

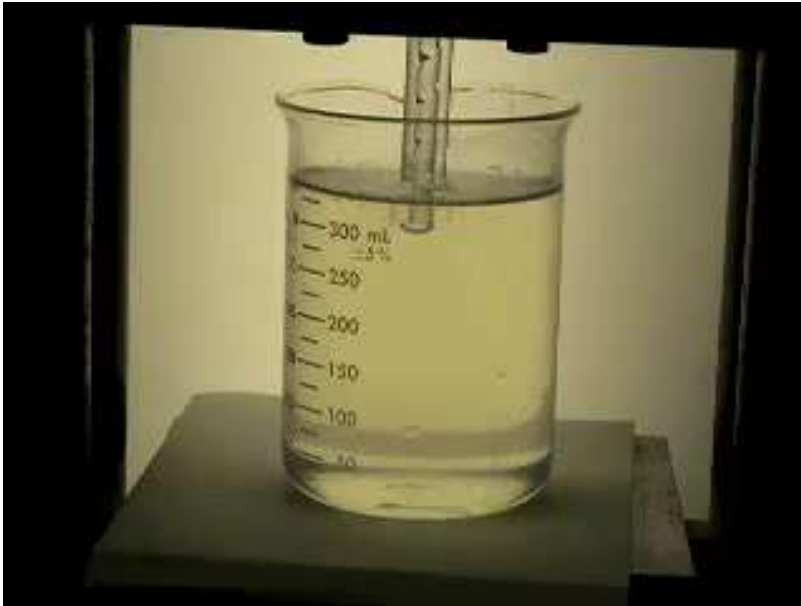
3.2 FLUIDOS VISCOELÁSTICOS



VISCOELASTICIDADE

Materiais que exibem simultaneamente propriedades de sólidos elásticos e de fluidos viscosos, os materiais viscoelásticos.



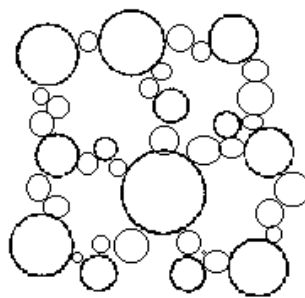


De onde vêm visco-elasticidade?

Entrelaçamentos
numa solução de polímeros



Interações
numa dispersão



TIPOS DE COMPORTAMENTOS DA MATÉRIA

SIMILAR A SÓLIDO
(Sólido ideal)



SIMILAR A LÍQUIDO
(Fluido Newtoniano)



Extremos Clássicos

Existem materiais que exibem simultaneamente propriedades de sólidos elásticos e de fluidos viscosos, os materiais **viscoelásticos**.



□ 1678: Robert Hooke desenvolve sua
"Verdadeira Teoria da Elasticidade"

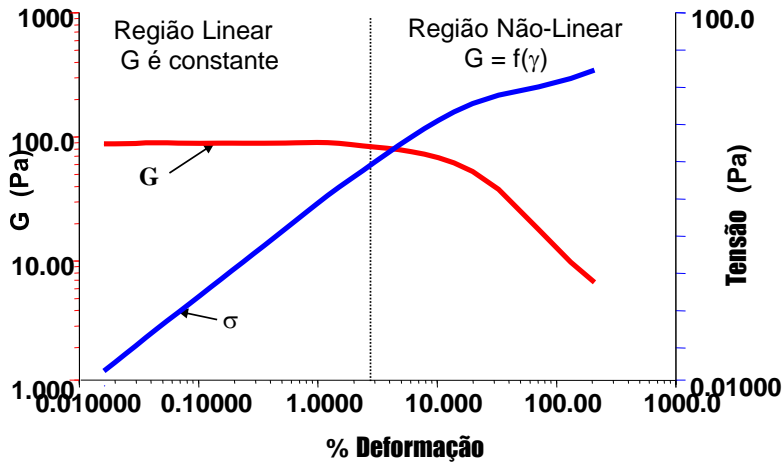
□ Lei de Hooke: $\sigma = G \cdot \gamma$ ou (tensão = G x deformação)
onde G é o **MÓDULO DE RIGIDEZ**

• 1687: Lei de Newton : $\sigma = \mu \cdot \dot{\gamma}$

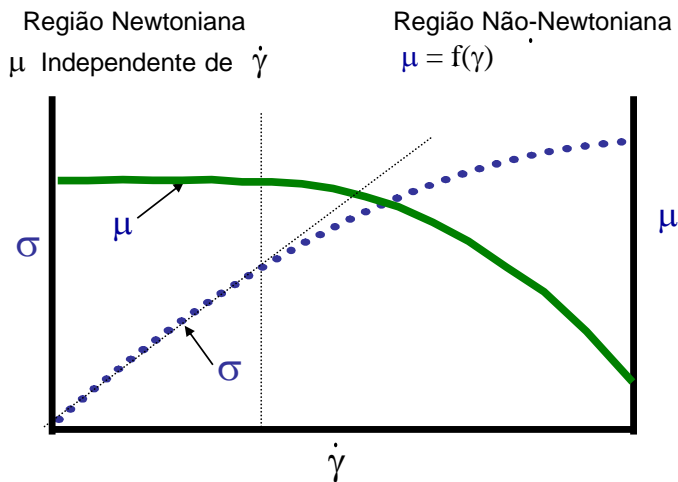
• onde μ é o Coeficiente de Viscosidade

Leis de **Hooke** e de **Newton** – **Faixa linear**

Tensão – Deformação - Linear e Não-Linear - Comportamento de Sólidos



Comportamento Newtoniano e Não-Newtoniano de Fluidos



Definição de Viscoelasticidade Linear

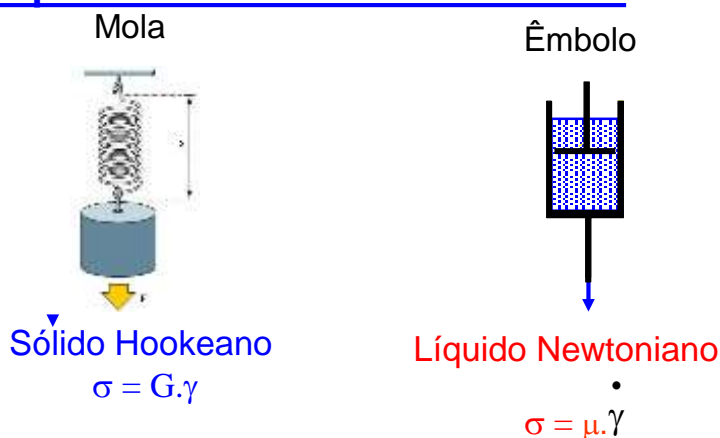
“Se a deformação é pequena, ou aplicada com suficiente lentidão, os arranjos moleculares nunca estarão longe do equilíbrio.

Resposta mecânica é então apenas um reflexo de processos dinâmicos ao nível molecular que ocorrem constantemente, mesmo para um sistema em equilíbrio. Este é o fundamento da VISCOELASTICIDADE LINEAR.

As magnitudes de Tensão e deformação estão relacionadas linearmente, e o comportamento do material pode ser descrito completamente por uma única função de tempo." (Escrito por Bill Graessley, Princeton University)

Referência: Mark, J., et.al., Propriedades Físicas de Polímeros, American Chemical Society, 1984, p. 102.

Resposta dos Extremos Clássicos



No caso dos extremos clássicos, o que importa são os valores de stress, strain, strain rate. A resposta independe da carga.

<https://youtu.be/q9emsMcG8cc>

Resposta para um Material Viscoelástico

- Com pequenos períodos de tempos (alta freqüências) a resposta é característica de sólidos
- Com longos tempos (baixas freqüências) a resposta é característica de líquidos

A HISTÓRIA DA CARGA É CRUCIAL

Comportamento Viscoelástico Dependente do Tempo: Propriedades Líquidas e Sólidas de "Silly Putty"



http://www.youtube.com/watch?v=Wx7FGhV_wdl&NR=1
- <http://www.youtube.com/watch?v=KulAqgw9MF0&NR=1>

Comportamento Viscoelástico Dependente do Tempo: O Número de Deborah

□ O Velho Testamento diz:

“As Montanhas Fluem Diante do Senhor”

□ Tudo flui se esperarmos tempo suficiente!

□ **Número de Deborah, De** – A razão de um tempo característico de relaxação de um material (τ) para um tempo característico do processo de deformação relevante (T).

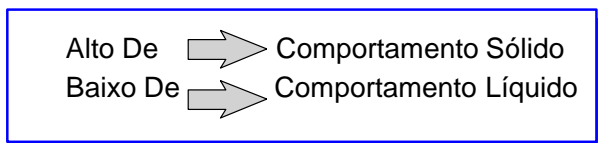
$$De = \tau/T$$

O Número de Deborah

□ **Sólido elástico Hookeano** - τ é infinito

□ **Líquido Viscoso Newtoniano** - τ é zero

□ **Processo de fusão de um polímero** - τ pode ser alguns segundos



IMPLICAÇÃO: Material pode parecer sólido porque:

1) Tem um longo tempo característico de relaxação ou

2) O tempo do processo de deformação é curto

CARACTERIZAÇÃO DE MATERIAIS VISCOELÁSTICOS

• *Ensaio Transientes:*

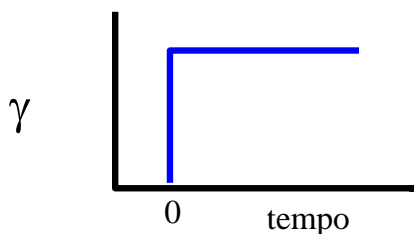
- Relaxação de tensões
- Recuperação da deformação (Creep test)

• *Ensaio dinâmico:*

- Medida do esforço senoidal (Oscilação)

EXPERIMENTO DE RELAXAÇÃO DE TENSÕES

- Deformação é aplicada de forma instantânea na amostra ($t = 0$) e mantida constante com tempo.
- Tensão é monitorada em função tempo $\sigma(t)$.



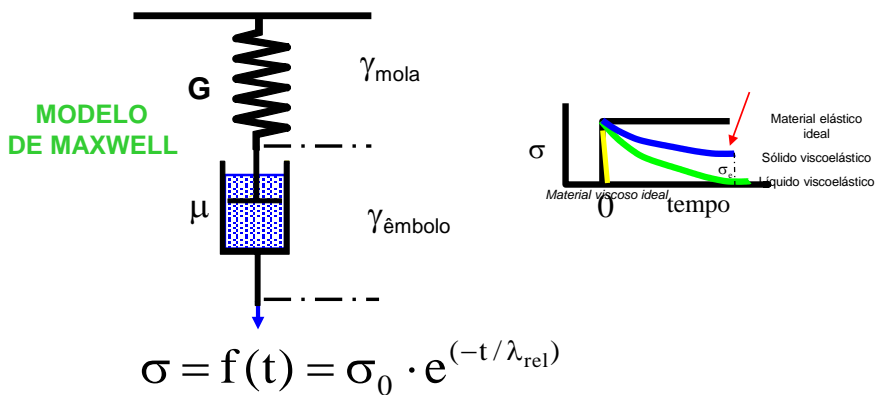
Importante: Faixa linear

Experimento de Relaxação de tensões



MÓDULO DE RELAXAÇÃO DE ESTRESSE: $G(t) = \frac{\sigma(t)}{\gamma_0}$
 (Faixa linear)

TRATAMENTO DOS DADOS – MODELO DE MAXWELL



λ_{rel} = tempo necessário para de-estiramento de macromoléculas quando deformadas.

$\lambda_{rel} = G/\mu$

λ_{rel} = o tempo em que $\sigma = 36,8 \%$ de σ_0

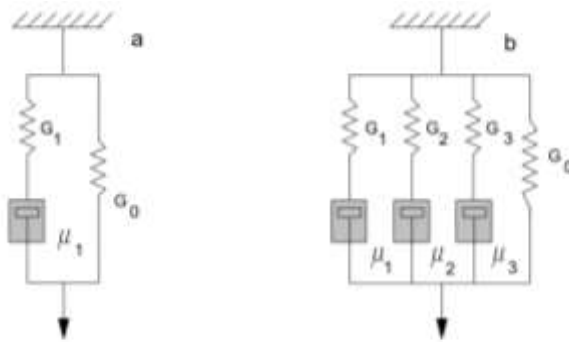
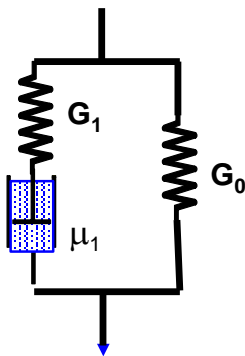


Figure 5.3. Maxwell elements in parallel with a spring: a) one Maxwell element and a free spring, b) three Maxwell elements and a free spring.

Vários elementos de MAXWELL podem ser adicionados ao modelo, o que aumenta drasticamente a complexidade do modelo.

Entretanto, nem todos os materiais retornam **à condição inicial**.

$$\sigma = \sigma_e; t = \infty \quad \sigma = f(t) = \sigma_e + (\sigma_0 - \sigma_e) \cdot e^{(-t/\lambda_{rel})}$$

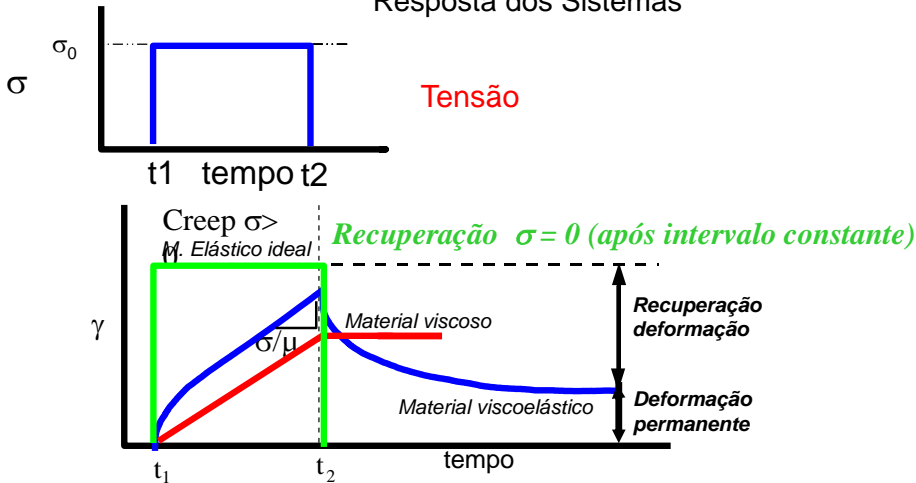


$$\sigma_e = \gamma_0 \cdot G_0$$

$$\lambda_{rel} = G_1/\mu_1$$

ENSAIOS DE RECUPERAÇÃO DA DEFORMAÇÃO (FLUÊNCIA OU CREEP):

Resposta dos Sistemas

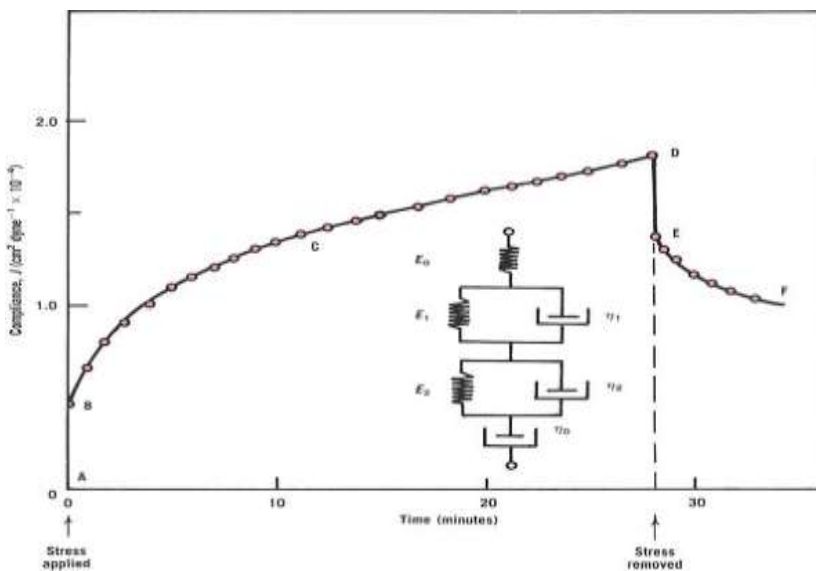


A taxa de deformação decresce com o tempo na zona de creep, finalmente até alcançar estado constante.

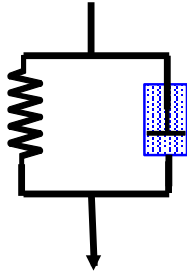
Na zona de recuperação, o fluido viscoelástico recua, alcançando eventualmente um equilíbrio em uma deformação inferior ao momento em que a tensão cessa.

Referência: Mark, J., et al., *Propriedades Físicas de Polímeros*, American Chemical Society, 1984, p. 102

Compliance = $J = f(t) = \frac{\gamma}{\sigma_{const}}$ - *Curvas sobrepõem na faixa linear*



TRATAMENTO DOS DADOS – MODELO DE KELVIN



$$\gamma = \gamma_{\text{mola}} = \gamma_{\text{êmbolo}}$$

$$\sigma_{\text{total}} = \sigma_{\text{mola}} + \sigma_{\text{êmbolo}}$$

$$\sigma_{\text{total}} = G \cdot \gamma + \mu \cdot \dot{\gamma}$$

$$\frac{1}{G} \frac{d\sigma}{dt} = \dot{\gamma} + \lambda_{\text{ret}} \cdot \frac{d\dot{\gamma}}{dt}$$

$$\frac{d\sigma}{dt} = 0$$

$$\gamma = \frac{\sigma_0}{G} \left(1 - e^{(-t/\lambda_{\text{ret}})} \right)$$

$\lambda_{\text{ret}} = \mu/G$; tempo necessário para a deformação atingir aproxim. 63,2 % do valor final. Materiais com elevado λ_{ret} deformam-se mais lentamente.

Condições:

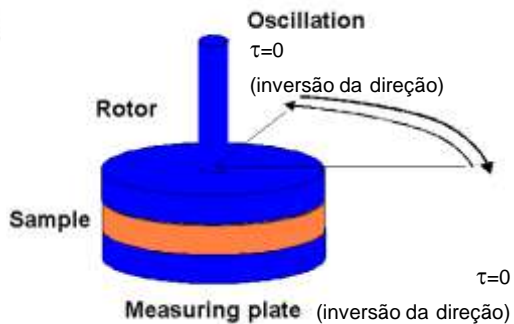
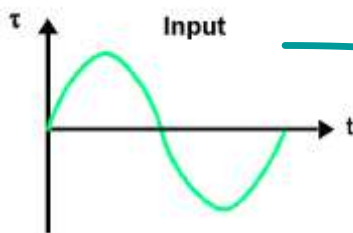
1) $\gamma = 0$; $t = 0$

2) $\gamma = \sigma_0/G$; $t \rightarrow \infty$

O que indica que γ poderá atingir o valor máximo $\Rightarrow \gamma = \sigma_0/G$.

Outros modelos : Burger,

Análise Dinâmica – Oscilação

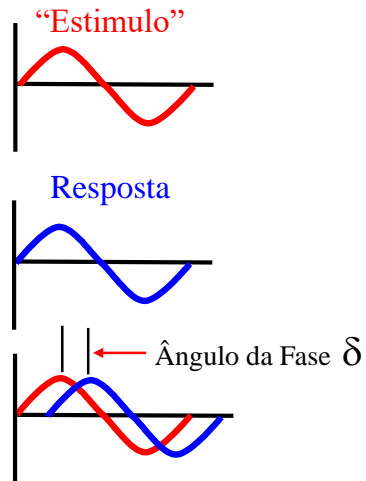


Análise Dinâmica – Oscilação

□ Submete-se uma amostra à um “estímulo” (tensão ou deformação) oscilatório

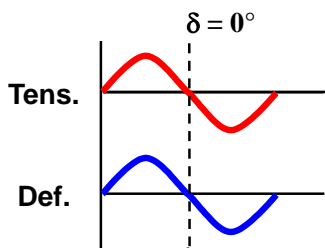
□ A resposta do material (tensão ou deformação) é medida.

□ O ângulo da fase δ , ou defasagem, entre o estímulo e a resposta é medido.

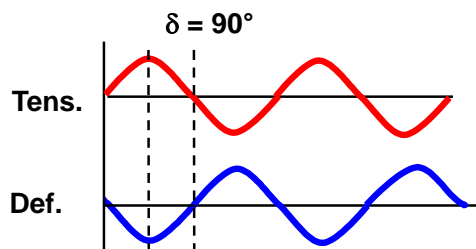


Resposta para os Extremos Clássicos

Resposta
Puramente Elástica
(Sólido Hookeano)



Resposta Puramente
Viscosa
(Líquido Newtoniano)



Material Viscoelástico : Ângulo de fase $0^\circ < \delta < 90^\circ$

A tensão, σ , e a deformação, γ , na amostra, podem ser expressas (na faixa linear) como:

$$\gamma = \gamma_0 \cdot \text{sen}(w \cdot t)$$

$$\sigma = \sigma_0 \cdot \text{sen}(w \cdot t + \delta)$$

γ_0 = amplitude da deformação

w = frequência de oscilação em rad/s

T = período p/ completar um ciclo = $2 \cdot \pi / w$

O período de tempo associado com o ângulo de fase = δ / w

σ_0 pode ser imaginado como o pico de força por unidade de área detectada no sensor estacionário.

⇒

$$\frac{\sigma}{\gamma_0} = \frac{\sigma_0}{\gamma_0} \cdot \text{sen}(w \cdot t + \delta)$$

Resultados: (σ_0/γ_0 e δ), em função de w .

$$\sigma = G' \cdot \gamma + (G'' / w) \cdot \dot{\gamma}$$

FUNÇÕES VISCOELÁSTICAS

O Módulo Elástico (Armazenamento):

Medida da elasticidade do material. A habilidade do material de armazenar energia.

$$G' = \left(\frac{\sigma_0}{\gamma_0} \right) \cdot \cos(\delta) = G^* \cdot \cos(\delta)$$

O Módulo Viscoso (perda):

A habilidade do material de dissipar energia. Perda de energia como calor.

$$G'' = \left(\frac{\sigma_0}{\gamma_0} \right) \cdot \text{sen}(\delta) = G^* \cdot \text{sen}(\delta)$$

O Módulo Complexo: Medida da resistência à deformação total do material.

$$G^* = \sigma_0 / \gamma_0 = \sqrt{(G')^2 + (G'')^2}$$

Tan Delta:

Medida de amortecimento do material - como amortecimento de vibração ou som.

$$\text{Tan } \delta = G'' / G'$$

□ A Viscosidade Complexa, μ^* $\mu^* = \frac{G^*}{\omega} = \sqrt{(\eta')^2 + (\eta'')^2}$

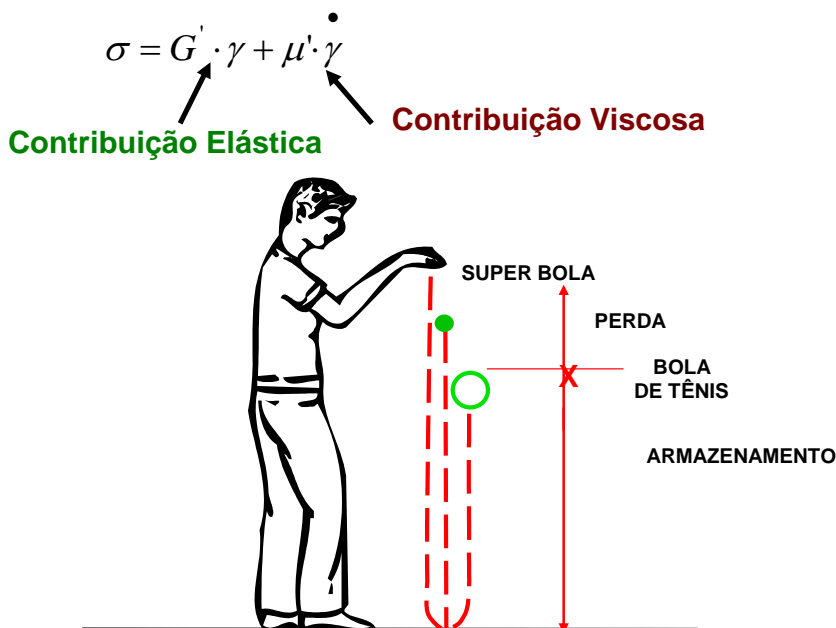
□ A Viscosidade Dinâmica μ' $\mu' = \frac{G''}{\omega}$

□ A viscosidade Imaginária μ'' $\mu'' = \frac{G'}{\omega}$

□ Compliance Complexa $J^* = \frac{1}{G^*}$

□ Compliance de Armazenagem $J' = \frac{G'}{(G')^2 + (G'')^2}$

□ Compliance de perda $J'' = \frac{G''}{(G')^2 + (G'')^2}$



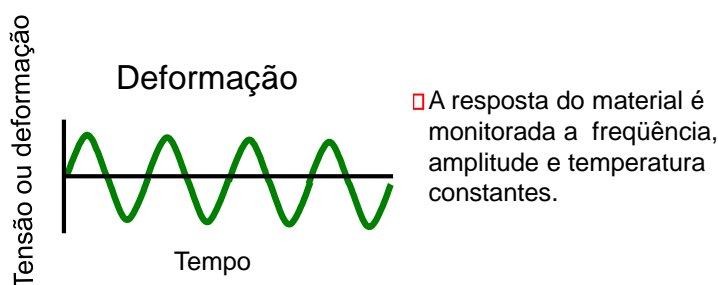
Parâmetros viscoelásticos:

$$\sigma = G' \cdot \gamma + (G'' / \omega) \cdot \dot{\gamma} \quad = \quad \sigma = G' \cdot \gamma + \mu' \cdot \dot{\gamma}$$

Sólidos elásticos (Lei de Hooke): γ e σ estão em fase $\delta = 0$. G'' e $\mu' = 0$, pois inexistente perda viscosa. $G' = \text{constante}$ e igual a σ/γ ou (G) .

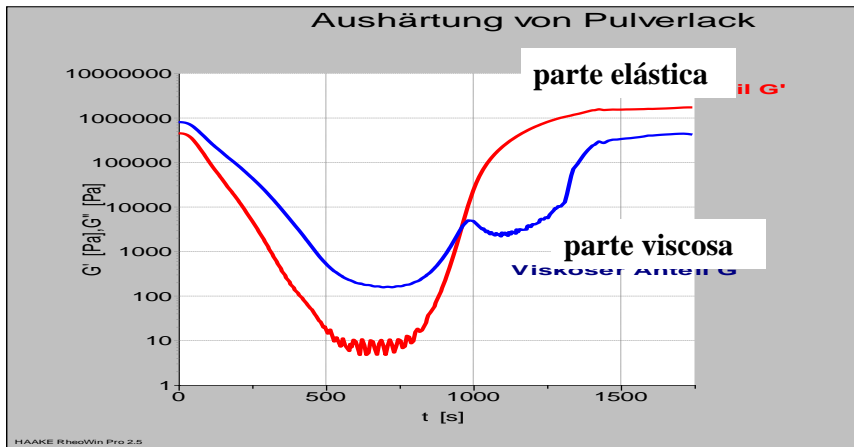
Líquidos Newtonianos: $\delta = 90^\circ (\pi/2)$: Neste caso, $G' = 0$ e $\mu'' = 0$ (o material não armazena energia). $\mu' = \text{constante}$ = viscosidade Newton (μ). Fluidos não Newtonianos apresentam comportamento similar, quando a frequência de oscilação se aproxima de zero.

Varredura de Tempo dinâmica (Rampa de Tempo)

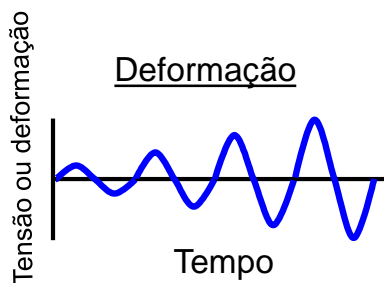


- USOS
- Tixotropia dependente do Tempo
- Estudos de Cura
- Estabilidade contra degradação térmica
- Evaporação/Secagem de solvente

Curva de tempo: Cura de uma tinta



Stress Dinâmico ou Varredura de Strain (Rampa de Torque)



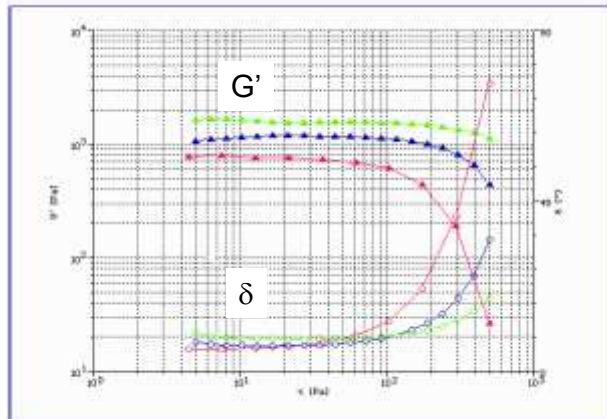
□ *A resposta do material a amplitude de (tensão ou deformação) crescente é monitorada a frequência e temperatura constantes.*

□ USOS

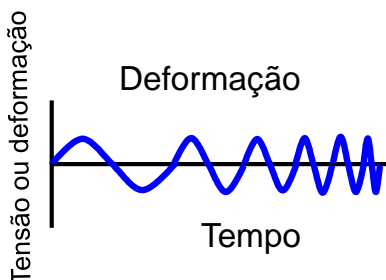
- Identificar a Região de Viscoelasticidade Linear
- Força da estrutura de dispersão – ajustando a estabilidade
- Elasticidade

Gel farmacêutico (dif. conteúdos Carbopol)

- **Problema:** estabilidade em função da concentração do hidrocoloíde
- **Experimento:** varr. d. amplitude
- **Resultado:** G' , $\tan\delta = G''/G'$, em função de τ . À τ grandes fica $\delta > 45^\circ$, as estruturas quebram



Varredura de Frequência



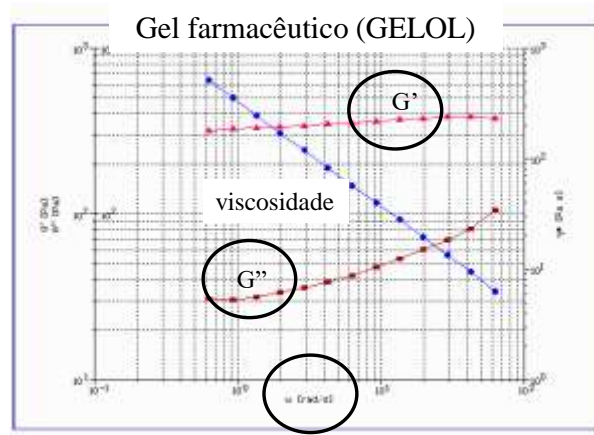
□ **A resposta do material ao aumento de frequência de oscilação é monitorada a amplitude (tensão ou deformação) e temperatura constantes.**

□ USOS

- Informação de Viscosidade $-\eta$ a taxa zero, cisalhamento fino (shear thinning)
- Elasticidade (deformação reversível) em materiais
- PM e DPM diferenças de Polímeros Fundidos e Soluções de Polímeros.
- Encontrando Ruptura em dispersões gelificadas
- Propriedades do módulo a taxas altas e baixas (tempos curtos e longos).

Como se comporta um gel farmacêutico?

Input:
varredura de
frequências
(frequência
crescendo)
Medida:
deformação
Resultado:
comportamento
visco-elástico



VANTAGENS DA OSCILAÇÃO

- **Amplificação da faixa de medida**
- **Método não destrutivo**
- **Observação de mudanças em função de tempo e temperatura**
- **Análise de estruturas dos materiais**

Operações Farmacêuticas onde as propriedades reológicas são importantes:

Produção de cápsulas gelatinosas moles e envase:

<http://www.youtube.com/watch?v=4mv5IKrNKul&NR=1>

<http://www.youtube.com/watch?v=yFtzAsSVOe0&playnext=1&list=PLB403351EFAA2DF7B>

Ex. de Fixação

1) Viscosity of Acetone

Você empregou um reômetro de Otsvald para determinar a viscosidade da acetone. Assume that the time required for acetone to flow between the two marks on the capillary viscometer was 45 sec and for water the time was 100 sec, at 25°C. The density of acetone is 0.786 g/cm³ and that of water is 0.997 g/cm³ at 25°C. The viscosity of water is 0.8904 cp at this temperature.

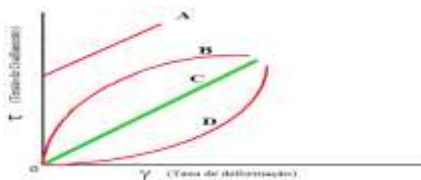
Determine a viscosidade da acetone.

2) Plastic Viscosity of an Ointment Base

A new ointment base was designed and subjected to rheologic analysis at 20°C in a cone-plate viscometer with an instrumental constant, C , of 6.277 cm⁻³. At a cone velocity of $v = 125$ rpm the torque reading, T , was 1287.0 dyne cm. The torque, T_0 , at the shearing stress axis was found to be 63.5 dyne cm.

Determine a viscosidade plástica e a tensão inicial da base, a temperatura de 20 °C.

3) Suponha que voce precisa preparar uma formulação farmacêutica contendo um princípio ativo sólido particulado, na forma de suspensão para uso tópico. São disponíveis quatro diferentes veículos (A, B, C e D), igualmente adequadas quanto à biodisponibilidade, compatibilidade e demais propriedades farmacodinâmicas e farmacotécnicas, com exceção das características reológicas. Com base nos reogramas da figura abaixo, você decidiu pelo veículo D? Você acredita que fez a escolha correta? Justifique.



4) O que são fluidos viscoelásticos. Que tipos de ensaios podem ser utilizados na caracterização de fluidos viscoelásticos?

5) A indústria que vc trabalha pretende utilizar ensaios de recuperação da deformação (Creep test) para a caracterização do comportamento reológico de vários produtos. Desenhe um gráfico mostrando as respostas esperadas dependendo das características dos materiais (líquido viscoso, sólido elástico, sólido viscoelástico e líquido viscoelástico). Explique resumidamente o ensaio.

6) Desenhe um gráfico mostrando as respostas esperadas dependendo das características dos materiais, para um ensaio de relaxação de tensões. Explique resumidamente o ensaio.

7) A análise dinâmica (ensaios de oscilação) são amplamente empregados na caracterização de materiais viscoelásticos. Esses ensaios permitem a identificação da contribuição elástica (G') e viscosa (η'') em um dado material. Descreva vários tipos de ensaios que podem ser realizados e de exemplos de aplicações.

REFERÊNCIAS:

- 1) **MARTIN'S Physical Pharmacy and Pharmaceutical Sciences, Physical Chemical and Biopharmaceutical Principles in the Pharmaceutical Sciences**, 6th Ed., David B. Troy, 2011, Lippincott Williams & Wilkins.
- 2) **Rheological Methods in Food Process Engineering**, Steffe, J.F. 1996, Freeman Press – Disponível em: <http://web.khu.ac.kr/~foodeng/paper/STEFFE.pdf>

<http://www.youtube.com/watch?v=4mv5IKrNKul&NR=1>

<http://www.youtube.com/watch?v=yFtzAsSV0e0&playnext=1&list=PLB403351EFAA2DF7B>