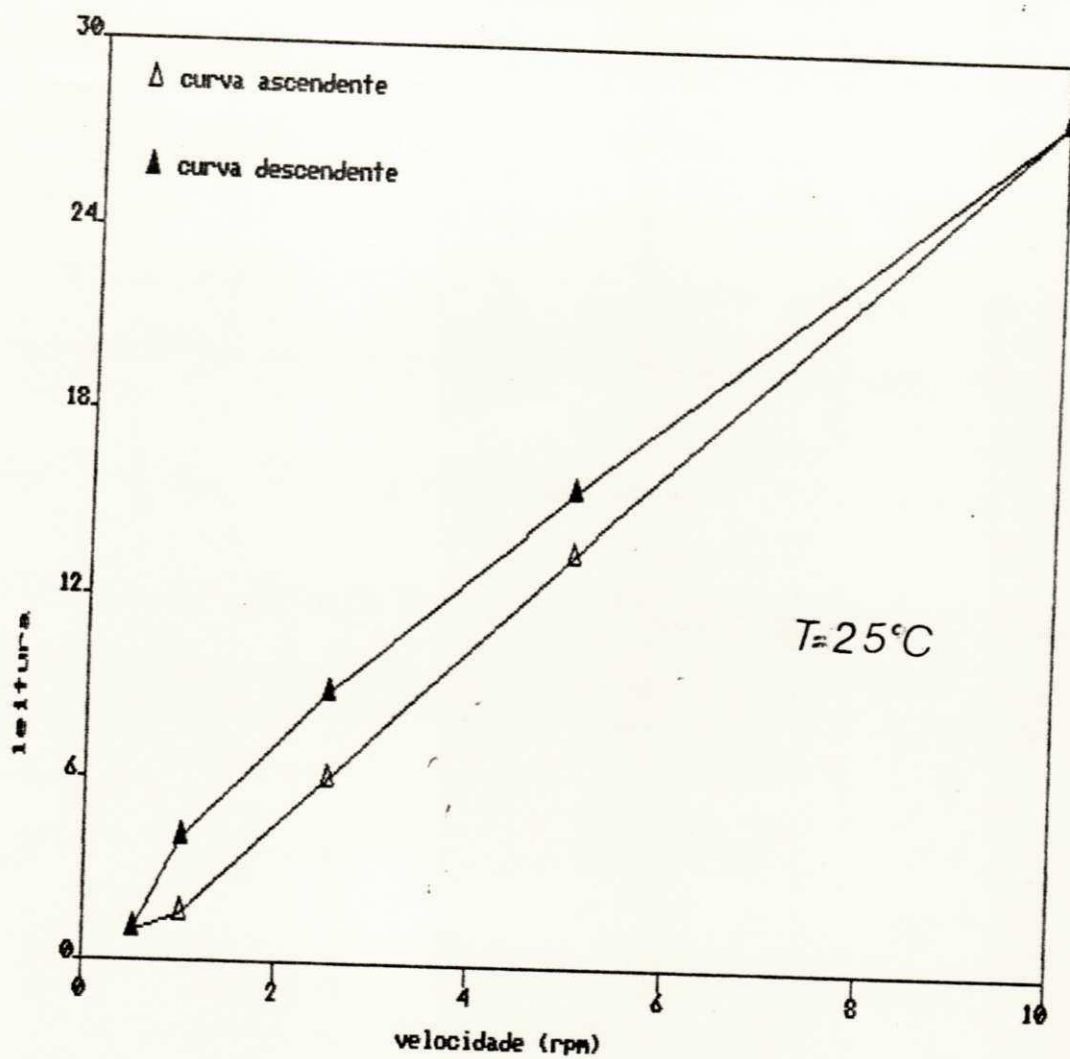


Figura 4.10. Curva de histerese da suspensão FS200+5.

4.2.1. Relação Torque-Tempo

Embora não tenha havido interação de nenhuma espécie entre o meio de dispersão e as partículas da carga, em todas as amostras estudadas, e que todas elas tenham sido previamente cisalhadas por 5 minutos à 300rpm para facilitar a dispersão e neutralizar o efeito do tempo, acima da concentração crítica as amostras apresentaram dependência com o tempo.

A anti-tixotropia da amostra fs100+20, inicialmente mostrada na Figura 4.9, pode ser melhor analisada através das Figuras 4.11 e 4.12.

Nas velocidades de teste de 0,5 à 2,5rpm a amostra fs100+20 apresentou um crescimento acentuado do torque com o tempo em velocidade constante, até atingir um valor estável (Figura 4.11). Acima de 2,5rpm a variação com o tempo passa a ser menos significativa e inexistente acima de 20rpm (Figura 4.12).

Embora a amostra fs200+5 possua uma curva de histerese mais pronunciada do que a da fs100+20, ela apresenta uma menor variação do torque com o tempo (Figura 4.13), estabilizando-se mais cedo em 0,5 e 1,0rpm e em igual tempo em 2,5rpm. A partir de 5,0rpm esta dependência é praticamente inexistente (Figura 4.14).

Este aumento do torque, a velocidade constante, com o tempo significa que ambas as amostras estão aumentando suas resistências ao escoamento com o tempo, ou seja, que a viscosidade de ambas aumenta com o passar do tempo, com esta variação sendo tanto menor quanto maior for a velocidade de teste ou o tempo de cisalhamento prévio. Nas Figuras 4.11 a 4.14

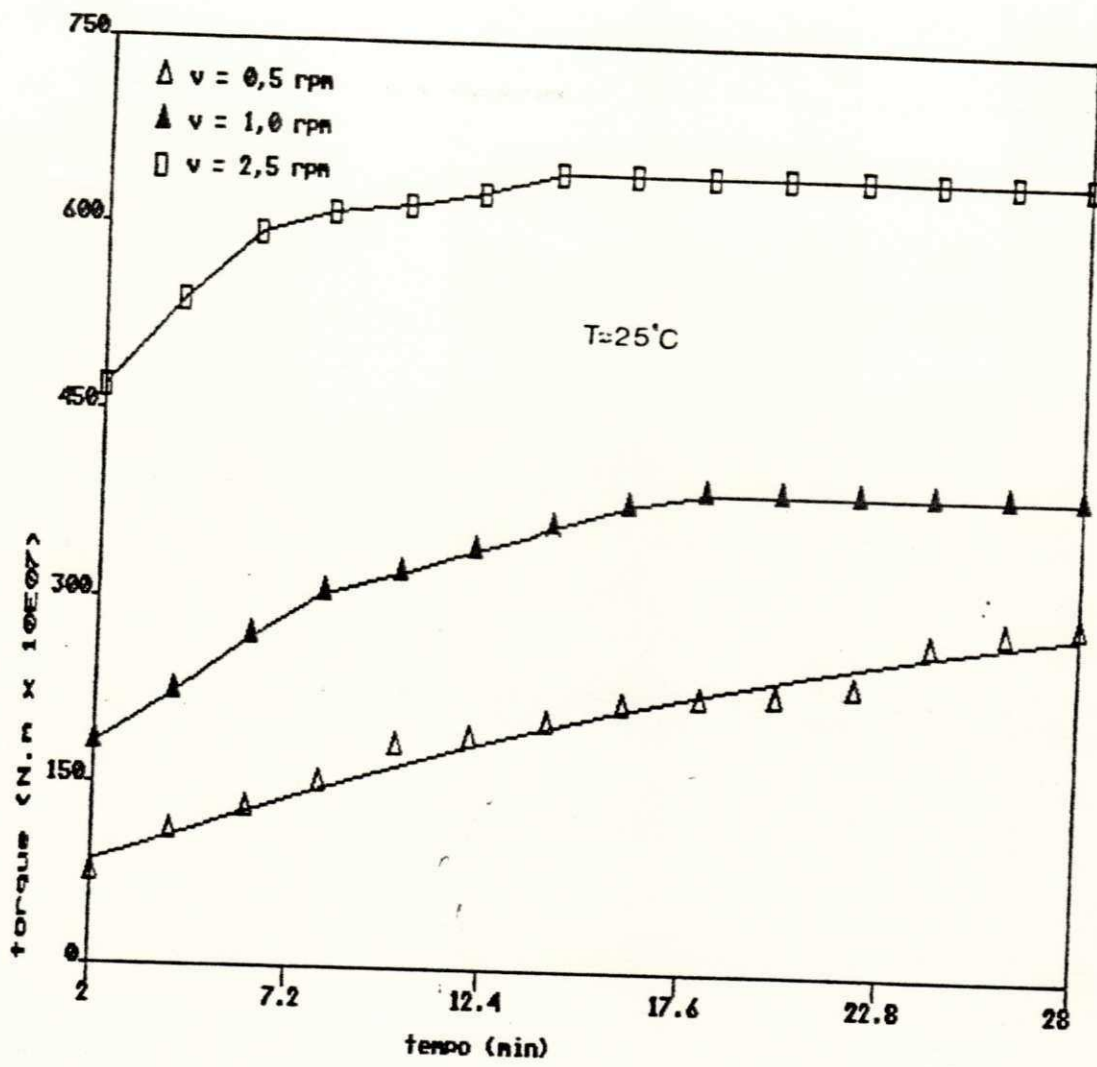


Figura 4.11. Influência da velocidade de teste na relação torque-tempo da suspensão FS100+20.

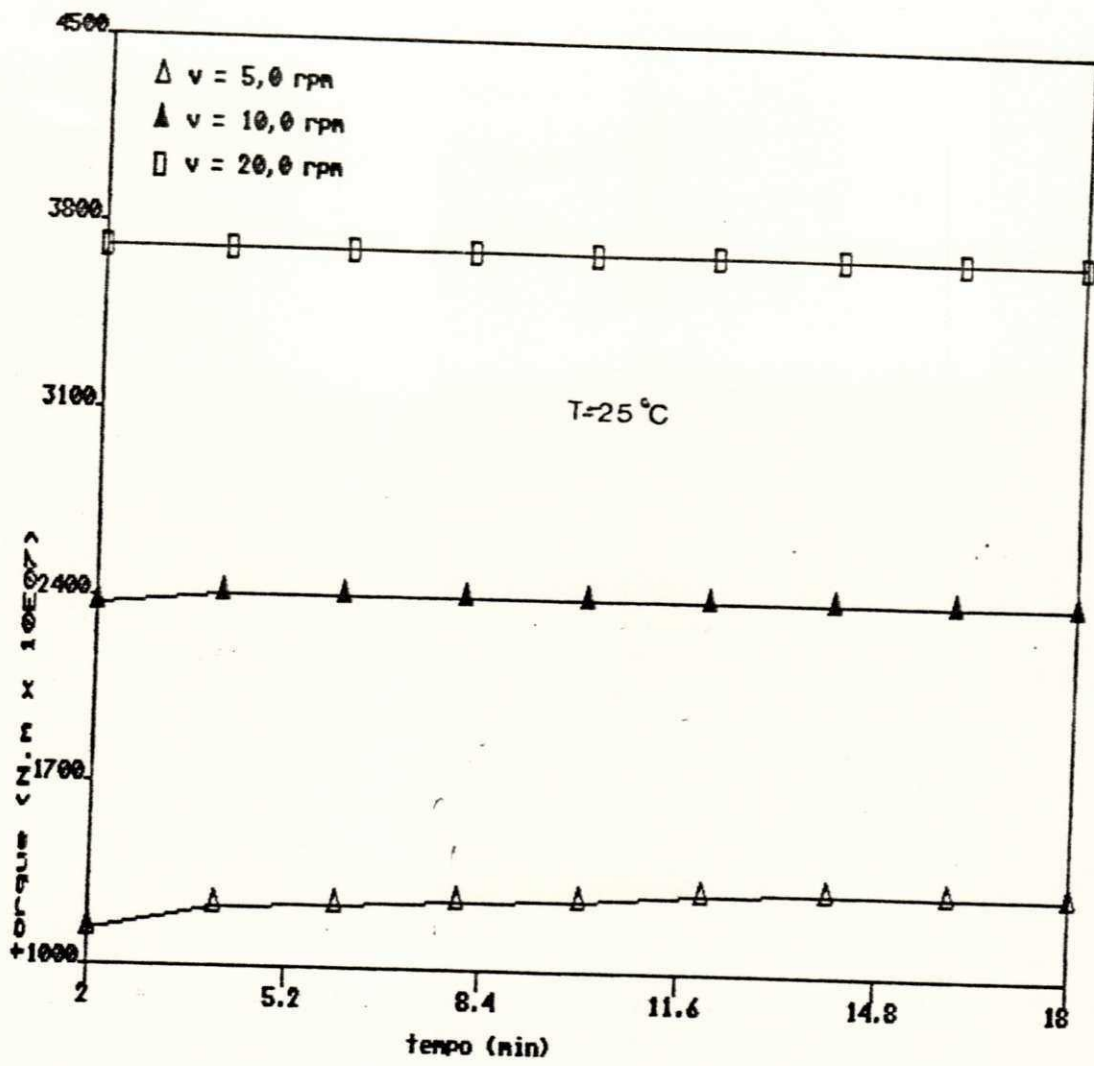


Figura 4.12. Influência da velocidade de teste na relação torque-tempo da suspensão FS100+20.

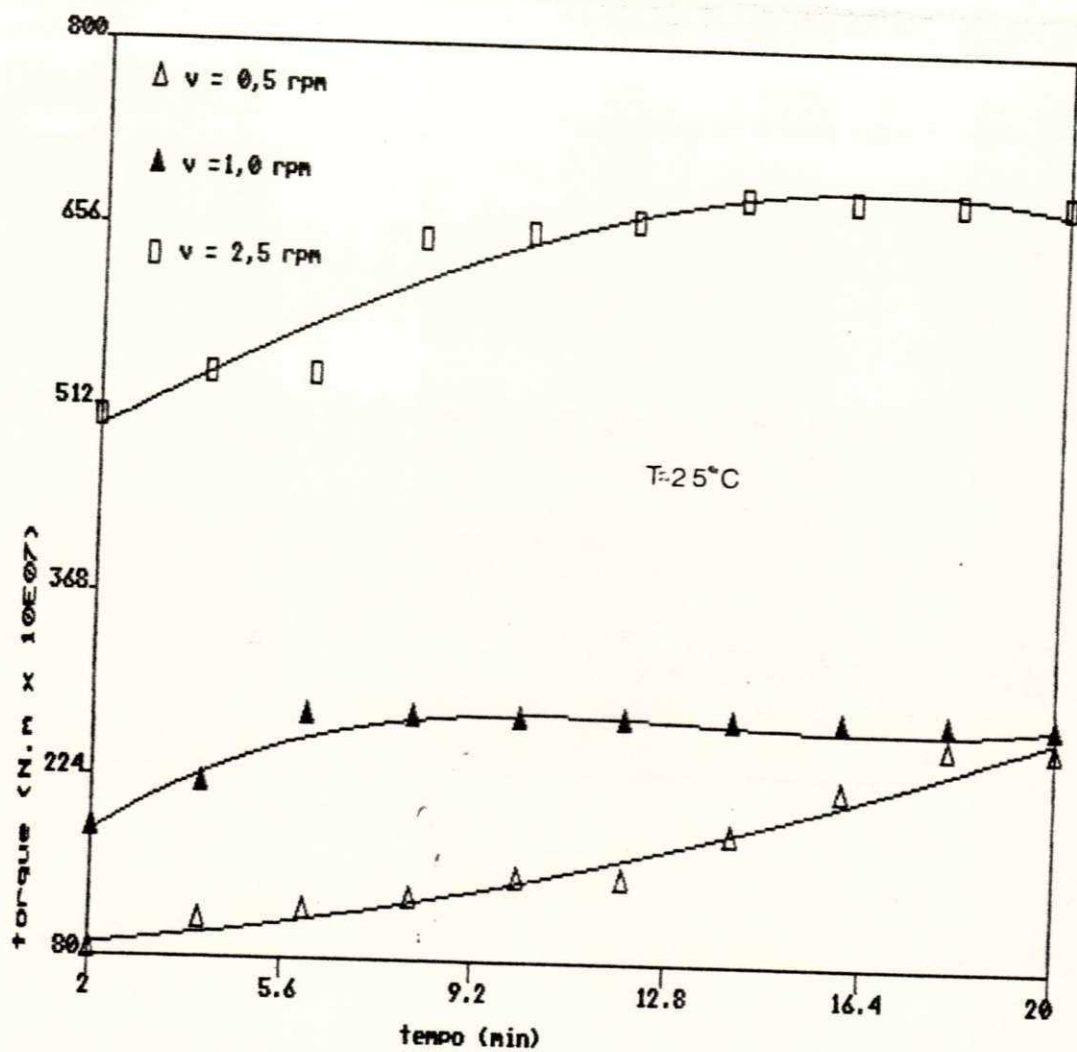


Figura 4.13. Influência da velocidade de teste na relação torque-tempo da suspensão FS200+5.

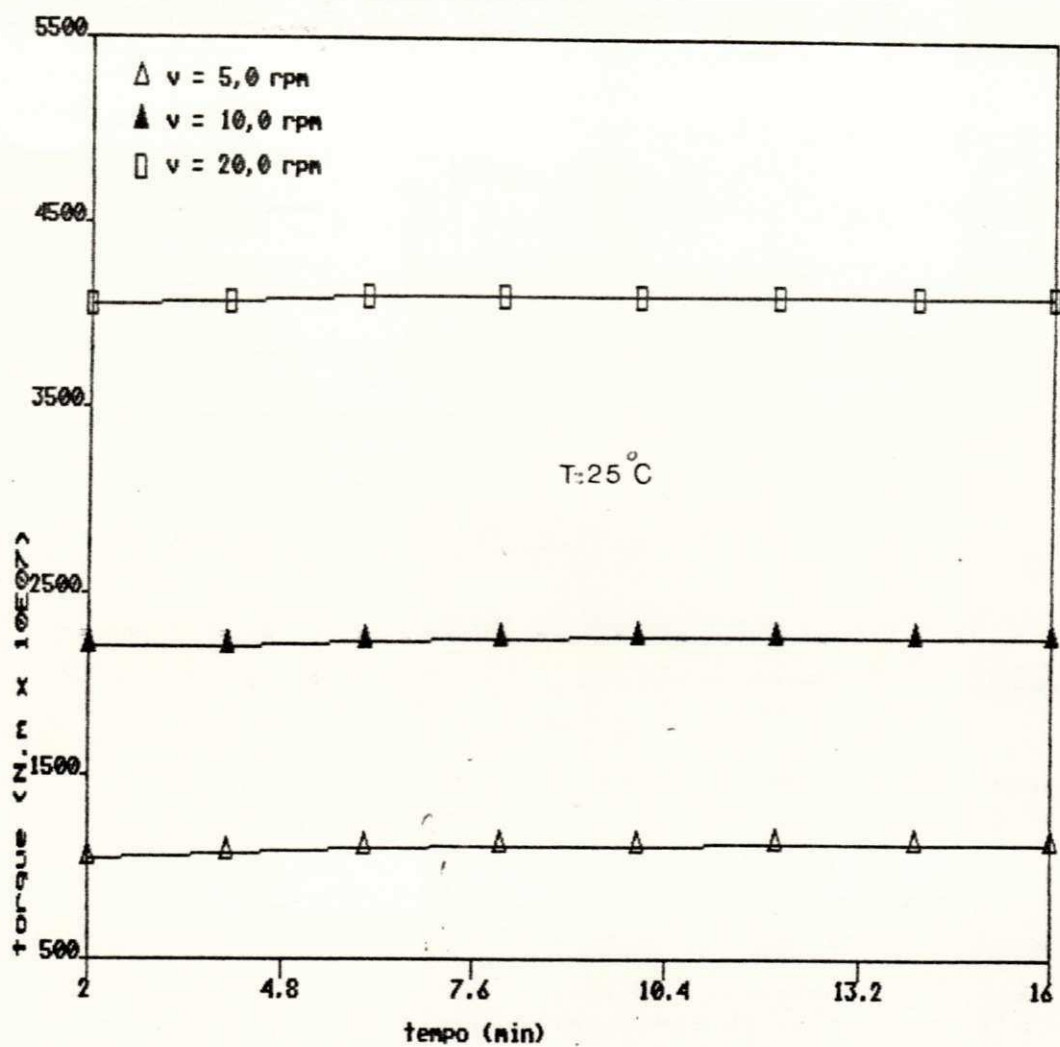


Figura 4.14. Influência da velocidade de teste na relação torque-tempo da suspensão FS200+5.

encontram-se estes comportamentos. Embora as duas amostras apresentem tempos de estabilização iguais para as velocidades de teste de 2,5 e 5,0 rpm, a variação do torque com o tempo à 2,5 rpm é superior à verificada em 5,0 rpm, sendo de 38,5% (fs100+20) e 35,7% (fs200+5) e de 16,0% (fs100+20) e 8,6% (fs200+5) para as velocidades de teste de 2,5 e 5,0 rpm respectivamente (ver Tabelas 5 e 6 no Apêndice 1).

Embora o valor estável para o torque seja tanto maior quanto maior for a velocidade de teste, a variação do torque com o tempo diminui com o aumento na velocidade. Isto explica porque o valor estável para a viscosidade aparente das suspensões dependentes do tempo diminui com a taxa de deformação num comportamento pseudoplástico.

De uma maneira geral dois são os comportamentos não-newtonianos dependentes do tempo que as amostras fs100+20 e fs200+5 apresentam e que se aplicam às demais suspensões que possuem este comportamento, quais sejam:

1 - anti-tixotropia;

2 - diminuição do tempo de estabilização e da variação do torque com o tempo com o aumento da velocidade de teste.

1 - Na medida em que se aumenta a concentração da fase dispersa numa suspensão, aumenta-se a possibilidade de ocorrer interação entre as partículas desta fase, acarretando, em geral, comportamentos dependentes do tempo. A existência de interação entre as partículas da fase dispersa reflete-se na formação de estruturas espaciais no interior da suspensão na forma de aglomerados de partículas, RAPHALLEN & WOLFF (1970). A forma de

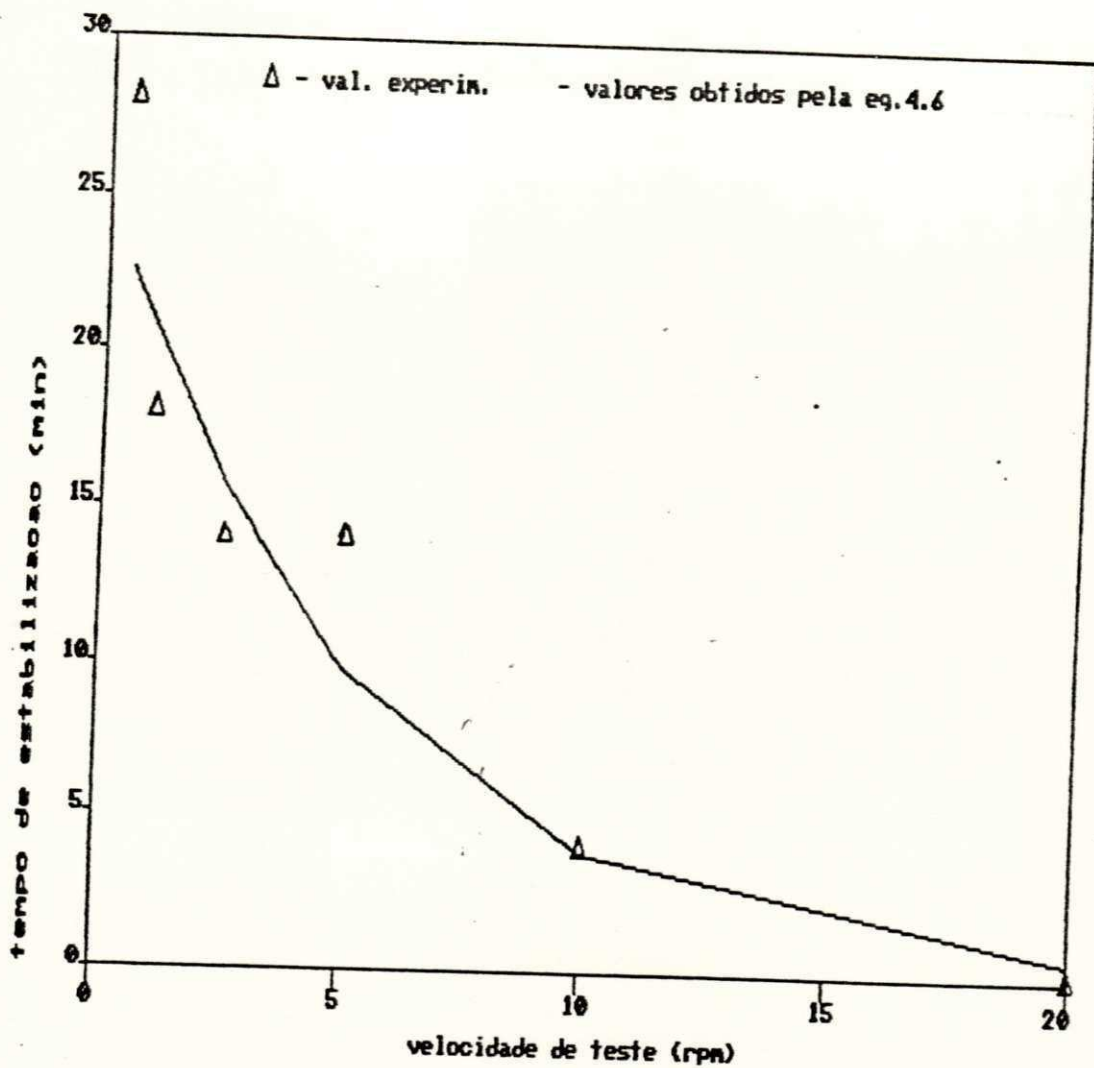


Figura 4.15. Relação tempo de estabilização - velocidade de teste da suspensão FS100+20.

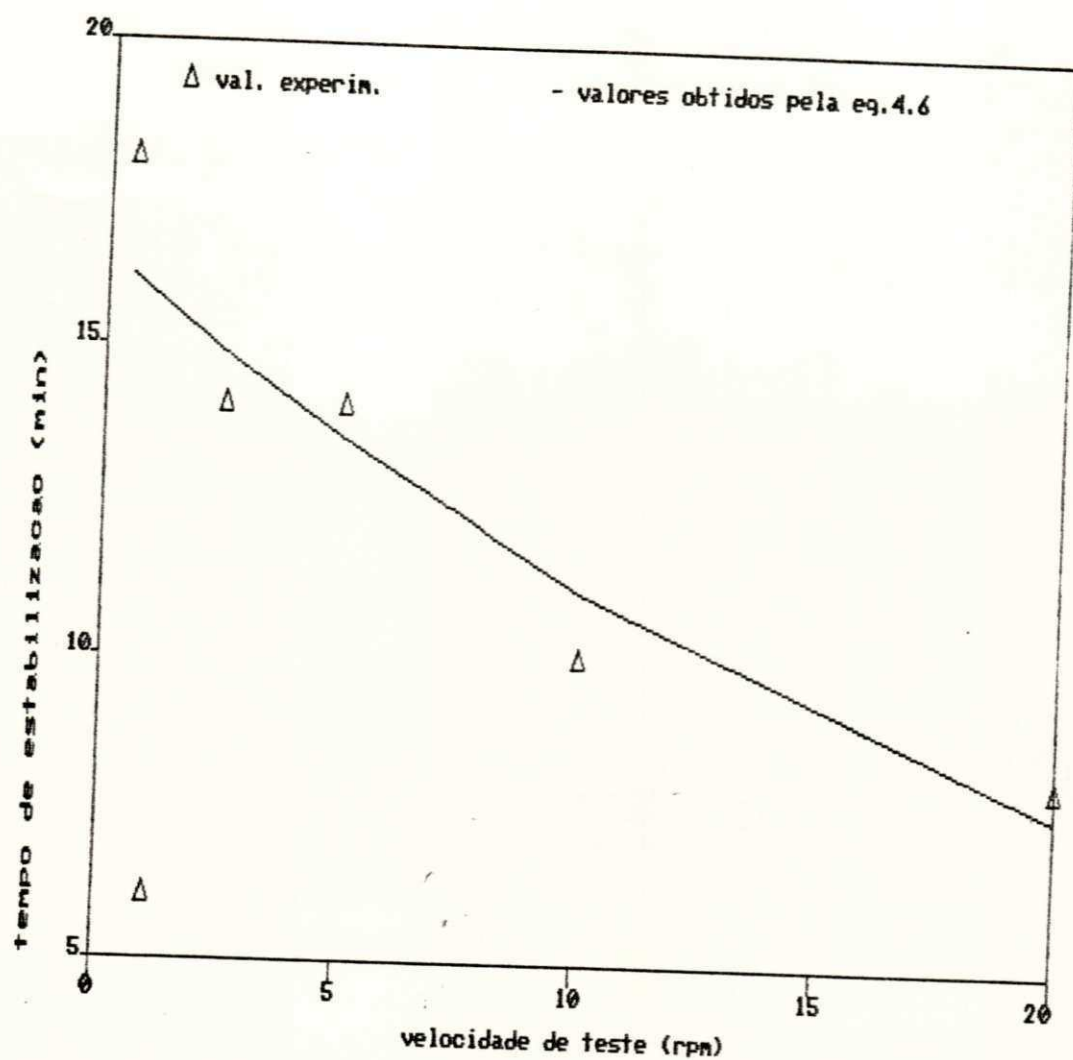


Figura 4.16. Relação tempo de estabilização - velocidade de teste da suspensão FS200+5.

interação entre as partículas dependerá tanto de sua concentração na suspensão quanto da natureza física e química do meio de dispersão. No caso do meio de dispersão ser um polímero, como no presente estudo, estas estruturas tridimensionais surgem devido ao tamanho e flexibilidade da cadeia macromolecular deste polímero que facilita as interações intra e intermoleculares, muito mais do que devido ao aumento da concentração da fase dispersa, VINOGRADOV (1980). Na maioria dos casos estas aglomerações surgem instantaneamente, para posteriormente serem destruídas progressivamente com o tempo a uma taxa de deformação constante, LIN (1975). Todavia, o caso inverso pode surgir quando a interação e/ou o cisalhamento prévios não forem suficientes para que todas as aglomerações sejam produzidas instantaneamente. Neste caso, como existe uma tendência latente à aglomeração por parte das partículas da fase dispersa, o cisalhamento posterior à homogeneização se encarregará de completar as estruturas internas com o tempo, gerando um comportamento anti-tixotrópico. Particularmente quando se usa o polidimetilsiloxano como meio de dispersão segundo MARK ET ALII (1968), a possibilidade de formação de estruturas tridimensionais em seu interior conferem a este polímero uma certa memória elástica que juntamente com uma composição adequada de carga (acima da concentração crítica) conduzirá a suspensão então formada a um comportamento anti-tixotrópico.

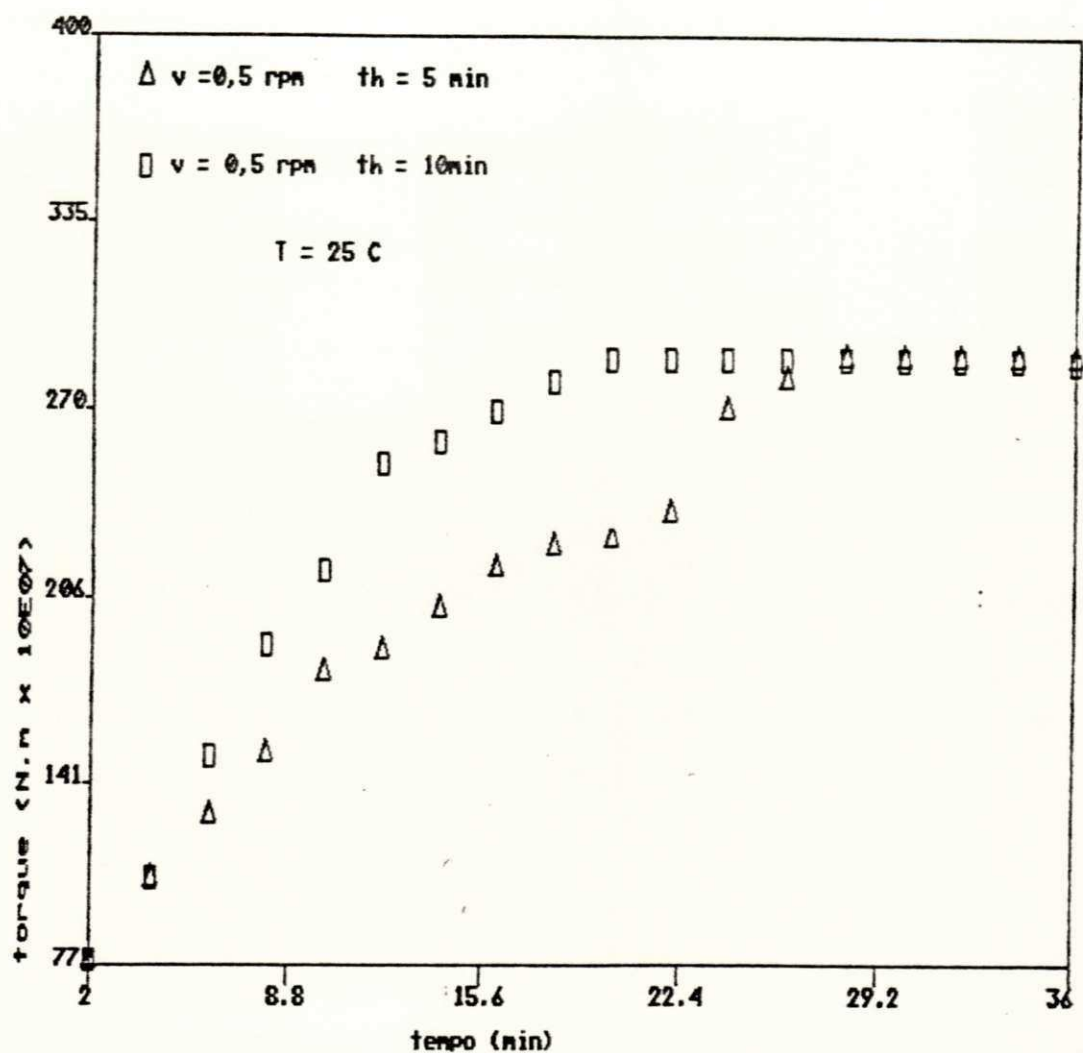


Figura 4.17. Influência do tempo de homogenização na relação torque - tempo da suspensão FS100+20 à 0,5 rpm.

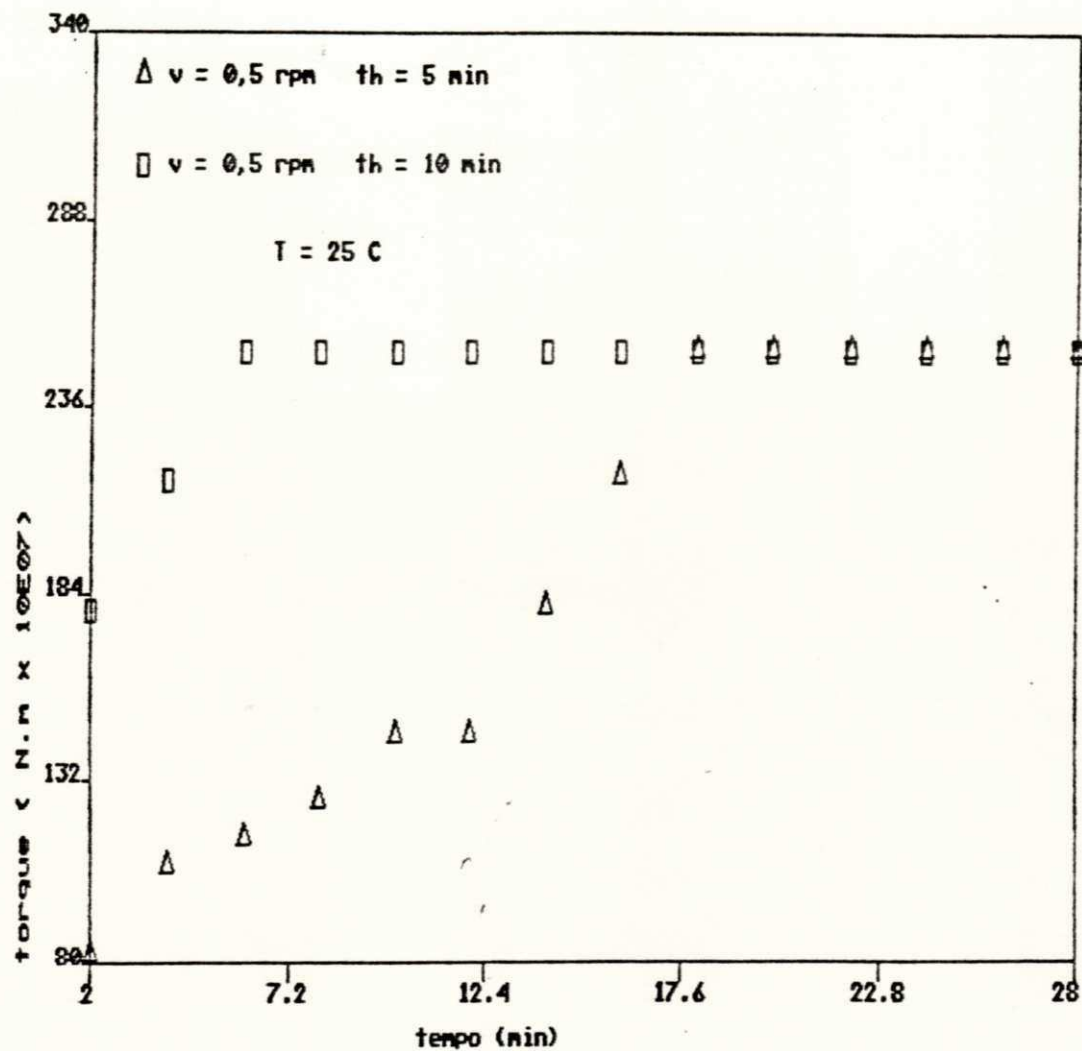


Figura 4.18. Influência do tempo de homogenização na relação torque - tempo da suspensão FS200+5 à 0,5 rpm.

2- Segundo ZIEGELBAUR & CARUTHERS (1985), a diminuição do tempo para se atingir uma estabilização temporal das propriedades reológicas, como por exemplo a diminuição da variação do torque com o aumento da velocidade de teste e/ou do tempo de homogenização (ver Figuras 4.15 à 4.18), deve-se a aceleração do processo de aglomeração, causado pelo aumento da taxa de deformação, permitindo a formação de um maior número de aglomerações ou que estas aglomerações ocorram tão rapidamente que o efeito do tempo não possa ser verificado.

O decaimento do tempo de estabilização com o aumento da velocidade de teste possui uma forma exponencial (ver Figuras 4.15 e 4.16) podendo ser representado por uma equação do tipo:

$$t_e = a_0 \exp(b_0 V_j) \quad (4.6)$$

com a_0 e b_0 sendo constantes dadas em min e rpm^{-1} respectivamente, cujos valores estão dispostos na Tabela 4.3. Nas Figuras 4.15 e 4.16 pode-se ver claramente que a equação 4.6 representa com boa precisão os dados experimentais.

AMOSTRA	a_0 (min)	b_0 (rpm^{-1})
FS100+20	24,81	-0,1854
FS200+5	16,59	-0,0393

Tabela 4.3. Valores das constantes a_0 e b_0 para as amostras FS100+20 e FS200+5.

CONCLUSÕES

1 - A viscosidade aparente das suspensões aumenta com a concentração de alumina. Inicialmente o aumento é discreto acentuando-se após ser excedida a concentração crítica.

2 - Para concentrações de alumina abaixo da crítica, todas as suspensões são newtonianas.

3 - Acima da concentração crítica as suspensões apresentaram os seguintes comportamentos não-newtonianos devido a interação entre as partículas de alumina:

3.1 - em baixas velocidades de teste as amostras apresentaram dependência com o tempo na forma de anti-tixotropia. Esta dependência não mais ocorreu, em cada velocidade, após o tempo de tempo de estabilização e para velocidades superiores à 20 rpm;

3.2 - o tempo de estabilização diminuiu com o aumento do tempo de cisalhamento prévio (tempo de homogenização) e com o aumento da taxa de deformação (representada pela velocidade de teste);

3.3 - após a estabilização todas as suspensões anti-tixotrópicas apresentaram comportamento pseudoplástico. Entretanto, a diminuição da viscosidade aparente das suspensões pseudoplásticas com o aumento da taxa de deformação se mostrou finita, ou seja, a diminuição da viscosidade aparente com a taxa de deformação é função da taxa de deformação, sendo acentuada em taxas de deformação baixas e bastante pequena ou inexistente em taxas de deformação elevadas.

4 - Não foi verificada interação entre as moléculas do PDMS e as partículas de alumina, mesmo acima da concentração crítica, pelo fato de que nenhuma suspensão estudada apresentou estabilidade por mais de 12 horas. Após este período todas as partículas de alumina decantaram formando duas fases distintas: uma de alumina e outra do fluido de silicone usado como meio de dispersão.

5 - O modelo da potência descreve o comportamento reológico das suspensões com concentrações superiores à crítica com as seguintes características:

5.1 - o índice da potência diminui com o aumento da concentração de alumina segundo a equação 4.1.b;

5.2 - a consistência aumenta com o aumento da concentração de alumina segundo a equação 4.2;

6 - As correlações 4.3.a e 4.3.b, representam com boa precisão os dados experimentais, na faixa estudada, resumindo todas as conclusões relativas às suspensões independentes do tempo.

CONCLUSÕES FINAIS

A viscosidade aparente e o índice de consistência de todas as suspensões estudadas aumentaram com o aumento da concentração de alumina. Para concentrações de alumina inferiores à crítica todas essas suspensões apresentaram comportamento newtoniano. Acima da concentração crítica e em baixas velocidades de testes tornaram-se anti-tixotrópicas e após a estabilização com o tempo pseudoplásticas. Acima de 20 rpm todas as suspensões comportaram-se newtonianamente.

CAPÍTULO 6

SUGESTÕES PARA PESQUISAS FUTURAS

A fim de facilitar uma continuação do presente trabalho em pesquisas futuras, abaixo encontram-se relacionadas algumas sugestões.

- +1 - Estudar o mesmo sistema com concentrações de alumina superiores às utilizadas.
- 2 - Estudar o mesmo sistema em temperaturas diferentes da ambiente.
- +3 - Usar fluidos de silicone com viscosidade diferente de 100 e 200 centistokes.
- +4 - Repetir o sistema PDMS-Alumina com aluminas de granulometria diferente da utilizada.
- 5 - Estudar o mesmo sistema com alumina com distribuição granulométrica não uniforme.
- +6 - Estudar o mesmo sistema com outros spindles.
- +7 - Estudar o efeito do tempo de homogeneização numa faixa mais ampla de tempo.
- X 8 - Estudar a influência da velocidade de homogeneização na dependência com o tempo.
- 9 - Estudar melhor o efeito da velocidade de teste sobre o tempo de estabilização com concentrações de alumina diferentes das utilizadas de modo a estender a aplicabilidade da equação 4.6.
- 10 - Repetir todo o estudo com alumina ativada pela ação de ácidos e verificar a influência deste tratamento nas propriedades

reológicas das suspensões.

ii- Introduzir defloculantes e estabilizantes nas suspensões estudadas e verificar os seus efeitos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 - AKLONIS, J. J. & MACKNIGHT, W. J., "Introduction to polymer viscoelasticity", 2nd Ed., J. Willey and Sons, New York, 1980.
- 2 - ALESSANDRINI, A. et alli, "Rheology of coal suspensions", Rheol. Acta, 22: 500-504, 1983.
- 3 - ALVES, G. E. et alli, "Pipe-line design for non-newtonian solutions and suspensions", Chem. Eng. Prog., 8: 385-393, 1952.
- 4 - BAIJAL, M. D. (editor), "Plastics polymer science and technology", J. Willey and Sons, New York, 1982.
- 5 - BATCHELOR, G. K., "Suspensions mechanics", Proc. of the 1970 Heat Transfer and Fluid Mechanics Institute, Stanford University Press, Montrey, 1970.
- 6 - BIRD, R. B. et alli, "Dynamics of polymer liquids", Vol.1, J. Wiley and Sons, New York, 1977.
- 7 - BERLIN, A. A. et alli, "Principles of polymer composites", Spring Verlag, East Berlin, 1986.
- 8 - BROOKFIELD ENGINEERING LABORATORIES INC, "More solutions to sticky problems", Stoughton, 1980.
- 9 - BROOKFIELD DIAL READING VISCOMETER, "Operating instructions", Stoughton, 1980.

10 - BRYDSON, J. A., "Flow properties of polymer melts", Iliffe Books, London, 1970.

11 - CHAN, D. & POWELL, R. L., "Rheology of suspensions of spherical particles in newtonian and non-newtonian fluid", J. of Non-Newtonian Fluid Mech., 15: 165-169, 1984.

12 - CHONG, J. S. et alli, "Rheology of concentrated suspensions", J. Appl. Polym. Sci., 15: 2007-2021, 1971.

13 - DARBY, R. & ROGERS, B. A., "Non-newtonian viscous properties of methacoal suspensions", AICHE J., 2: 310-312, 1980.

14 - DENNY, D. A. & BRODKEY, R. S., "Kinetic interpretation of non-newtonian flow", J. Appl. Physics, 33: 2269-2279, 1975.

15 - FEDORS, R. F., "Viscosity of newtonian suspensions", Polymer, 16: 305-306, 1975.

16 - FERRY, J. D., "Viscoelastic properties of polymers", Willey, New York, 1961.

17 - GADALA, M. F. & ACRIVOS, A., "Shear-induced structures in a concentrated suspensions of solid spheres", J. Rheol., 24: 799-805, 1983.

18 - CARMI, S. & GHASSEMZADEH, M. R., "Rheological studies of coal-oil mixtures", Rheol. Acta, 20: 198-202, 1981.

19 - GRAHAM, A. L., "On the viscosity of suspensions of solid spheres", Appl. Sci. Res., 37: 275-280, 1980.

- 20 - HAN, C. D., "Rheological properties of calcium carbonate-filled polypropylene melts", J. Appl. Polym. Sci., 18: 821-829, 1974.
- 21 - HAN, C. D. et alli, "Effects of titanate coupling agents on the rheological and mechanical properties of filled polyolefins", Polym. Eng. and Sci., 11: 849-854, 1978.
- 22 - JEFREY, P. J. & ACRIVOS, A., "The rheological properties of suspensions of rigid particles", AICHE J., 24: 217-220, 1976.
- 23 - KAISER, W. & HUBER, P., "Silicone fluids", J. Synth. Lubr., 2: 105-120, 1986.
- 24 - KATAOKA, T. et alli, "Viscosity of particle filled polymer melts", Rheol. Acta., 17: 149-155, 1978.
- 25 - KIM, H. T. & BRODKEY, R. S., "A kinetic approach for polymer solution data", AICHE J., 14: 61-68, 1968.
- 26 - KOSINSKI, L. E. & CARUTHERS, J. M., "Rheological properties of PDMS filled with fumed silica II", J. of Non-newtonian Fluid Mech., 17: 69-89, 1985.
- 27 - LERK, D & MORI, Y., "Notas de aula de reologia", UFSCar., 1979.
- 28 - LIN, O. C. C., "Thixotropic behavior of gel-like systems", J. Appl. Polym. Sci., 19: 199-214, 1975.

- 29 - LONSKY, P., "Some characteristics of silicone developed as lubricants", J. Synth. Lubr., 4: 302-313, 1985.
- 30 - MARK, H. (editor), "Encyclopedia of polymer science and technology", J. Willey and Sons, Cap. 7, New York, 1967.
- 31 - METZNER, A. B., "Non-newtonian fluid flow", Ind. and Eng. Chem., 9: 1429-1432, 1957.
- 32 - METZNER, A. B. & WHITLOCK, M., "Flow behavior of concentrated (dilatant)suspensions", Trans. Soc. Rheol., 2: 239-254, 1958.
- 33 - METZNER, A. B., "Laminar flow properties of flocculated suspensions", AICHE J., 7: 431-437, 1961.
- 34 - MILLS, N. J., "The rheology of filled polymers", J. Appl. Polym. Sci., 15: 2791-2805, 1971.
- 35 - MITSCHKA, P., "Simple conversion of brookfield R.V.T. readings into viscosity functions", Rheol. Acta, 21: 207-209, 1982.
- 36 - MOONEY, M., "The viscosity of a concentrated suspensions of spherical particles", J. of Coll. Sci., 6: 162-170, 1951.
- 37 - MULLER, H. G., "Introduction to food rheology", Heinemann, London, 1973.
- 38 - NICODEMO, L. & NICOLAIS, L., "Viscosity of suspensions", J. Appl. Polym. Sci., 18: 2808-2813, 1974.

- 39 - NICODEMO, L. & NICOLAIS, L., "Elongational viscosity of microbead suspensions", Polym. Eng. and Sci., 15: 679-683, 1975.
- 40 - PAPE, G. P., "Silicones: unique chemical for petroleum processing", J. Pet. Tech., 6: 1197-1204, 1983.
- 41 - PUKANSKY, B. et alli, "The effect of filler on the rheological and mechanical properties of polypropylene composites", Polymer Composites, Walter Gruyter and Co., Berlin, 1986.
- 42 - RAPHALEN, M. & WOLFF, C., "On the shear-thickening behavior of dilute solutions of chain macromolecules", J. of Non-newtonian Fluid Mech., 1: 159-173, 1970.
- 43 - TAGER, A., "Physical chemistry of polymer", Mir Publishers, Moscow, 1978.
- 44 - WEIJERMARS, R., "PDMS flow defined for experiments in fluid dynamics", Appl. Phys. Lett., 2: 109-111, 1986.
- 45 - WILKINSON, W. L., "Non-newtonian fluids", Pergamon Press, New York, 1960.
- 46 - VINOGRADOV, G. V. & Malkin, A. Ya., "Rheology of polymers", Mir Publishers, Moscow, 1980.
- 47 - ZIEGELBAUR, R. S. & CARUTHERS, J. M., "Rheological properties of PDMS filled with fumed silica I", J. of Non-Newtonian Fluid Mech., 17: 45-68, 1985.

APÊNDICE 1

(Tabelas de dados experimentais)

AMOSTRA	VELOCIDADE RPM	LEITURA	TENSAO DE CISALHAMENTO Pa	TAXA DE DEFORMAÇÃO S ⁻¹	VISCOSIDADE APARENTE Pa.s
FS100	0,5	0,50	0,0175	0,1755	0,0997
	1,0	0,99	0,0346	0,3510	0,0986
	2,5	2,40	0,0840	0,8775	0,0960
	5,0	4,50	0,1575	1,5795	0,0997
	10,0	9,87	0,3465	3,5100	0,0987
	20,0	20,15	0,7052	7,0200	0,1004
	50,0	50,25	1,7507	17,5500	0,1002
FS100+5	0,5	0,50	0,0175	0,1755	0,0997
	1,0	0,92	0,0322	0,3510	0,0917
	2,5	2,34	0,0819	0,8775	0,0933
	5,0	4,75	0,1662	1,7550	0,0947
	10,0	9,72	0,3402	3,5100	0,0969
	20,0	20,22	0,7077	7,0200	0,1000
	50,0	54,50	1,9075	17,5500	0,1007
FS100+10	0,5	0,50	0,0175	0,1755	0,0997
	1,0	0,98	0,0343	0,3510	0,0977
	2,5	2,53	0,0885	0,8775	0,1000
	5,0	5,33	0,1865	1,7550	0,1063
	10,0	10,75	0,3762	3,5100	0,1072
	20,0	22,00	0,7700	7,0200	0,1096
	50,0	58,50	2,0475	17,5500	0,1167
FS100+ 12,25	0,5	0,50	0,0175	0,1755	0,0997
	1,0	1,50	0,0525	0,3510	0,1496
	2,5	4,00	0,1400	0,8775	0,1595
	5,0	8,00	0,2800	1,7550	0,1595
	10,0	15,00	0,5250	3,5100	0,1495
	20,0	29,00	1,0150	7,0200	0,1446
	50,0	71,50	2,5025	17,5500	0,1426
FS100+15	0,5	1,00	0,0350	0,1801	0,1943
	1,0	2,50	0,0875	0,3603	0,2428
	2,5	6,00	0,2100	0,9007	0,2331
	5,0	10,50	0,3675	1,8015	0,2039
	10,0	19,00	0,6650	3,6030	0,1846
	20,0	34,00	1,1900	7,2060	0,1651
	50,0	79,25	2,7737	18,0150	0,1539

TABELA 1. VALORES ESTABILIZADOS OBTIDOS A PARTIR DE 0,5 RPM COM O SPINDLE Nº 1, APÓS HOMOGENIZAÇÃO A 300 RPM DURANTE 5 MINUTOS.

AMOSTRA	VELOCIDADE RPM	LEITURA	TENSAO DE CISALHAMENTO Pa	TAXA DE DEFORMAÇÃO S ⁻¹	VISCOSIDADE APARENTE Pa.s
FS100+18	0,5	3,50	0,1225	0,2074	0,5906
	1,0	6,50	0,2275	0,4148	0,5484
	2,5	10,50	0,3675	1,0370	0,3544
	5,0	16,50	0,5775	2,0740	0,2484
	10,0	26,50	0,9275	4,1480	0,2236
	20,0	44,00	1,5400	8,2960	0,1856
	50,0	92,50	3,2375	20,7400	0,1561
FS100+20	0,5	4,00	0,1400	0,2055	0,6813
	1,0	5,60	0,1960	0,4110	0,4769
	2,5	9,10	0,3185	1,0275	0,3099
	5,0	18,30	0,6475	2,0550	0,3151
	10,0	33,40	1,1690	4,1100	0,2844
	20,0	51,75	1,8112	8,2200	0,2205
	50,0	87,50	3,0625	20,5500	0,1490
FS100+25	0,5	13,00	0,4550	0,2828	1,6089
	1,0	16,50	0,5775	0,5675	1,0176
	2,5	22,40	0,7840	1,4142	0,5544
	5,0	29,50	1,0325	2,8285	0,3650
	10,0	41,50	1,4525	5,6570	0,2568
	20,0	62,50	2,1875	11,3140	0,1933

TABELA 2. VALORES ESTABILIZADOS OBTIDOS A PARTIR DE 0,5 RPM COM O SPINDLE Nº 1, APÓS HOMOGENIZAÇÃO A 300 RPM DURANTE 5 MINUTOS.

AMOSTRA	VELOCIDADE RPM	LEITURA	TENSAO DE CISALHAMENTO Pa	TAXA DE DEFORMAÇÃO S ⁻¹	VISCOSIDADE APARENTE Pa.s
FS200	0,5	0,98	0,0343	0,1755	0,1954
	1,0	1,72	0,0603	0,3510	0,1718
	2,5	4,50	0,1575	0,8775	0,1795
	5,0	9,55	0,3342	1,7550	0,1904
	10,0	19,45	0,6807	3,5100	0,1939
	20,0	39,55	1,3842	7,0200	0,1972
FS200+2	0,5	1,00	0,0350	0,1755	0,1994
	1,0	1,80	0,0630	0,3510	0,1795
	2,5	5,00	0,1750	0,8775	0,1994
	5,0	10,50	0,3675	1,7550	0,2090
	10,0	21,00	0,7350	3,5100	0,2090
	20,0	43,00	0,1505	7,0200	0,2140
FS200+5	0,5	3,50	0,1225	0,1935	0,6330
	1,0	3,75	0,1312	0,3870	0,3390
	2,5	9,40	0,3290	0,9675	0,3400
	5,0	15,50	0,5425	1,9350	0,2804
	10,0	31,50	1,1025	3,8700	0,2849
	20,0	57,25	2,0037	7,7400	0,2588
FS200+10	0,5	5,25	0,1837	0,2065	0,8896
	1,0	8,00	0,2800	0,4130	0,6779
	2,5	14,50	0,5075	1,0325	0,4915
	5,0	23,50	0,8225	2,0650	0,3983
	10,0	39,50	1,3825	4,1300	0,3347
	20,0	69,50	2,4325	8,2600	0,2945
FS200+12	0,5	7,00	0,2450	0,2150	1,1395
	1,0	10,50	0,3675	0,4300	0,8546
	2,5	18,00	0,6300	1,0750	0,5860
	5,0	28,00	0,9800	2,1500	0,4558
	10,0	45,00	1,5750	4,3000	0,3663
	20,0	76,00	2,6600	8,6000	0,3093

TABELA 3. VALORES ESTABILIZADOS OBTIDOS A PARTIR DE 0,5 RPM COM O SPINDLE Nº 1, APÓS HOMOGENIZAÇÃO A 300 RPM DURANTE 5 MINUTOS.

AMOSTRA	VELOCIDADE RPM	LEITURA	TENSÃO DE CISALHAMENTO Pa	TAXA DE DEFORMAÇÃO S ⁻¹	VISCOSIDADE APARENTE Pa.s
FS200+15	0,5	21,50	0,7525	0,2000	2,6875
	1,0	27,25	0,9140	0,5600	1,6321
	2,5	39,00	1,3650	1,4000	0,9750
	5,0	53,50	1,8725	2,8000	0,6687
	10,0	70,00	2,6950	5,6000	0,4812
FS200+20	0,5	41,00	1,4350	0,3576	4,0128
	1,0	48,00	1,6800	0,7151	2,3493
	2,5	62,50	2,1875	1,7878	1,2235
	5,0	80,00	2,8000	3,5755	0,7831

TABELA 4. VALORES ESTABILIZADOS OBTIDOS A PARTIR DE 0,5 RPM COM O SPINDLE Nº 1, APÓS HOMOGENIZAÇÃO A 300 RPM DURANTE 5 MINUTOS.

velocidade rpm	torque (N.m x 10 ⁷)						
	0,5	1,0	2,5	5,0	10,0	20,0	50,0
tempo (min)							
2	71,87	179,67	467,15	1131,95	2371,71	3708,50	6288,62
4	107,80	222,80	539,82	1221,79	2407,64	3708,50	6288,62
6	129,37	269,51	592,93	1239,76	2407,64	3708,50	6288,62
8	150,93	305,44	610,90	1257,72	2407,64	3708,50	6288,62
10	179,67	323,41	618,00	1268,50	2407,64		
12	186,86	341,38	628,86	1293,66			
14	201,24	359,35	646,83	1311,63			
16	215,61	377,32	646,83	1311,63			
18	222,80	388,10	646,83	1311,63			
20	226,40	388,10	646,83	1311,63			
22	233,58	388,10					
24	269,51	388,10					
26	280,30						
28	287,48						
30	287,48						
32	287,48						
34	287,48						

TABELA 5. VARIACÃO DO TORQUE COM O TEMPO E VELOCIDADE DE TESTE PARA A AMOSTRA FS100+20 HOMOGENIZADA A 300 RPM POR 5 MINUTOS. O SPINDLE UTILIZADO FOI O DE Nº 1.

velocidade rpm	torque (N.m x 10 ⁷)					
	0,5	1,0	2,5	5,0	10,0	20,0
tempo (min)						
2	82,65	179,67	503,09	1042,11	2210,00	4060,66
4	107,80	215,61	539,02	1078,05	2210,00	4078,62
6	114,99	269,51	539,02	1085,24	2227,97	4096,59
8	125,77	269,51	646,83	1096,02	2245,94	4103,78
10	143,74	269,51	654,02	1114,00	2263,90	4103,78
12	143,74	269,51	664,80	1124,80	2263,90	4103,78
14	179,67		682,76	1131,95	2263,90	4103,78
16	215,61		682,76	1131,95	2263,90	
18	251,44		682,76	1131,95		
20	251,44		682,76	1131,95		
22	251,44					
24	251,44					

TABELA 6. VARIAÇÃO DO TORQUE COM O TEMPO E VELOCIDADE DE TESTE PARA A AMOSTRA FS200+5 HOMOGENIZADA A 300 RPM POR 5 MINUTOS. USOU-SE O SPINDLE Nº 1.

		torque (N.m x 10 ⁷)			
		tempo de homogenização (min)			
		5		10	
		velocidade de teste (rpm)			
amostra	tempo (min)	0,5	20,0	0,5	20,0
FS100+20	2	77,87	3708,50	79,06	3708,50
	4	107,80	3708,50	107,80	3708,50
	6	129,37	3708,50	150,93	3708,50
	8	150,93	3708,50	190,45	3708,50
	10	179,67		215,61	
	12	186,86		251,54	
	14	201,24		258,73	
	16	215,61		269,51	
	18	222,80		280,30	
	20	226,40		287,48	
	22	233,58			
	24	269,51			
	26	280,30			
	28	287,48			
FS200+5	2	82,65	4060,66	179,67	3952,8
	4	107,80	4078,62	215,61	4096,5
	6	114,99	4096,59	251,54	4103,7
	8	125,77	4103,78		
	10	143,74			
	12	143,74			
	14	179,67			
	18	251,54			

TABELA 7. INFLUENCIA DO TEMPO DE HOMOGENIZAÇÃO NA VARIACÃO DO TORQUE COM O TEMPO E VELOCIDADE DE TESTE PARA AS AMOSTRAS FS100+20 E FS200+5.

VEL. RPM	FS100+20		FS200+5	
	LEITURA ASCENDENTE	LEITURA DESCENDENTE	LEITURA ASCENDENTE	LEITURA DESCENDENTE
0,5	1,0	1,1	1,0	1,0
1,0	4,0	7,5	1,5	4,0
2,5	11,0	12,5	6,0	8,8
5,0	17,0	17,5	13,5	15,5
10	27,0	27,0	28,0	28,0

TABELA 8. DADOS RELATIVOS A HISTERESE DAS AMOSTRAS FS100+20 E FS200+5, HOMOGENIZADAS DURANTE 5 MINUTOS A 300 RPM. USOU-SE O SPINDLE 1.

SOLVENTE	CONCENTRAÇÃO DE ALUMINA g/100ml	ÍNDICE DA POTENCIA EXP.	ÍNDICE DA POTENCIA TEÓRICO	$(K_{EXP} - K_{TEO})^2$ (X10 ⁻⁴)	ÍND. DE CONS. EXP. Pa.s	ÍND. DE CONS. TEÓRICO Pa.s	$(K_{EXP} - K_{TEO})^2$ (X10 ⁻⁴)
BC100	0,0	1,00	1,00	0,0	0,0976	0,0627	12,17
	5,0	1,00	1,00	0,0	0,0944	0,0973	0,000
	10,0	1,00	1,00	0,0	0,0994	0,1509	32,00
	12,25	1,00	1,00	0,0	0,1324	0,1839	26,59
	15,0	0,90	0,89	2,47	0,1996	0,2342	12,00
	18,0	0,69	0,75	31,17	0,3702	0,3048	42,66
	20,0	0,71	0,66	21,80	0,3825	0,3634	3,63
	25,0	0,42	0,43	2,54	0,7239	0,5639	25,60
BC200	0,0	1,00	1,00	0,0	0,1839	0,1709	1,67
	2,0	1,00	1,00	0,0	0,1936	0,2176	5,79
	5,0	0,80	0,86	35,41	0,3550	0,3130	17,82
	10,0	0,70	0,67	8,75	0,5220	0,5723	25,30
	12,0	0,64	0,59	25,47	0,6293	0,7287	98,90
	15,0	0,42	0,47	27,17	1,2400	1,0471	37,10
	20,0	0,29	0,28	0,04	1,8920	1,9159	5,73

Tabela 9. Comparação entre os dados experimentais e teóricos dos índices da potência e de consistência e suas variações com a concentração de alumina.

APÊNDICE 2
(Propriedades do PDMS)

APENDICE 2

Aplicações potenciais do fluido de silicone puro, em solução e como emulsão segundo, HUBER & KAISER (1986).

USADO COMO	PROPRIEDADES	USADO EM
DESMOLDANTE	Resistência térmica; não deixa resíduos nos moldes. Apenas uma única camada é suficiente para muitas desmoldagens.	Desmoldantes de artigos plásticos e na fabricação de pneus.
LUBRIFICANTE	Impõe propriedades lubrificantes a plásticos e borrachas tornando-os hidrofóbicos ao mesmo tempo que reduz o atrito superficial.	rolamentos plásticos, placas, equipamentos de corte.
MEIO UMEDECEDOR	Mantém suas propriedades físicas quase inalteráveis até 200°C.	reguladores de velocidade equipamentos náuticos e aeronáuticos, gravadores, reguladores de tempo.
FLUIDO HIDRAULICO	Excelente estabilidade térmica para sua viscosidade, elevadas compressibilidade e estabilidade sob cisalhamento.	absorventes de impacto, cilindros de recalque e bombas.
LÍQUIDO DIELETRICO	Mantém propriedades elétricas constantes com a temperatura tanto quanto com a faixa de frequência, resistindo à radiação,	agentes de resfriamento de magnetos, transformadores e condensadores.
AGENTE HIDROFÓBICO	Baixa tensão superficial, hidrofobia hostil ao desenvolvimento de fungos e bactérias.	vidros, cerâmicas, laminados, interruptores, isolantes e têxteis.
AGENTE ANTI-ESPUMANTE	Elevada eficiência, sem cheiro nem gosto.	na prevenção de espumas em sistemas não-aquosos como em óleos minerais e vegetal
ADITIVO PARA POLIDORES	Mantém o brilho; hidrofobia e suavidade	polidores de automóveis, móveis, pisos, couros e peles
COSMÉTICOS E FÁRMACOS	Atóxico, permite a pele respirar não irrita a pele.	protetores de solares, condicionador capilar e inseticidas.

APENDICE 3

viscosidade do fluido (cst)	símbolo da amostra	concentração de alumina g de Al_2O_3 /100 ml de PDMS
100	FS100	0
	FS100+5	5
	FS100+10	10
	FS100+12,25	12,25
	FS100+15	15
	FS100+18	18
	FS100+20	20
	FS100+25	25
200	FS200	0
	FS200+2	2
	FS200+5	5
	FS200+10	10
	FS200+12	12
	FS200+15	15
	FS200+20	20

Tabela 10. Suspensões utilizadas nos experimentos.

Nº do spindle	k_c (Pa)	índice da potência	$k_T(n)$ s^{-1}
1	0,035	0,1	1,728
		0,2	0,976
		0,3	0,705
		0,4	0,576
		0,5	0,499
		0,6	0,449
		0,7	0,414
		0,8	0,387
		0,9	0,367
		1,0	0,351

Tabela 11. Fatores de conversão para o SPINDLE 1. MITSCHKA (1982)