



O PAPEL DA PERMEAÇÃO DE FLUIDO NO CÁLCULO DA INTEGRAL J EM GÉIS POLIMÉRICOS

Ingrid Wendling

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Mecânica, COPPE, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Engenharia Mecânica.

Orientador: Fernando Pereira Duda

Rio de Janeiro

Maio de 2018

O PAPEL DA PERMEAÇÃO DE FLUIDO NO CÁLCULO DA INTEGRAL J
EM GÉIS POLIMÉRICOS

Ingrid Wendling

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO INSTITUTO
ALBERTO LUIZ COIMBRA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA DE
ENGENHARIA (COPPE) DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE
JANEIRO COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A
OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM CIÊNCIAS EM ENGENHARIA
MECÂNICA.

Examinada por:

Prof. Fernando Pereira Duda, D.Sc.

Prof. Daniel Alves Castello, D.Sc.

Prof. Luiz Carlos Pereira, D.Sc.

Prof. Pablo Javier Blanco, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ – BRASIL
MAIO DE 2018

Wendling, Ingrid

O papel da permeação de fluido no cálculo da integral J em géis poliméricos/Ingrid Wendling. – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2018.

XIII, 72 p.: il.; 29, 7cm.

Orientador: Fernando Pereira Duda

Dissertação (mestrado) – UFRJ/COPPE/Programa de Engenharia Mecânica, 2018.

Referências Bibliográficas: p. 61 – 67.

1. Poroelasticidade. 2. Integral J. 3. Géis Poliméricos.
I. Duda, Fernando Pereira. II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Mecânica.
III. Título.

*Ao meu esposo, Marcus, com
todo o meu amor e gratidão, por
ser meu maior incentivador e
estar sempre ao meu lado.*

Agradecimentos

Inicio agradecendo a Deus, por ter me ajudado nesse projeto tão grandioso e por sempre colocar pessoas para me ajudar ao longo do meu caminho. Ele me susteve durante essa jornada, me deu força nos momentos de fraqueza e abriu minha mente para o conhecimento. Hoje, por Sua misericórdia, a promessa se cumpriu.

Agradeço ao meu orientador Fernando Duda por toda sua paciência e zelo que teve comigo. Apoiou-me e não me deixou desistir ante a todos os problemas pessoais que enfrentei durante esse mestrado. Tamanha generosidade não cabe em palavras, mas deixa uma marca na vida de quem um dia precisou de uma mão estendida e encontrou, não só uma mão, mas uma pessoa de braços abertos a te ajudar. Esse gesto levarei comigo por toda minha vida.

Ao meu pai, Orlando, já falecido, por sempre ter incentivado meus estudos. Sei que se estivesse aqui, estaria muito orgulhoso e feliz por essa conquista. Também não posso deixar de agradecer aos meus fiéis escudeiros: T. Maria (in memoriam), Luigi Antônio (in memoriam) e George Henrique.

Aos meus amigos do laboratório LMS, em especial ao Ronaro, Shaahin, Thiago, Jeferson, Suelen, Zio, Gabriel e Joan. Também agradeço aos amigos da Civil, Igor e Michel, e aos amigos da Metalúrgica, Renata e Bruna. Sem vocês, a caminhada teria sido mais árdua e sem todas as gargalhadas que demos nesse período.

Ao Dr. Guilherme da Cruz por sua ajuda com o COMSOL Multiphysics e por nossas discussões sobre a formulação do problema.

Aos meus queridos professores Dr. Fernando Rochinha, Dr. Nestor Zouain, Dr. Marcelo Savi, Dr. Enrique Castrodeza, Dr. José Ponciano e Dr. Fernando Taborda por terem sido meus professores durante minha formação. Sinto-me honrada de poder ter participado dessas turmas. Estendo meus agradecimentos aos funcionários da COPPE, Tito e Vera, por quem tenho muito carinho.

O presente trabalho foi realizado com o apoio da CAPES. Agradeço esta instituição pelo apoio financeiro e pelo interesse nesse estudo.

Agradecimento Especial

Meu agradecimento especial só poderia ser dedicado a uma pessoa: meu marido, Marcus. Nos momentos mais adversos (e que não têm sido poucos), está sempre ao

meu lado, com fé em Deus, com pensamento positivo e esperança em um amanhã melhor. Por muitas vezes tivemos que sacrificar nosso relacionamento e nosso tempo de lazer em prol dos meus estudos. Sem seu incentivo, eu não teria concluído essa etapa. Obrigada por todo seu carinho, compreensão, companheirismo e amor. Você é um presente de Deus na minha vida.

Resumo da Dissertação apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Ciências (M.Sc.)

O PAPEL DA PERMEAÇÃO DE FLUIDO NO CÁLCULO DA INTEGRAL J EM GÉIS POLIMÉRICOS

Ingrid Wendling

Maio/2018

Orientador: Fernando Pereira Duda

Programa: Engenharia Mecânica

Devido a sua grande aplicabilidade nas mais diversas áreas, as pesquisas relacionadas a géis poliméricos têm ganhado destaque. A predição de mecanismos de falha devido à nucleação e propagação de trinca é objeto de grande interesse na engenharia e por isso, muito esforço tem sido empregado para modelar as propriedades dos géis e assim avaliar sua resistência à fratura. Em particular, a análise dos fenômenos que ocorrem na ponta de uma trinca em um gel são importantes para o cálculo da integral-J. É proposto um modelo de pequenas deformações de um gel submetido ao modo I de carregamento para compreender as características desse fenômeno.

Abstract of Dissertation presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science (M.Sc.)

THE ROLE OF FLUID PERMEATION IN THE EVALUATION OF THE
INTEGRAL J IN POLYMER GELS

Ingrid Wendling

May/2018

Advisor: Fernando Pereira Duda

Department: Mechanical Engineering

Due to its great applicability in different areas, research related to polymer gels returns to spotlight. The prediction of failure mechanisms due to crack nucleation and propagation is object of great interest in engineering, and a lot effort is being put to model the properties of a gel and evaluate its fracture toughness. In particular, the analysis of the phenomena that happen at the crack-tip of a hydrogel is of major importance to calculate J-integral, and consequently, to evaluate the crack growth. It is proposed a small deformation model of a polymer gel that undergoes mode I loading to understand the characteristics of these phenomena.

Sumário

Lista de Figuras	xi
1 Introdução	1
1.1 Introdução Geral e Motivação	1
1.2 Objetivos	4
1.3 Conteúdo da Dissertação	5
1.4 Revisão Bibliográfica	5
2 Formulação dos Géis Poliméricos na Mecânica do Contínuo	9
2.1 Equações de Equilíbrio	9
2.1.1 Configuração do Contínuo	9
2.1.2 Balanço de Massa	10
2.1.3 Balanço da Quantidade de Movimento Linear	11
2.1.4 Balanço da Quantidade de Movimento Angular	12
2.1.5 Balanço de Energia	12
2.1.6 Desigualdade de Entropia	14
2.2 Teoria Constitutiva	14
2.2.1 Decomposição Multiplicativa	15
2.2.2 Procedimento de Coleman-Noll	15
2.2.3 Especialização Constitutiva para Hidrogéis	17
2.3 Linearização	20
3 Fratura em Géis Poliméricos	23
3.1 Mecânica da Fratura Linear Elástica	24
3.2 Integral J	26
3.3 Reformulação da Integral J	27
3.3.1 Cinemática dos Corpos Trincados	28
3.3.2 Derivadas, Integrais e Teorema do Transporte na Ponta da Trinca	30
3.3.3 Leis de Balanço na Ponta da Trinca	31
3.4 Balanço de Energia Livre na Ponta da Trinca	32

3.5	Avaliação da Integral J em Diferentes Contornos	33
3.6	Método da Integral no Domínio	35
4	Modelo de Trinca em um Sólido Poroelástico	36
4.1	Modelo Proposto	36
4.2	Solução Analítica	38
4.3	Propagação de trincas à velocidade constante (<i>steady-state</i>)	41
4.4	Formulação fraca do problema	42
5	Implementação e Resultados	44
5.1	Implementação	44
5.2	Verificação dos Resultados	46
5.2.1	Compreensão dos Fenômenos Acoplados	50
5.3	Avaliação Analítica da Integral J	54
5.4	Avaliação Numérica da Integral J	57
6	Conclusões e Recomendações	59
	Referências Bibliográficas	61
A	Solução Analítica	68

Lista de Figuras

1.1	Representação de um hidrogel.	1
1.2	Fratura em um hidrogel.	3
1.3	Padrão de trinca em um hidrogel alginato enriquecido com (a) nenhuma fibra, (b) fibras alinhadas a 90° em relação ao carregamento (c) fibras alinhadas a 45° em relação ao carregamento (d) fibras alinhadas na direção do carregamento (e) fibras cruzadas $0^\circ/90^\circ$	3
2.1	Corpo B em sua configuração material (\mathcal{B}) e espacial (\mathcal{B}_t).	10
2.2	Decomposição multiplicativa do gradiente de deformação.	15
2.3	Corpo B em suas configurações inicial (\mathcal{B}), intermediária (\mathcal{B}_θ) e final (\mathcal{B}_t).	21
3.1	Visão atomística da fratura. Conforme a fratura avança, as ligações entre átomos ou moléculas são quebrados no sólido, podendo comprometer sua integridade estrutural.	23
3.2	Campo de tensões em torno da ponta da trinca.	25
3.3	Contorno arbitrário em volta da ponta de uma trinca	26
3.4	Gráficos tensão deformação para corpos (a) de material não-linear elástico (b) de material com deformação plástica.	27
3.5	Vizinhança referencial de uma trinca.	28
3.6	Tipos de volume de controle.	29
3.7	Corpo \mathcal{B} , trincado, de contorno Γ	33
3.8	Esboço do cálculo da integral J através de solução numérica. O domínio material $\mathcal{R} \subset \mathcal{B}$ inclui a ponta da trinca e está delimitado pelo contorno \mathcal{C} e pelas faces das trincas \mathcal{C}^+ e \mathcal{C}^-	35
4.1	Ilustração esquemática de um corpo poroelástico sob o Modo I de carregamento. Para tempos pequenos, o fluxo do solvente fica confinado na região Ω , que é muito pequena se comparada à dimensão desse corpo.	37
5.1	Malha gerada para simulação numérica.	45

5.2	Pressão no poro normalizada versus variável de similaridade $\eta/2$. Símbolos representam os resultados obtidos por elementos finitos para $\nu = 0.4$ e linha cheia representa a equação 4.14	47
5.3	Traço do tensor de tensões efetivo normalizado, bem à frente da ponta da trinca ($\theta = 0$). Pressão no poro normalizada versus variável de similaridade $\eta/2$. Símbolos representam os resultados obtidos por elementos finitos para $\nu = 0.4$	47
5.4	Deslocamento na ponta da trinca versus raio. Símbolos representam os resultados obtidos por elementos finitos.	48
5.5	(a) Variação angular de \bar{u} em $r = \delta$ com $\nu = 0.4$. (b) Variação angular de \bar{v} em $r = \delta$ com $\nu = 0.4$. As linhas tracejadas representam os resultados obtidos por elementos finitos e a linha sólida foi obtida com a equação (5.2)	49
5.6	Variação angular de $\bar{p}/erf(\eta/2)$ versus θ para $\nu = 0.4$. Símbolos representam os resultados obtidos por elementos finitos e a linha sólida representa o resultado analítico obtido pela equação (4.14).	50
5.7	Variação angular de $\bar{T}/erf(\eta/2)$ versus θ para $\nu = 0.4$. Símbolos representam os resultados obtidos por elementos finitos e a linha sólida representa o resultado analítico obtido pela equação (4.14).	50
5.8	Distribuição do campo de tensão instantâneo em torno da ponta da trinca. As linhas tracejadas representam os resultados obtidos por elementos finitos e a linha sólida foi obtida com as equações (4.1a) e (4.1b).	51
5.9	Campo de pressão $p = \mu/\nu$ em uma região próxima à ponta da trinca (a) como uma resposta instantânea ao carregamento (b) no instante de tempo $t = 1e - 4s$	52
5.10	Distribuição da pressão no poro logo à frente da ponta da trinca ($\theta = 0$) para $\nu = 0.4$ para três tempos diferentes.	53
5.11	Deformação volumétrica no raio $r = \delta$ em torno da ponta da trinca para diversos tempos.	53
5.12	Gráfico de contorno da pressão no poro em uma região muito próximo à ponta da trinca (a) para o tempo $t = 1 \times 10^{-5}s$ (b) para o tempo $t = 5 \times 10^{-5}s$ (c) para o tempo $t = 1 \times 10^{-4}$	54
5.13	Variação do coeficiente de Poisson com a variação de λ_0 e $C_s\nu$, mantendo $\chi = 0.4$	56
5.14	(a) Variação da relação J_{far}/J_{tip} para λ_0 variando entre 2 e 4 com diversos valores de $C_s\nu$ (b) Variação da relação J_{far}/J_{tip} para $C_s\nu$ variando entre 0.0005 e 0.001 com diversos valores de λ_0	57

5.15	Varição da relação J_{far}/J_{tip} de um bom solvente ($\chi < 0.5$) para diversos valores de λ_0 mantendo C_{sv} fixo.	57
------	---	----

Capítulo 1

Introdução

1.1 Introdução Geral e Motivação

Hidrogéis são compostos por cadeias poliméricas reticuladas que formam uma rede tridimensional e por pequenas partículas de solvente (figura 1.1), nesse caso a água, que podem migrar dentro dessa rede. A resposta dos hidrogéis à forças externas ou estímulo químico, por exemplo, é geralmente um processo transiente envolvendo a difusão do solvente e a deformação mecânica, que são acopladas por interações mecano-químicas entre a cadeia polimérica e o solvente.

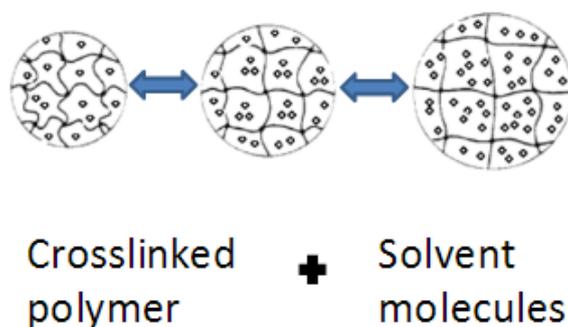


Figura 1.1: Representação de um hidrogel.

Nos últimos anos, a poroelasticidade tem ganhado grande destaque, se tornando uma área de pesquisa muito ativa. Devido a sua grande biocompatibilidade e biodegradabilidade (GUO *et al.*, 2016) associada a sua capacidade de permeação por água ou moléculas de solvente (LONG e HUI, 2016), os hidrogéis têm sido utilizados na agricultura (GUILHERME *et al.*, 2015; RUDZINSKI *et al.*, 2002), como aditivos alimentares (CHEN *et al.*, 1995), em fármacos (KASHYAP *et al.*, 2005), em implantes biomédicos (CORKHILL *et al.*, 1989), na engenharia de tecidos (LEE e MOONEY, 2001), no reparo e regeneração de tecidos e órgãos (HOFFMAN, 2012),

para *drug delivery* (JARRETT *et al.*, 2015; DE LIMA *et al.*, 2015), e em diversas outras aplicações. A teoria da poroelasticidade também tem sido aplicada a uma grande quantidade de materiais com comportamento similar a hidrogéis, dentre os quais estão os tecidos moles que compõem os seres vivos, como cartilagens e músculos. Uma pesquisa conduzida por (VARDAKIS *et al.*, 2016), utiliza a teoria de poroelasticidade e mostra que a partir do conhecimento dos fenômenos de transporte e da dinâmica cerebral, várias doenças poderiam ser melhor compreendidas.

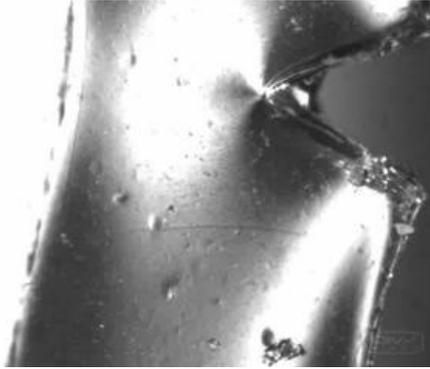
Os hidrogéis também são capazes de reagir à alterações no pH, na temperatura, na luz, na glicose, entre outros. Ante a forças mecânicas e/ou estímulos do ambiente (temperatura, umidade, etc), os hidrogéis são capazes de sofrer difusão do solvente bem como grandes deformações reversíveis da rede polimérica devido à viscoelasticidade. A presença do solvente no interstício da rede polimérica faz com que o comportamento mecânico do sólido seja alterado. Essas alterações podem ocorrer nas propriedades elásticas do sólido (coeficiente de Poisson e módulo de elasticidade), nas propriedades plásticas (tensão de escoamento), nas propriedades associadas à resistência (energia de coesão) bem como a indução de mudança na estrutura cristalina (mudança de fase ALFA para BETA).

Em um passado recente, hidrogéis sintéticos eram frágeis e não suportavam grandes deformações (GUO *et al.*, 2016), entretanto, grande avanço tem sido feito para torná-los mais resistentes de tal forma que possam suportar ou até mesmo gerar forças mecânicas. Exemplos desse tipo de aplicação incluem cartilagem artificial (YASUDA *et al.*, 2005), selantes autônomos para canal microfluídico (BEEBE *et al.*, 2000; DONG e JIANG, 2007), poços de petróleo (CAI *et al.*, 2010), *soft actuators* (IONOV, 2014; LEE e KONST, 2014) e condutores iônicos extensíveis (KEPLINGER *et al.*, 2013; CHEN *et al.*, 2014). Para essas aplicações, o conhecimento das propriedades mecânicas do hidrogel é indispensável pois certos parâmetros são críticos para garantir que ele não frature (figura 1.2), fazendo com que perca sua funcionalidade ou até mesmo desenvolva reações clínicas adversas.

A maioria das fraturas macroscópicas originam-se a partir de pequenas descontinuidades no material, como por exemplo, as trincas. A forma com que essa trinca se propaga também é de grande importância. A figura 1.3 mostra um estudo apresentado em (TONSOMBOON *et al.*, 2017) no qual a fratura de um hidrogel é avaliada quando este é reforçado com fibras colocadas em vários sentidos diferentes. Essas fibras imitam o colágeno e têm por objetivo aumentar a resistência à propagação da trinca.

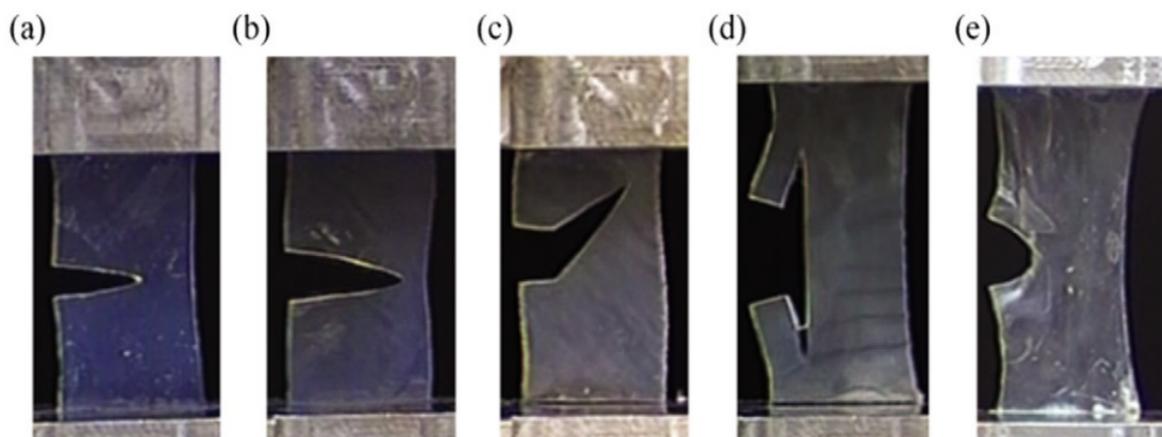
A predição de mecanismos de falha devido à nucleação e propagação de trinca é objeto de grande interesse na engenharia e por isso, muito esforço tem sido empregado para modelar as propriedades dos hidrogéis e assim avaliar sua resistência

¹Disponível em: <https://www.simm.espci.fr/spip.php?article250lang=fr>



Fonte: Sciences et Ingénierie de la Matière Molle Physico-chimie des Polymères et Milieux Dispersés ¹.

Figura 1.2: Fratura em um hidrogel.



Fonte: (TONSOMBOON *et al.*, 2017).

Figura 1.3: Padrão de trinca em um hidrogel alginato enriquecido com (a) nenhuma fibra, (b) fibras alinhadas a 90° em relação ao carregamento (c) fibras alinhadas a 45° em relação ao carregamento (d) fibras alinhadas na direção do carregamento (e) fibras cruzadas $0^\circ/90^\circ$.

à fratura.

1.2 Objetivos

Os objetivos principais deste trabalho são: avaliar através de simulação computacional e soluções analíticas, a influência do solvente em géis poliméricos trincados submetidos ao modo I de carregamento e relacionar as quantidades J_{tip} e J_{far} . Essa relação é muito importante pois experimentalmente, somente é possível calcular J_{far} , quando na verdade quem promove a trinca é J_{tip} . Para o cumprimento deste objetivo geral, definem-se os seguintes objetivos específicos:

- Apresentar as leis de balanço no contexto da Mecânica do Contínuo e sua especialização constitutiva para modelar o comportamento de géis poliméricos;
- Apresentar a linearização das equações de governo e correlacionar a teoria linear e a teoria não linear;
- Apresentar as leis de balanço na ponta da trinca, bem como as relações válidas para essa região;
- Derivar equações para o cálculo da integral J em diferentes contornos (J_{tip} e J_{far}) pelo balanço de energia;
- Derivar uma equação para o cálculo do termo relacionado à não homogeneidade do material (f);
- Apresentar a solução analítica para os campos de tensão e deformação proposta por (HUI *et al.*, 2013);
- Utilizar a solução analítica proposta por (HUI *et al.*, 2013) para calcular de forma analítica o valor da integral J (J_{tip} e J_{far});
- Implementar um modelo computacional capaz de simular o comportamento de um hidrogel e obter o valor da integral J (J_{far}) e do termo de não homogeneidade do material;
- Discutir a influência dos parâmetros do hidrogel no valor da integral J.

Dessa forma, a partir do objetivo geral e do conjunto de objetivos específicos, é possível gerar uma ferramenta computacional para calcular a força motriz para propagação de uma trinca e também avaliar o termo relacionado a não homogeneidade do material. Essa ferramenta também possibilita uma melhor compreensão de como os parâmetros do hidrogel influenciam o comportamento da trinca.

1.3 Conteúdo da Dissertação

Em síntese, este trabalho inclui a apresentação e derivação da formulação das leis de governo de géis poliméricos trincados. A partir dessa formulação, é realizada uma simulação numérica desse problema e, em paralelo, é calculado de forma analítica a força motriz de propagação da trinca. Em seguida, os resultados obtidos são discutidos. Essa dissertação está organizada da seguinte forma:

O Capítulo 1 introduz o tema de pesquisa, a motivação, o conteúdo, a estrutura da tese e a revisão bibliográfica de hidrogéis.

No Capítulo 2 são apresentados os balanços de massa, de momento linear, de momento angular, de energia e a desigualdade de entropia. Em seguida, é apresentada a teoria constitutiva geral e uma especialização da teoria para o caso de hidrogéis. A linearização das equações de governo também é apresentada, bem como uma correlação entre a teoria linear e a teoria não linear.

No Capítulo 3 é feita uma breve introdução à mecânica da fratura linear elástica (MFLE). É introduzida a cinemática dos corpos trincados e as relações utilizadas para o cálculo de derivadas, integrais e o teorema do transporte na ponta da trinca. Todas essas relações são indispensáveis para o cálculo da integral J. Por fim, é apresentado o cálculo da integral J em diferentes contornos (J_{tip} e J_{far}).

No Capítulo 4 é apresentada a solução analítica proposta por (HUI *et al.*, 2013) para um gel polimérico, isotrópico, incompressível, com uma trinca pré-existente, sob o Modo I de carregamento. Em seguida, a formulação forte do problema é convertida em uma formulação fraca.

O Capítulo 5 traz em detalhes a implementação numérica do modelo no *software* COMSOL *Multiphysics* e os resultados obtidos a partir da solução numérica e analítica. É ilustrado com gráficos como acontecem os fenômenos acoplados e qual a influência de cada parâmetro do gel no cálculo da integral J.

No Capítulo 6 são apresentadas as conclusões da dissertação e as recomendações para trabalhos futuros.

1.4 Revisão Bibliográfica

O transporte de massa em sólidos elásticos data de 1906 (GIBBS, 1906), quando foi formulada uma teoria termodinâmica de grandes deformações em um sólido elástico capaz de absorver fluidos, assumindo que o sólido e o fluido estivessem em equilíbrio. (BIOT, 1941) combinou uma teoria termodinâmica similar, na qual foi usada a Lei de Darcy para modelar o movimento de um fluido em um sólido elástico poroso. A teoria resultante ficou conhecida como Teoria da Poroelasticidade e tem sido amplamente utilizada, sendo aplicada a problemas que variam desde a compactação

de solos à deformação de tecidos biológicos. Desde então, a literatura tem sido frequentemente revisada (WANG, 2000; COUSSY, 2004; CRETON e CICCOTTI, 2016).

Tanto a teoria linear da poroelasticidade quanto a teoria não linear dos géis poliméricos têm sido propostas para modelar a resposta transiente de hidrogéis sujeitos a diversas condições químicas e mecânicas. (TANAKA *et al.*, 1973) considerou o gel como uma mistura de sólido e líquido com interação através de um coeficiente de fricção e propôs uma equação linear para a difusão. Outra abordagem linear foi proposta por (SCHERER, 1989), na qual um gel é modelado como um meio contínuo, com concentração de solvente e pressão no poro.

A teoria linear da poroelasticidade também tem sido utilizada em combinação com medidas experimentais para caracterização do comportamento mecânico e das propriedades de transporte de géis poliméricos (HUI *et al.*, 2006; GALLI e OYEN, 2009; HU *et al.*, 2010; YOON *et al.*, 2010; CHAN *et al.*, 2012; KALCIOGLU *et al.*, 2012; VAUGHAN *et al.*, 2013). Para exemplificar, (VAUGHAN *et al.*, 2013) propõe um modelo poroelástico linear para descrever o transporte de nutrientes em uma célula. A célula foi considerada como um hidrogel altamente poroso e estava sujeita a um carregamento cíclico. Foi constatado que a deformação mecânica é capaz de induzir um gradiente de pressão, o que afeta o transporte de solvente. O resultado desse trabalho foi validado com resultados experimentais.

Várias abordagens que utilizam a teoria não linear têm sido propostas para modelar o acoplamento de grandes deformações ao transporte de massa nos géis (DOLBOW *et al.*, 2004; HONG *et al.*, 2008; BIRGERSSON *et al.*, 2008; DOI, 2009; CHESTER e ANAND, 2010; DUDA *et al.*, 2010; WANG e HONG, 2012a). No âmbito de grandes deformações, (HONG *et al.*, 2008) propôs uma formulação teórica acoplando transporte de massa e deformação da rede polimérica que se tornou muito popular e foi a base de muitos trabalhos. Logo após, (DUDA *et al.*, 2010) propõe uma nova formulação para esse problema com uma abordagem mais genérica, não limitando sua aplicabilidade às condições de contorno pré-determinadas, como em (HONG *et al.*, 2008). (DUDA *et al.*, 2010) usa o princípio das potências virtuais para obter um balanço para a força mecânica e para a força química, que é usado para deduzir o balanço de transporte da espécie química. As equações de governo foram obtidas combinando os balanços básicos com relações constitutivas termodinamicamente consistentes. Para obter a teoria constitutiva, primeiramente adotou-se a decomposição multiplicativa do gradiente de deformação, conforme (FLORY, 1944) e em seguida foi feito o uso do procedimento de (COLEMAN e NOLL, 1963) para restringir as equações constitutivas. A especialização da teoria é então apresentada no contexto de intumescimento de polímeros.

(BOUKLAS *et al.*, 2015a) contribuiu para simulação numérica fazendo uma

análise de estabilidade numérica, na qual faz simulações para comparar os resultados obtidos ao usar elementos com funções de forma de mesma ordem para pressão e deformação com resultados obtidos ao usar ordens distintas. Para tratar de trincas, (HUI *et al.*, 2013) propõe um modelo poroelástico linear para analisar os efeitos de difusão do solvente na ponta de uma trinca estacionária de um hidrogel sujeito ao modo I de carregamento. Para determinar os campos de tensão e pressão, (HUI *et al.*, 2013) assume que o fluxo de fluido esteja confinado em uma região muito pequena próxima à ponta da trinca, que é uma condição conhecida como *small scale yielding* (SSY). (HUI *et al.*, 2013) propõe uma solução analítica aproximada para a pressão e para o campo de deslocamento, ambos na ponta da trinca. Seus resultados foram validados com resultados obtidos por elementos finitos. Embora o artigo traga outras discussões, o resultado analítico pode ser considerado a maior contribuição desta publicação.

Para avaliar trincas sujeitas a grandes deformações, (BOUKLAS *et al.*, 2015b) propõe um método para cálculo da taxa de alívio de energia transiente em hidrogéis incompressíveis de tal forma a incorporar os efeitos da difusão do solvente. O cálculo foi baseado na teoria de grandes deformações utilizando a formulação proposta por (HONG *et al.*, 2008) e simulações numéricas foram realizadas para validar seu cálculo. Essas análises também foram utilizadas para comparar os resultados obtidos pela mecânica da fratura linear elástica com seus resultados.

Uma abordagem distinta para o cálculo da força motriz para propagação da trinca é apresentada em (GURTIN e PODIO-GUIDUGLI, 1996; GURTIN, 2008). Nele, a teoria é baseada no conceito das forças configuracionais, forças essas que estão relacionadas à coerência intrínseca da estrutura material do corpo, realizam trabalho acrescentando/removendo material, bem como na evolução de defeitos estruturais. Esse balanço de forças adicional faz-se necessário para descrever fenômenos associados ao material e as forças configuracionais que surgem na frente da trinca podem ser diretamente relacionadas a uma estimativa da integral J. Ambos trabalhos apresentam uma formulação para a integral J, entretanto não levam em conta o efeito da dissipação do solvente, que é indispensável para hidrogéis.

Ante a tantas maneiras de formular um problema em um hidrogel, um estudo conduzido por (BOUKLAS e HUANG, 2012) se destaca ao comparar a teoria linear da poroelasticidade com a teoria não linear dos géis poliméricos. Após uma detalhada discussão, concluiu-se que, sob um regime de pequenas perturbações, ambas teorias são consistentes, o que abriu precedente para que a teoria linear da poroelasticidade continuasse sendo amplamente utilizada. Sob essa justificativa, (BACCA e MCMEEKING, 2017) propõem um modelo constitutivo viscoelástico para hidrogéis para abranger deformação desviatória quando a viscosidade do solvente contribui para tensão desviatória do sistema.

(NOSELLI *et al.*, 2016) avalia a resistência à fratura em um gel polimérico pré-trincado sujeito ao modo I de carregamento. Uma expressão para a integral J é obtida a partir do balanço energético, que também é consistente com a expressão apresentada por (BOUKLAS *et al.*, 2015b). (NOSELLI *et al.*, 2016) conduz uma análise assintótica das equações que envolvem a pressão e demonstra que os resultados obtidos por (HUI *et al.*, 2013) são válidos para o caso estacionário bem como para uma trinca se propagando à velocidade constante, o que até então era desconhecido. (NOSELLI *et al.*, 2016) também conclui que a resistência à fratura do sistema é independente da velocidade da ponta da trinca, sendo uma função que somente depende do coeficiente de Poisson.

É possível observar que muitos estudos têm sido realizados na área de géis poliméricos, cada um seguindo uma derivação distinta, seja ela energética ou configuracional, as soluções convergem para resultados equivalentes. Contudo, fica evidente que o estudo de hidrogéis sob o regime de pequenas deformações ainda não foi esgotado e vários aspectos ainda não foram solucionados.

Capítulo 2

Formulação dos Géis Poliméricos na Mecânica do Contínuo

A seção 2.1 tem por objetivo introduzir a notação adotada, explicitar as relações cinemáticas, derivar os balanços de massa, de momento linear e angular, de energia e por fim, estabelecer a desigualdade de entropia. A seção 2.2 apresenta a teoria constitutiva geral e uma especialização da teoria para o caso de géis poliméricos. Primeiro é apresentada a decomposição do gradiente de deformação e em seguida é realizado o procedimento de Coleman-Noll para restringir as equações constitutivas e é apresentada uma especialização da teoria constitutiva, impondo-se algumas hipóteses e restrições. Logo após, é estabelecida a equação de energia livre, de onde as equações específicas são derivadas. Por fim, é apresentada a linearização das equações na seção 2.3, onde a teoria linear é relacionada à teoria não linear.

2.1 Equações de Equilíbrio

A teoria clássica da termodinâmica é composta por cinco postulados universais que expressam o balanço de massa, o balanço de momento linear, o balanço de momento angular, o balanço de energia e a desigualdade de entropia em um corpo sob determinado carregamento ou aquecimento. Essas leis de balanço se aplicam a todos os corpos, sejam eles compostos por fluidos ou sólidos, e são postuladas como integrais globais, de onde um conjunto de equações diferenciais parciais locais que governam o movimento do corpo são derivadas (VIGNES e PAPADOPOULOS, 2010).

2.1.1 Configuração do Contínuo

Considere o corpo B em suas possíveis configurações: material (\mathcal{B}) e espacial (\mathcal{B}_t). As regiões \mathcal{P} e \mathcal{P}_t são regiões arbitrárias e pertencem a \mathcal{B} e \mathcal{B}_t , respectivamente. A região \mathcal{P} possui contorno $\partial\mathcal{P}$ enquanto a região \mathcal{P}_t possui contorno $\partial\mathcal{P}_t$.

Seja o ponto material X pertencente ao corpo \mathcal{B} do espaço euclidiano representado pela figura 2.1, tem-se que \mathbf{X} e \mathbf{x} são vetores de posição de X , referentes à configuração material e espacial, respectivamente. O mapeamento $\mathbf{x} = \chi(\mathbf{X}, t)$ é uma função bijetora em \mathbf{X} para dado t fixo e portanto inversível, ou seja $\mathbf{X} = \chi^{-1}(\mathbf{x}, t)$.

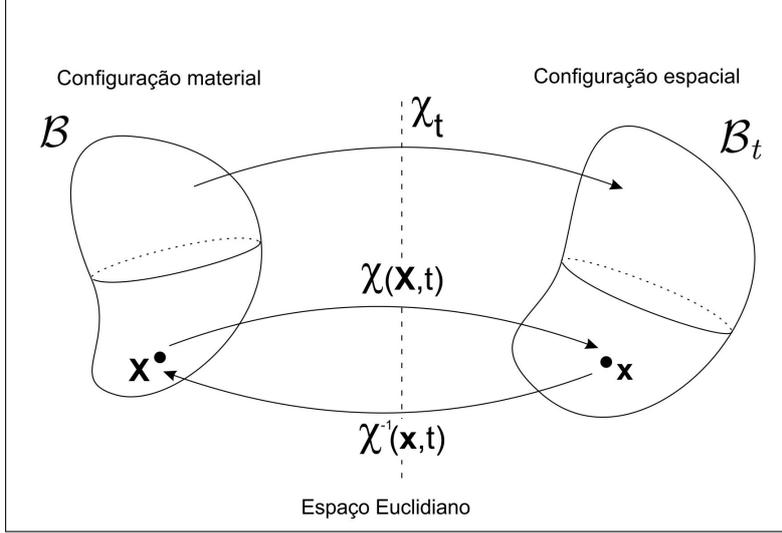


Figura 2.1: Corpo \mathcal{B} em sua configuração material (\mathcal{B}) e espacial (\mathcal{B}_t).

O gradiente de deformação é dado por $\mathbf{F} = \nabla\chi$. O Jacobiano volumétrico do mapeamento χ_t é sempre positivo e é dado por $J(\mathbf{X}, t) = \det\nabla\chi_t(\mathbf{X})$ (GURTIN *et al.*, 2010). O campo de velocidades é $\mathbf{v} = \dot{\chi}$, onde $\dot{\chi}$ é a derivada material de χ .

O deslocamento \mathbf{u} do ponto material \mathbf{X} no tempo t é definido como $\mathbf{u}(\mathbf{X}, t) = \chi(\mathbf{X}, t) - \mathbf{X}$ e é assumido que o movimento seja suave. Para o caso de pequenas deformações, o gradiente do vetor de deslocamento está relacionado ao gradiente de deformação \mathbf{F} através da identidade $\mathbf{F} = \mathbf{I} + \nabla\mathbf{u}$, sendo \mathbf{I} o tensor identidade.

2.1.2 Balanço de Massa

Massa é uma medida da quantidade de material contido em uma porção arbitrária do corpo, sendo um escalar não negativo. No caso do hidrogel, há somente uma espécie química, e a variação de massa no hidrogel está associada à difusão dessa espécie química, chamada de solvente, dentro da rede polimérica.

A massa contida em uma região material arbitrária $\mathcal{P}_t \subset \mathcal{B}_t$ da configuração espacial é definida por:

$$m(P_t) = \int_{P_t} c dv \quad (2.1)$$

Sendo $c = c(\mathbf{x}, t)$ a densidade de massa do solvente na configuração espacial. De forma análoga, a massa contida em uma região material arbitrária $\mathcal{P} \subset \mathcal{B}$ da

configuração de referência pode ser definida em termos da densidade de massa na configuração de referência c_R :

$$m(P) = \int_P c_R dV \quad (2.2)$$

O balanço de massa será obtido quando, para qualquer movimento, a igualdade 2.3 for válida para qualquer região \mathcal{P} .

$$\int_{P_t} c dv = \int_P c_R dV \quad (2.3)$$

Fazendo uso da relação de volume $dv = JdV$, onde dV é o elemento diferencial de volume na configuração de referência, e do teorema da localização, chega-se a:

$$c = \frac{c_R}{J} \quad (2.4)$$

Para materiais incompressíveis que estejam somente sujeitos a movimentos isocóricos, $J = 1$. Portanto, a equação equação acima dá origem a:

$$c = c_R \quad (2.5)$$

Para caracterizar o transporte de massa, deve-se ainda levar em consideração no balanço de massa as contribuições da variação de massa por unidade de volume (h), conhecida como termo fonte, e o fluxo de massa (\mathbf{h}_m) no contorno do corpo \mathcal{P} por unidade de área. O fluxo de massa informa a taxa na qual o fluido é transportado para o corpo \mathcal{B} por difusão pelo contorno $\partial\mathcal{P}$. A equação 2.3 é então reescrita como:

$$\frac{d}{dt} \int_{\mathcal{P}} c dV = \int_{\mathcal{P}} h dV + \int_{\partial\mathcal{P}} \mathbf{h}_m \cdot \mathbf{n} dA \quad (2.6)$$

Fazendo o uso do teorema da divergência e aplicando os teoremas do transporte de Reynolds e da localização, obtém-se o balanço de massa local e sua respectiva condição de contorno:

$$\begin{aligned} \dot{c} &= \text{Div} \mathbf{h} + h & \text{em } \mathcal{P} \\ h_{\partial\mathcal{P}} &= \mathbf{h} \cdot \mathbf{n} & \text{em } \partial\mathcal{P} \end{aligned} \quad (2.7)$$

Para referências futuras, o será adotada a identidade $\mathbf{h} = -\mathbf{j}$.

2.1.3 Balanço da Quantidade de Movimento Linear

O princípio da quantidade de movimento linear estabelece que a soma das forças de corpo e das forças de contato que atuam em uma região P do corpo \mathcal{B} é igual

a taxa de variação temporal de movimento linear (GURTIN *et al.*, 2010), que pode ser expresso pela equação:

$$\int_P \mathbf{b}dV + \int_{\partial P} \mathbf{S}ndA = \frac{d}{dt} \int_P \rho \mathbf{v}dV \quad (2.8)$$

Onde \mathbf{S} é primeiro tensor de tensões de Piola, \mathbf{b} representa as forças de corpo por unidade de volume, ρ é a densidade e \mathbf{v} é a velocidade da massa que entra no corpo. Localizando o balanço da quantidade de movimento linear, obtém-se a equação:

$$\begin{aligned} \text{Div} \mathbf{S} + \mathbf{b} &= \rho \dot{\mathbf{v}} \quad \text{em } \mathcal{P} \\ \mathbf{S}n &= \mathbf{s}_{\partial P} \quad \text{em } \partial \mathcal{P} \end{aligned} \quad (2.9)$$

2.1.4 Balanço da Quantidade de Movimento Angular

De acordo com o princípio da quantidade de movimento angular, a taxa de variação temporal de movimento angular dado um conjunto de partículas é igual ao vetor soma dos momentos das forças externas que atuam nessas partículas (REDDY, 2013).

$$\int_P \mathbf{r} \times \mathbf{b}dV + \int_{\partial P} \mathbf{r} \times \mathbf{S}ndA = \frac{d}{dt} \int_P \mathbf{r} \times \rho \mathbf{v}dV \quad (2.10)$$

Fazendo uso do teorema de transporte de Reynolds, da equação de balanço de massa local e balanço de momento linear, a equação 2.10 pode ser simplificada para:

$$\int_P \mathbf{r} \times \text{Div} \mathbf{S}dV = \int_{\partial P} \mathbf{r} \times \mathbf{S}ndA \quad (2.11)$$

A equação 2.11, por sua vez, provê a forma local da equação do momento angular:

$$\mathbf{S} = \mathbf{S}^T \quad (2.12)$$

2.1.5 Balanço de Energia

Segundo (GURTIN *et al.*, 2010), a primeira lei da termodinâmica representa um balanço detalhado que descreve a interação entre a energia interna de ∂P , a energia cinética de ∂P , a taxa pela qual a potência é expandida em ∂P e a troca de calor com ∂P .

O balanço de energia não leva em conta movimentos na escala molecular, e portanto não contabiliza a energia inteira de um corpo. Para compensar essa perda de resolução na escala molecular, os conceitos de termo fonte e energia interna são introduzidos (VIGNES e PAPADOPOULOS, 2010).

O balanço de energia genérico é expresso da seguinte forma:

$$\frac{d}{dt}[K(\mathcal{P}) + U(\mathcal{P})] = P(\mathcal{P}) + H(\mathcal{P}) + K_n(\mathcal{P}) + U_n(\mathcal{P}) \quad (2.13)$$

Onde:

- i. K é a energia cinética da região \mathcal{P} do corpo \mathcal{B} , representada pela equação 2.14:

$$K = \frac{1}{2} \int_{\mathcal{P}} \rho \mathbf{v} \cdot \mathbf{v} dV \quad (2.14)$$

- ii. U é a energia interna da região \mathcal{P} , dada pela equação 2.15, na qual ε representa a energia por unidade de massa.

$$U = \int_{\mathcal{P}} \rho \varepsilon dV \quad (2.15)$$

- iii. P é a potência mecânica das forças atuantes na região \mathcal{P} , obtido pela expressão 2.16:

$$\begin{aligned} P &= \int_{\partial\mathcal{P}} \mathbf{S} \mathbf{n} \cdot \mathbf{v} dA + \int_{\mathcal{P}} \mathbf{b} \cdot \mathbf{v} dV \\ &= \int_{\mathcal{P}} \mathbf{S} \cdot \dot{\mathbf{F}} dV + \dot{K} \end{aligned} \quad (2.16)$$

- iv. H é o termo fonte ou a taxa na qual a energia é fornecida à região \mathcal{P} , representado pela equação 2.17:

$$H = \int_{\partial\mathcal{P}} \mu \mathbf{j} \cdot \mathbf{n} dA + \int_{\mathcal{P}} \mu h dV \quad (2.17)$$

Sendo μ o potencial químico.

- v. K_n e U_n estão relacionados ao acréscimo/decrécimo de massa, sendo o primeiro a energia cinética em \mathcal{P} e o segundo U_n , a taxa na qual a energia interna varia.

Expandindo a equação 2.13 e em seguida aplicando o teorema da localização juntamente com a identidade 2.16, obtém-se o balanço de energia local, dado pela expressão 2.18:

$$\rho \dot{\varepsilon} = \mathbf{S} \cdot \dot{\mathbf{F}} + \mu \text{Div} \mathbf{j} + \mu h \quad (2.18)$$

2.1.6 Desigualdade de Entropia

Segundo (GURTIN *et al.*, 2010), calor representa uma transferência de energia adicional devido à flutuação de átomos e/ou moléculas, enquanto entropia é uma medida de desordem no sistema induzida por essas flutuações. Quanto maior o grau de desordem, maior a entropia. A desigualdade de entropia impõe que, se a entropia ocorrer, então o processo é irreversível, ou seja, ele não pode voltar ao sistema original sem adicionar trabalho ao sistema (CHAVES, 2013).

A desigualdade da energia livre estabelece que a variação de energia livre de Helmholtz (Ψ) de qualquer parte \mathcal{P} do corpo \mathcal{B} tem que ser menor do que a soma das potências mecânica (P_m) e química (P_d).

$$\frac{d}{dt} \int_{\mathcal{P}} \Psi dV \leq P_m + P_d \quad (2.19)$$

Assim sendo, a desigualdade da energia livre pode ser reescrita na forma da equação 2.20:

$$\overline{\int_{\mathcal{P}} \rho \dot{\Psi} dV} \leq \int_{\partial \mathcal{P}} \mu \mathbf{j} \cdot \mathbf{n} dA + \int_{\mathcal{P}} \mu h dV + \int_{\partial \mathcal{P}} \mathbf{S} \mathbf{n} \cdot \mathbf{v} dA + \int_{\mathcal{P}} \mathbf{b} \cdot \mathbf{v} dV \quad (2.20)$$

Combinando a desigualdade de energia livre 2.20 com o balanço de energia 2.13, e fazendo o uso do teorema do transporte de Reynolds, do teorema do divergente e do balanço de massa, chega-se à desigualdade de Clausius–Duhem 2.21, que é uma equação que fornece informações preciosas sobre o pareamento (ou relacionamento) de quantidades do sistema, bem como determina se uma relação constitutiva é termodinamicamente aceitável.

$$\dot{\Psi} - \mu \dot{c} - \mathbf{S} \cdot \dot{\mathbf{F}} + \mathbf{j} \cdot \nabla \mu \leq 0 \quad (2.21)$$

2.2 Teoria Constitutiva

De acordo com (TRUESDELL e NOLL, 1965), as leis de balanço por si só não são suficientes para determinar a deformação ou o movimento de um corpo sujeito a determinado carregamento. Antes que um problema possa ser formulado, é geralmente necessário especificar o material do qual o corpo é composto. Na mecânica do contínuo, tais especificações são feitas pelas equações constitutivas através de hipóteses constitutivas. São elas que ligam os campos cinemático, mecânico e térmico e descrevem o comportamento de um corpo, fornecendo as relações remanescentes necessárias para matematicamente fechar o sistema (VIGNES e PAPADOPOULOS, 2010).

2.2.1 Decomposição Multiplicativa

Considere que as mudanças de forma às quais o corpo \mathcal{B} está submetido sejam o resultado de dois processos de deformação distintos: um processo mecânico devido a tensão e um processo químico devido ao transporte da espécie química. Tal como em (DUDA *et al.*, 2010), será adotada a decomposição multiplicativa definida pela equação 2.22 e representada pela figura 2.2:

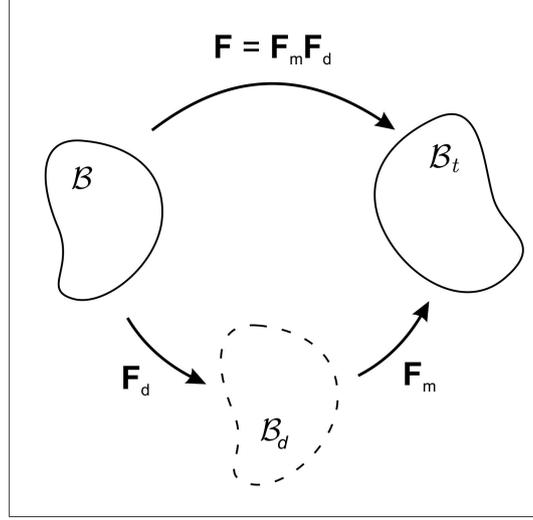


Figura 2.2: Decomposição multiplicativa do gradiente de deformação.

$$\mathbf{F} = \mathbf{F}_m \mathbf{F}_d \quad (2.22)$$

Onde o gradiente de deformação da parte química \mathbf{F}_d é o mapeamento da configuração material até a configuração intermediária \mathcal{B}_d . A configuração \mathcal{B}_d é supostamente livre de tensões. A componente \mathbf{F}_m é a componente elástica do gradiente de deformação, sendo um mapeamento da configuração intermediária para a configuração espacial.

Será adotada que a deformação mecânica do hidrogel é isocórica, o que implica na relação:

$$\det \mathbf{F}_m = 1 \quad (2.23)$$

2.2.2 Procedimento de Coleman-Noll

A desigualdade de energia livre (equação 2.21) definida anteriormente sugere possíveis escolhas para a dependência da energia livre Ψ , onde uma das possibilidades seria adotar que $\Psi = \hat{\Psi}(\mathbf{F}, c, \nabla\mu)$.

Para restringir as equações constitutivas, faz-se uso do procedimento de Coleman-Noll (COLEMAN e NOLL, 1963), no qual o trabalho das forças externas, virtuais ou não, acrescidas dos termos fonte, podem ser atribuídos arbitrariamente para garantir o balanço termodinâmico em todos os processos. Com isso, esse procedimento torna explícito os campos externos necessários para suportar os processos virtuais (ou não) utilizados.

De acordo com (DUDA *et al.*, 2010), o procedimento de Coleman-Noll leva às seguintes conclusões:

1. A equação constitutiva $\hat{\Psi}$ independe de $\nabla\mu$:

$$\hat{\Psi}(\mathbf{F}, c, \nabla\mu) = \hat{\Psi}(\mathbf{F}, c) \quad (2.24)$$

2. As equações de equilíbrio são obtidas como:

$$\hat{\mathbf{S}}(\mathbf{F}, c, \nabla\mu) = \frac{\partial \hat{\Psi}(\mathbf{F}, c)}{\partial \mathbf{F}} - q\mathbf{F}^* \quad (2.25)$$

Onde $\mathbf{F}^* = (\det \mathbf{F})\mathbf{F}^{-T}$.

$$\hat{\mu}(\mathbf{F}, c, \nabla\mu) = \frac{\partial \hat{\Psi}(\mathbf{F}, c)}{\partial c} + vq \quad (2.26)$$

3. A desigualdade de dissipação interna deve ser válida para quaisquer escolhas de $(\mathbf{F}, c, \nabla\mu)$:

$$\hat{\mathbf{h}}(\mathbf{F}, c, \nabla\mu) \cdot \nabla\mu \leq 0 \quad (2.27)$$

Onde q é um processo constitutivo arbitrário, no sentido de ser constitutivamente indeterminado. Ele é um multiplicador de Lagrange que independe das propriedades do material e é necessário para manter a restrição de incompressibilidade imposta pela (2.30). Segundo (GURTIN *et al.*, 2010), por conta dessa suposição sobre q , o balanço de energia de forma alguma restringe a classe de equações constitutivas em questão. Porém, a menos que essas equações estejam devidamente restringidas, nem todos os processos constitutivos serão compatíveis com a segunda lei da termodinâmica ou desigualdade da energia livre. Assim, está sendo adotada a hipótese básica de que todos os processos constitutivos são consistentes com o desequilíbrio de energia livre.

Como consequência do procedimento de Coleman-Noll, o tensor de tensões de Piola, o potencial químico e o fluxo podem ser escritos como:

$$\begin{cases} \mathbf{S} = \frac{\partial \hat{\Psi}(\mathbf{F}, c)}{\partial \mathbf{F}} - q\mathbf{F}^* \\ \mu = \frac{\partial \hat{\Psi}(\mathbf{F}, c)}{\partial c} + \nu q \\ \mathbf{j} = -\hat{\mathbf{M}}(\mathbf{F}, c, \nabla \mu) \nabla \mu \end{cases} \quad (2.28)$$

Onde \mathbf{M} é o tensor mobilidade, sendo ele um tensor positivo semidefinido.

As equações de governo são obtidas combinando as leis de balanço 2.7 e 2.9 com as leis constitutivas 2.22, 2.23 e 2.28

$$\begin{cases} \text{Div}\left(\frac{\partial \hat{\Psi}(\mathbf{F}, c)}{\partial \mathbf{F}} - q\mathbf{F}^*\right) + \mathbf{b} = \rho \dot{\mathbf{v}} \\ \dot{c} = \text{Div}(\hat{\mathbf{M}}(\mathbf{F}, c, \nabla \mu) \nabla \mu) + h \end{cases} \quad (2.29)$$

As condições de contorno das equações de governo são tratadas de forma padrão. Para a equação mecânica, pode-se prescrever o deslocamento \mathbf{u} ou então o vetor $\mathbf{S}\mathbf{n}$, enquanto para a equação de difusão, pode-se prescrever o fluxo $\mathbf{j} \cdot \mathbf{n}$ ou o potencial químico.

2.2.3 Especialização Constitutiva para Hidrogéis

Até o momento, a teoria apresentada é genérica e não é capaz de representar por si só as características constitutivas de um hidrogel. Daqui por diante, será apresentada uma teoria especial para descrever um corpo \mathcal{B} , constituído pela cadeia polimérica, que é a parte sólida, capaz de absorver moléculas de solvente.

Segundo (GURTIN *et al.*, 2010), o fenômeno de difusão no hidrogel é considerado longo quando comparado, por exemplo, à propagação de ondas, e portanto os efeitos inerciais da equação (2.9) serão desprezados.

Outra hipótese importante que já fora adotada por (FLORY, 1953), (HONG *et al.*, 2008) e (DUDA *et al.*, 2010), é que tanto o solvente quanto a rede polimérica são incompressíveis, o que é representado pela relação:

$$\det \mathbf{F} = 1 + \nu c \quad (2.30)$$

Onde ν é o volume molecular do solvente. A equação 2.30 é conhecida como restrição de incompressibilidade e diz que o volume do corpo só pode ser alterado devido à variação da quantidade de solvente.

Para resolver o sistema 2.29 e descrever o comportamento do gel polimérico, faz-se necessário definir uma função para a energia livre Ψ . Essa função deve levar em conta três contribuições (DUDA *et al.*, 2010): a energia do solvente (μc), a energia elástica ($\hat{\Psi}_e$) devido à deformação da rede polimérica e a energia da mistura ($\hat{\Psi}_m$)

$$\hat{\Psi}(\mathbf{F}, c) = \mu_0 c + \hat{\Psi}_e(\mathbf{F}) + \hat{\Psi}_m(c) \quad (2.31)$$

Sendo μ_0 o potencial químico de referência. A energia livre elástica e a energia da mistura são dadas pelas equações (DUDA *et al.*, 2010):

$$\hat{\Psi}_e(\mathbf{F}) = \frac{1}{2} c_s k_B T (|\mathbf{F}|^2 - 3) \quad (2.32)$$

$$\hat{\Psi}_m(c) = k_B T c (\ln(1 - \phi) + \chi \phi) \quad (2.33)$$

Onde c_s é o número de cadeias poliméricas por unidade de volume no estado seco, k_B é a constante de Boltzmann, T é a temperatura absoluta, χ é o parâmetro de Flory–Huggins de interação do solvente e a rede polimérica e ϕ é a fração volumétrica do polímero, dada pela equação:

$$\phi = \frac{1}{1 + v c} \quad (2.34)$$

As equações de energia livre adotadas possuem uma forma simples para descrever o comportamento aproximado de um gel polimérico. Para descrever o comportamento preciso de um gel específico, seria necessário adicionar termos e parâmetros à essas equações da energia livre para que se enquadrem de forma mais acurada possível nos dados experimentais (HONG *et al.*, 2008), porém isso está fora do escopo desse trabalho.

Como consequência do princípio da invariância do observador, do procedimento de Coleman-Noll e das restrições que foram impostas, chega-se ao equacionamento que governa o problema. O tensor de tensões de Piola \mathbf{S} e o potencial químico do solvente μ são dados por:

$$\mathbf{S} = c_s k_B T \mathbf{F} - q \phi \mathbf{F}^* \quad (2.35)$$

$$\mu = \mu^0 + k_B T (\ln(1 - \phi) + \phi + \chi \phi^2) + v q \phi \quad (2.36)$$

A equação 2.35 pode ser reescrita em termos do tensor de tensões de Cauchy (\mathbf{T}). Para isso, basta fazer uso da relação $\mathbf{S} = \mathbf{T} \mathbf{F}^*$ para obter:

$$\mathbf{T} = (c_s k_B T \phi \mathbf{F} \mathbf{F}^T - \pi \mathbf{I}) - p \mathbf{I} \quad (2.37)$$

Onde

$$p = \frac{\mu - \mu_0}{v} \quad (2.38)$$

$$\pi = -\frac{k_B T}{v} (\ln(1 - \phi) + \phi + \chi\phi^2) \quad (2.39)$$

Em um corpo em equilíbrio com o meio externo, o potencial químico é constante e igual ao potencial químico do ambiente (μ_a), o que pode ser expresso através da igualdade:

$$\mu_a = \mu_0 + p_a v \quad (2.40)$$

Nesse caso, é possível observar que p é igual a pressão do ambiente p_a e por isso pode-se interpretar p como sendo a pressão do fluido.

Analisando o tensor de Cauchy (equação 2.37), pode-se observar que ele é composto pela soma da tensão na rede, representada por $c_s k_B T \phi \mathbf{F} \mathbf{F}^T - \pi \mathbf{I}$ e pela tensão do fluido. Ademais, a tensão na rede pode ser decomposta em duas contribuições, sendo uma elástica e outra devido à mistura.

A força termodinâmica que tende a misturar solvente e soluto pode ser medida pela pressão osmótica (DOI, 2013). Em um hidrogel, tem-se que o fluido pode livremente entrar ou sair do gel, porém tal comportamento não é permitido aos polímeros pois estes estão ligados de forma cruzada na rede polimérica. Essa situação é análoga a uma membrana permeável ao solvente, mas não ao soluto: a membrana separa o solvente puro do soluto puro, permitindo que o solvente se difunda por ela até que a pressão da solução aumente e a difusão cesse. Essa pressão da solução é conhecida como pressão osmótica e ela é tida como a força motriz para a mudança de volume no hidrogel.

É muito interessante relacionar a pressão p com a pressão osmótica. Para tanto, basta aplicar a relação da tensão hidrostática (σ_h) dada por $\sigma_h = -tr \mathbf{T} / 3$ no tensor de Cauchy, substituir o resultado na equação 2.36 e por fim, fazer uso da definição de pressão osmótica Π definida por (FLORY, 1953) e expressa por $v\Pi = \hat{\mu}(\sigma_h, \mathbf{F}, 0) - \hat{\mu}(\sigma_h, \mathbf{F}, \phi)$. Assim, é possível expressar a pressão osmótica como:

$$\Pi = \pi - \frac{1}{3} c_s k_B T \phi |\mathbf{F}|^2 \quad (2.41)$$

Onde o primeiro e o segundo termo do lado direito representam, respectivamente, a contribuição da mistura e contribuição elástica na pressão osmótica.

Tal como (DUDA *et al.*, 2010), será adotada a seguinte hipótese constitutiva para o tensor mobilidade:

$$\hat{\mathbf{M}}(\mathbf{F}, c, \nabla \mu) = \hat{m}(c) (\mathbf{F}^{-1} \mathbf{F}^*)^T \quad (2.42)$$

Onde \hat{m} uma função de valor positivo para $c \neq 0$. Nesse caso, o fluxo \mathbf{j} , por ser uma função do tensor mobilidade $\hat{\mathbf{M}}$ e do potencial químico μ , pode ser escrito

como:

$$\mathbf{j} = -\hat{m}(\mathbf{F}^{-1}\mathbf{F}^*)^T \nabla \mu \quad (2.43)$$

Adotando que as forças de corpo e o termo fonte sejam nulos, ou seja, $\mathbf{b} = 0$ e $h = 0$, e levando em consideração todas as hipóteses já declaradas, as equações de governo em 2.29 se reduzem a:

$$\begin{aligned} \nabla(q\phi) &= c_s k_B T \phi \mathbf{F}^T \text{Div} \mathbf{F} \\ \dot{\phi} &= v \phi^2 \text{Div} \mathbf{j} \end{aligned} \quad (2.44)$$

2.3 Linearização

A teoria da poroelasticidade linear foi originalmente desenvolvida por (BIOT, 1941) com base no acoplamento das equações de equilíbrio e de fluxo para um meio poroso saturado. Essa teoria foi estendida a géis e recentemente vem sendo amplamente utilizada em conjunto com dados experimentais para caracterizar as propriedades mecânicas e de transportes em géis poliméricos (BOUKLAS e HUANG, 2012). Nikolaos Bouklas e Rui Huang conduziram um estudo publicado em (BOUKLAS e HUANG, 2012) cujo objetivo era comparação entre a teoria não linear para géis poliméricos e a teoria linear clássica de poroelasticidade. Nesse trabalho, concluíram que ambas teorias são consistentes no regime linear para pequenas perturbações em um gel intumescido de forma isotrópica. Contudo, sabe-se essa teoria limita-se à pequenas deformações de géis em torno da configuração de referência e com deformação isotrópica.

Na elasticidade linear, assume-se que as mudanças geométricas sejam tão pequenas que os quadrados do gradiente de deslocamento podem ser desprezados, ou seja, $\nabla|\mathbf{u}|^2 \approx 0$, e não há distinção entre a configuração deformada e a não deformada, bem como entre o tensor tensão de Piola-Kirchhoff (\mathbf{S}) e o tensor de tensões de Cauchy (\mathbf{T}), e também não há diferenças entre as coordenadas de espaciais de (\mathbf{x}) e materiais (\mathbf{X}).

Suponha que o hidrogel sofra uma deformação muito pequena em torno da configuração de referência. Sejam as equações para o tensor de deformação de Green-St. Venant (\mathbf{E}) e o gradiente de deformação (\mathbf{F}) dadas pelas expressões:

$$\mathbf{E} = \frac{1}{2}[\mathbf{F}^T \mathbf{F} - \mathbf{I}] \quad (2.45)$$

$$\mathbf{F} = \mathbf{I} + \nabla \mathbf{u} \quad (2.46)$$

É possível relacionar a equação (2.46) com a equação (2.45) e assim obter o

tensor infinitesimal de deformação conforme equação abaixo:

$$\mathbf{E} = \frac{1}{2}(\nabla\mathbf{u} + (\nabla\mathbf{u})^T) \quad (2.47)$$

Para um corpo isotrópico, cuja difusão seja dada pela lei de Darcy, chega-se ao equacionamento de pequenas deformações:

$$\begin{cases} \text{Div } \mathbf{T} = 0, & \mathbf{T} = 2G\mathbf{E} + \lambda \text{tr } \mathbf{E} - p\mathbf{I} \\ \text{Div } \dot{\mathbf{u}} = -v\text{Div } \mathbf{j}, & \mathbf{j} = \kappa\nabla p \\ \det \mathbf{F} = 1 + \text{tr}(\nabla\mathbf{u}) = 1 + vc \end{cases} \quad (2.48)$$

Nesse sistema, a equação (2.48).a representa o equacionamento mecânico, a equação (2.48).b representa o equacionamento do fenômeno de permeação, sendo κ é o coeficiente de difusão. A equação (2.48).c é a equação de restrição, de onde ainda é possível obter as relações $\text{tr}(\nabla\mathbf{u}) = \text{div } \mathbf{u} = \text{tr } \mathbf{E} = vc$.

Através do processo de linearização é possível relacionar a teoria da poroelasticidade com os parâmetros do gel polimérico. Para isso, a decomposição multiplicativa do gradiente de deformação e a configuração do hidrogel precisam estar muito bem definidos, tal como na figura 2.3, que mostra que o gel parte de uma configuração inicial seca livre de tensões para uma configuração intermediária através de um intumescimento livre (*free swelling*), para então ser submetido a um carregamento e atingir sua configuração final.

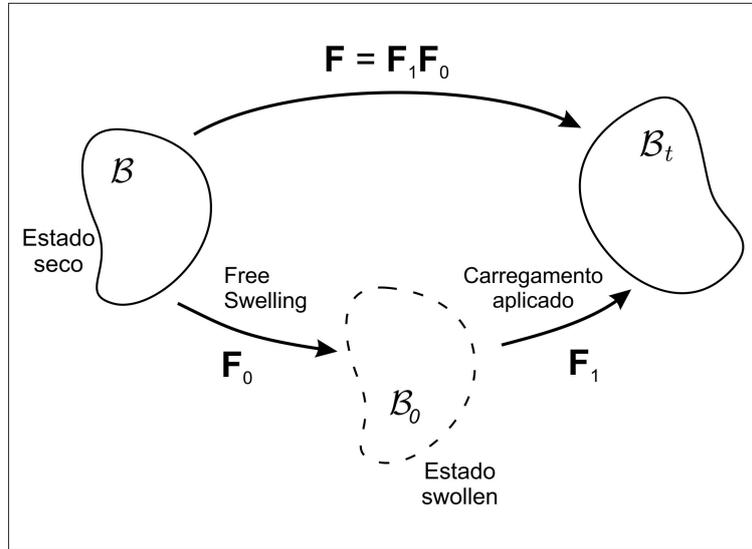


Figura 2.3: Corpo \mathcal{B} em suas configurações inicial (\mathcal{B}), intermediária (\mathcal{B}_0) e final (\mathcal{B}_t).

Dado o gradiente de deformação $\mathbf{F}_0 = \lambda_0 \mathbf{I}$, tem-se que $\det \mathbf{F} = \lambda_0^3 (\mathbf{I} + \nabla\mathbf{u})$. Utilizando essas relações em conjunto com a equação (2.37), obtém-se uma equação

para determinar o valor com a taxa de intumescimento (λ_0):

$$\frac{c_s k_B T}{\lambda_0} + \frac{k_B T}{v} \left(\ln \left(\frac{\lambda_0^3 - 1}{\lambda_0^3} \right) + \frac{1}{\lambda_0^3} + \frac{\chi}{\lambda_0^6} \right) = 0 \quad (2.49)$$

Outras duas relações importantes são obtidas para o módulo de cisalhamento e o parâmetro de Lamé, ambos presentes na equação (2.37):

$$G = \frac{c_s k_B T}{\lambda_0} = \frac{G_d}{\lambda_0} \quad (2.50)$$

$$\lambda = -\frac{c_s k_B T}{\lambda_0} + \frac{k_B T}{v} \left(\frac{2\chi + (1 - 2\chi)\lambda_0^3}{\lambda_0^6(\lambda_0^3 - 1)} \right) \quad (2.51)$$

Onde G_d é o módulo de cisalhamento da rede polimérica na configuração seca. Pode-se observar que na equação (2.50), o módulo de cisalhamento depende da taxa de intumescimento inicial e também da rede polimérica no estado seco.

Os parâmetros físicos da teoria linear, incluindo o módulo de cisalhamento (G), o coeficiente de Poisson (ν) e a permeabilidade (κ), não são propriedades intrínsecas do gel pois eles dependem da configuração atual do gel. Por outro lado, os parâmetros da teoria não linear (c_s, χ, v) são baseados em um modelo microscópico e portanto são considerados propriedades intrínsecas (BOUKLAS e HUANG, 2012).

Capítulo 3

Fratura em Géis Poliméricos

Quando um sólido elástico é tensionado, ele pode responder através de deformação ou até mesmo de uma forma mais catastrófica, fraturando. Do ponto de vista atomístico, a trinca envolve a quebra das ligações entre átomos ou moléculas (figura 3.1), o que demanda energia. Em géis químicos, as ligações cruzadas entre a rede polimérica são feitas de ligações covalentes (compartilhamento de um ou mais pares de elétrons entre átomos), enquanto os géis físicos são ligados por ligações secundárias que são muito mais fracas e têm uma tendência maior à ruptura quando submetidos à tensão mecânica (KWON *et al.*, 2011).

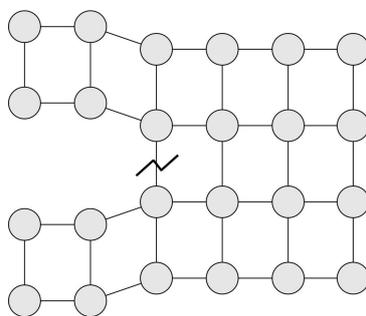


Figura 3.1: Visão atomística da fratura. Conforme a fratura avança, as ligações entre átomos ou moléculas são quebrados no sólido, podendo comprometer sua integridade estrutural.

A resistência à fratura é frequentemente usada como um termo genérico para medir a resistência do material à propagação da trinca. O objetivo principal da mecânica da fratura é definir critérios que indiquem o crescimento dessa trinca e relacioná-los aos mecanismos de falha (LONG e HUI, 2016). Geralmente esses critérios envolvem a comparação de duas quantidades distintas: uma que é uma propriedade do material que quantifica a resistência à fratura e outra que descreve a força motriz para propagação dessa fratura, que depende do carregamento externo e da geometria do corpo. Para que uma trinca se propague, a segunda deve ser maior do que a

primeira.

Nesse capítulo a história da mecânica da fratura linear elástica é comentada de forma breve e sucinta. A integral J proposta por Rice é apresentada e a validade e limitação dela são discutidas. Em seguida, é proposto um novo cálculo para integral J, levando em conta os efeitos da difusão do solvente. Por fim, é apresentado o método da integral no domínio, que é um método para auxiliar no cálculo numérico da integral J.

3.1 Mecânica da Fratura Linear Elástica

A mecânica da fratura linear elástica (MFLE) é fundamentada na hipótese de que o comportamento do material é linear elástico em toda sua extensão, exceto em uma região muito pequena que em volta da ponta da trinca que pode ser colapsada em uma trinca linear (CRETON e CICCOTTI, 2016). Ela tem por objetivo descrever a magnitude e a distribuição do campo de tensões (linear elástico) na vizinhança de uma trinca.

Griffith foi quem deu um grande passo para um melhor entendimento das trincas. Seu argumento original (GRIFFITH, 1921) diz que, para materiais frágeis, a trinca se propaga de maneira instável se a energia de deformação liberada quando a trinca se propagar for maior do que a energia requerida para formar uma nova superfície de trinca, isto é, a energia necessária para romper a coesão entre os átomos à frente da trinca (ANDERSON, 2017). Então para uma trinca aumentar em tamanho, deve haver uma energia potencial disponível que seja suficiente para superar a energia da superfície do material, o que pode ser expresso pela equação:

$$\frac{dE}{dA} = \frac{d\Pi}{dA} + \frac{dW_s}{dA} = 0 \quad (3.1)$$

Onde E é a energia total do sistema, Π é a energia potencial fornecida pela energia interna de deformação e as forças externas e W_s é o trabalho requerido para criar novas superfícies.

Em 1956, Irwin (IRWIN, 1956) propôs um modelo equivalente ao de Griffith, porém numa forma mais conveniente para resolver problemas de engenharia. Irwin definiu a taxa de alívio da energia potencial armazenada no sistema como sendo o parâmetro G , que consiste em uma medida da energia disponível para um aumento na extensão da trinca, O parâmetro G é expresso por:

$$G = -\frac{d\Pi}{dA} \quad (3.2)$$

Ainda na MFLE, a trinca pode ser mensurada por um parâmetro simples, chamado fator de intensidade de tensões (K), introduzido em 1957 por Irwin (IRWIN,

1957) para quantificar o campo de tensões em torno de uma trinca numa peça predominantemente elástica (figura 3.2). Do ponto de vista atômico, isso significa que as ligações bem próximas da ponta da trinca estão expostas a uma concentração de tensões muito maior do que as tensões longe da ponta da trinca. Como as ligações próximas à ponta da trinca são as que realmente importam para sua propagação, quaisquer concentrações de tensões ali levariam a uma redução na resistência do corpo como um todo. O valor crítico do parâmetro K é conhecido como K_{IC} , que é uma propriedade do material denominada tenacidade à fratura.

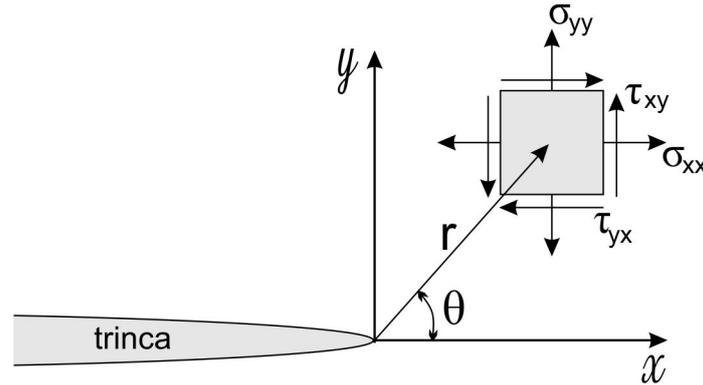


Figura 3.2: Campo de tensões em torno da ponta da trinca.

O campo de tensões na ponta da trinca é dado por:

$$\sigma_{ij} = \left(\frac{k}{\sqrt{r}} \right) f_{ij}(\theta) \quad (3.3)$$

Onde σ_{ij} é o tensor de tensões, k é uma constante que depende do modo de carregamento, f_{ij} é uma função adimensional de θ , também dependente do modo de carregamento. De acordo com a equação (3.3), a solução contém um termo proporcional a $1/\sqrt{r}$. Assim, quando $r \rightarrow 0$, as tensões se tornam infinitas, ou seja, há uma singularidade de tensão na ponta da trinca.

Pelo fato da MFLE estar limitada a problemas cujos processos não-lineares e inelásticos estejam confinados a uma região muito pequena ao redor da ponta da trinca (condição de *small scale yielding* - SSY), nem sempre é possível caracterizar o comportamento de fratura por essa metodologia, sendo necessário recorrer à mecânica da fratura elasto-plástica. Os dois parâmetros elasto-plásticos mais usados são o CTOD e a integral J e ambos podem ser usados como critério de falha. O conceito de CTOD foi proposto por Wells em 1963 para servir como um parâmetro de fratura para engenharia, e pode ser utilizado em aplicações práticas como o J e o K . A integral J foi proposta por Rice (RICE, 1968) para caracterizar a intensidade dos campos elasto-plásticos na ponta da trinca. Quando Rice estava publicando seu trabalho, descobriu que Eshelby já houvera publicado vários outros trabalhos com

integrais de conservação, sendo uma delas equivalente à integral J de Rice. Contudo, Eshelby não havia aplicado essas integrais a problemas com trincas.

Uma descrição mais detalhada sobre cada um desses métodos bem como dos ensaios experimentais pode ser obtida em livros de mecânica da fratura, como (JANSSEN *et al.*, 2004) e (ANDERSON, 2017). Outras informações também podem ser obtidas na American Society for Testing and Materials (ASTM).

3.2 Integral J

A integral-J proposta por Rice foi baseada em uma abordagem energética e foi formulada como uma integral de linha em torno da ponta da trinca, invariante para qualquer percurso escolhido, desde que a integral inicie na face inferior da trinca e termine na face superior (figura 3.3).

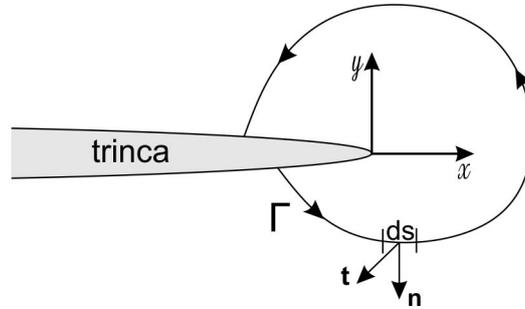


Figura 3.3: Contorno arbitrário em volta da ponta de uma trinca .

O valor obtido por esta integral é igual ao decréscimo da energia potencial por incremento de extensão de trinca em materiais elásticos lineares e não lineares, e pode ser expressa na forma:

$$J = \int_{\Gamma} \left(W \mathbf{n} - \mathbf{t} \frac{\partial \mathbf{u}}{\partial x} \right) ds \quad (3.4)$$

onde W é a densidade de energia de deformação armazenada, \mathbf{n} é o vetor normal, \mathbf{t} é o vetor de tração e \mathbf{u} é o vetor de deslocamento.

Idealizando a deformação elasto-plástica como linear elástica, Rice conseguiu estender a metodologia da mecânica da fratura muito além da MFLE. A figura 3.4 ilustra o comportamento uniaxial da tensão-deformação de um material não linear elástico (figura 3.4.a) e de um material elasto-plástico (figura 3.4.b). Contudo que as tensões em ambos materiais aumentem monotonicamente, a resposta mecânica de ambos materiais será idêntica. Entretanto, a resposta no descarregamento é diferente entre eles: o material elasto-plástico tem um descarregamento linear, com inclinação igual ao "módulo de Young", enquanto o material não-linear elástico tem

um descarregamento pelo mesmo caminho do carregamento. Existe um relacionamento único entre a tensão e deformação em um material elástico, porém, dada deformação em um material elasto-plástico pode corresponder a mais de um valor de tensão caso o material seja descarregado ou ciclicamente carregado.

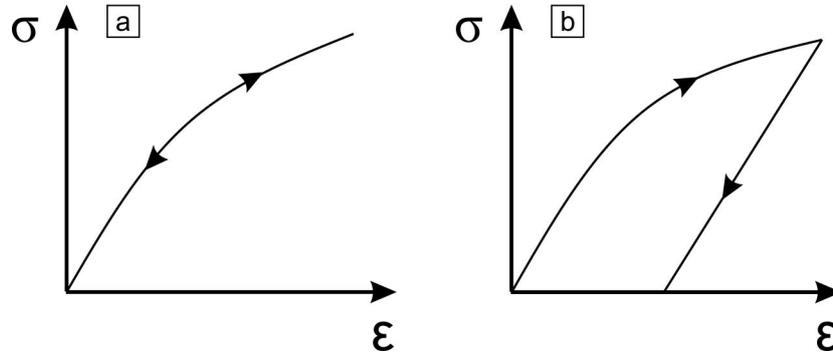


Figura 3.4: Gráficos tensão deformação para corpos (a) de material não-linear elástico (b) de material com deformação plástica.

Sob certas restrições, o comportamento elástico linear pode ser usado para modelar o comportamento plástico do material (JANSSEN *et al.*, 2004), o que é conhecido como teoria da deformação plástica. A restrição imposta ao modelo de Rice é que nenhum descarregamento deve ocorrer no corpo, já que a parte plástica da deformação é irreversível e essa energia dissipada com a deformação não se converteria em outro tipo de energia. Também há restrição quanto à aplicação da integral-J, fazendo com que seja somente aplicável até o início do crescimento da trinca pois durante o crescimento da trinca, as novas superfícies formadas (*crack flanks*) estão totalmente descarregadas de tensão tão altas quanto as σ_{ys} (ou até mesmo mais altas, como no caso de deformação plana e endurecimento).

Para o caso linear elástico, o fator J é igual ao parâmetro G , o que pode ser representado pela equação abaixo:

$$J = G = \frac{K^2}{E'} \quad (3.5)$$

Onde $E' = E$ no estado plano de tensão e $E' = E/(1 - \nu^2)$ no estado plano de deformação. A dimensão de J é [energia]/[comprimento] por unidade de espessura, como por exemplo, *Joules/m²* ou *N/m*.

3.3 Reformulação da Integral J

O modelo original proposto por Rice para integral J não leva em conta efeitos do solvente, motivo pelo qual esse parâmetro precisa ser reformulado para que possa ser aplicado a géis poliméricos. Nos hidrogéis, o solvente desempenha um papel

importante no comportamento da trinca, sendo responsável pela dissipação de parte da energia do sólido. Para solucionar esse problema, é necessário separar a energia dissipada pela difusão do solvente da energia restante no sistema, que é a força motriz para o crescimento da trinca.

Toda a formulação no Capítulo 2 é válida para uma região que não contém a ponta da trinca nem a trinca. Para derivar resultados válidos para a ponta da trinca, é necessário introduzir a cinemática dos corpos trincados, bem como as derivadas, integrais e teorema de transporte na ponta da trinca. Em seguida, é demonstrado o desbalanço de energia, que dá origem à integral-J.

A abordagem de forças configuracionais é utilizada para desenvolver um método para quantificar o efeito da não homogeneidade do material. Essa abordagem tem muitas vantagens pois pode ser utilizada para propagação de trinca, difusão, transformação de fase, entre outros, fornecendo um embasamento para compreensão da influência desses processos na fratura. Além disso, não há necessidade de utilizar outro método numérico para determinar as forças configuracionais pois elas podem ser obtidas através de um pós-processamento do modelo já implementado.

3.3.1 Cinemática dos Corpos Trincados

Considere o corpo \mathcal{B} como uma região fechada pertencente ao \mathbb{R}^2 , de contorno $\partial\mathcal{B}$ e representado pela figura 3.5. A curva $\mathcal{C}(t)$ é suave, com uma de suas extremidades fixada a $\partial\mathcal{B}$ e o restante da curva, inclusive a outra extremidade $\mathbf{Z}(t)$ (ponta da trinca), contida no interior de \mathcal{B} de tal forma que a relação (3.6) seja válida:

$$\mathcal{C}(t_1) \subset \mathcal{C}(t_2), \quad \text{para todo } t_2 \geq t_1 \quad (3.6)$$

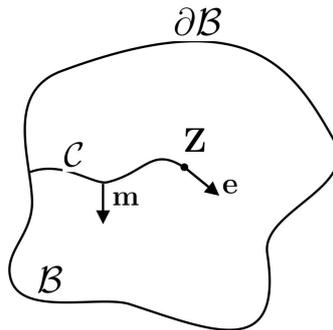


Figura 3.5: Vizinhança referencial de uma trinca.

Será assumido que o movimento \mathbf{y} seja suave fora da ponta da trinca, que satisfaça a condição de impenetrabilidade $[[\mathbf{y}]] \cdot \mathbf{m} \geq 0$ e que tenha um valor limite $\mathbf{y}(\mathbf{z}, (t), t)$ na ponta da trinca dado por

$$\mathbf{y}(\mathbf{X}, t) \rightarrow \mathbf{y}(\mathbf{Z}, (t), t) \quad \text{quando } \mathbf{X} \rightarrow \mathbf{Z}(t) \quad (3.7)$$

O gradiente de deformação $\mathbf{F} = \nabla \mathbf{y}$ e a velocidade material $\dot{\mathbf{y}}$ são suaves fora da ponta da trinca, porém são singulares na ponta da trinca.

A vizinhança de referência de uma trinca em crescimento é $\mathcal{B}(t)$ e por definição, $\mathcal{B}(t) = \mathcal{B} \setminus \mathcal{C}(t)$. O vetor unitário $\mathbf{e}(t)$ é tangente à curva $\mathcal{C}(t)$ em $\mathbf{Z}(t)$ na direção possível de propagação. A velocidade da ponta da trinca é dada por:

$$\dot{\mathbf{Z}}(t) = \mathbf{v} = V(t)\mathbf{e}(t), \quad V(t) \geq 0 \quad (3.8)$$

Onde V é a velocidade escalar. O vetor unitário normal a $\mathcal{C}(t)$ é representado por $\mathbf{m}(\mathbf{X}, t)$.

A literatura define como volumes de controle como sendo subregiões fechadas $\mathcal{R}(t)$ no corpo \mathcal{B} cujo contorno $\partial\mathcal{R}(t)$ evolui suavemente com o tempo t , ou seja, são capazes de migrar. $\mathcal{C}(t)$ não pode interceptar $\partial\mathcal{R}(t)$ em mais de dois pontos e também $\mathbf{Z}(t) \notin \partial\mathcal{R}(t)$. O volume de controle então será classificado como um dos três tipos abaixo (figura 3.6):

- i. volume de controle no *bulk*: um volume de controle que não contém nem a trinca, nem a ponta da trinca.
- ii. volume de controle de trinca: um volume de controle que contém uma parte da trinca, porém não contém a ponta da trinca.
- iii. volume de controle de ponta da trinca: um volume de controle que contém a ponta da trinca no seu interior.

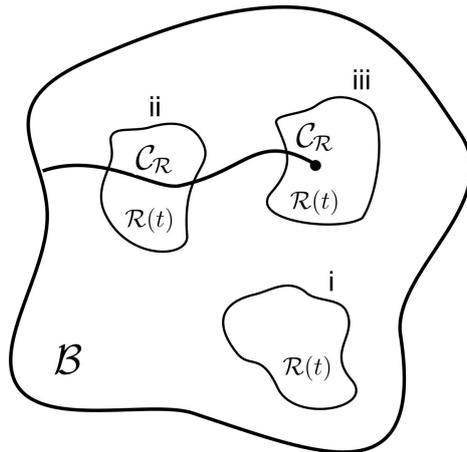


Figura 3.6: Tipos de volume de controle.

Para o desenvolvimento do cálculo da integral J será utilizado um volume de controle que contém a ponta da trinca e que é solidário a ela.

3.3.2 Derivadas, Integrais e Teorema do Transporte na Ponta da Trinca

Um campo $\Phi(\mathbf{X}, t)$ é considerado suave longe da ponta da trinca se $\Phi(\mathbf{X}, t)$ é definido para todo $\mathbf{X} \in \mathcal{B}(t)$ e em todo tempo t , e se $\Phi(\mathbf{X}, t)$ e suas derivadas têm limites até a trinca de ambos os lados. Com isso, pode-se escrever: para $\mathbf{X} \in \mathcal{C}(t)$, $\mathbf{X} \neq \mathbf{Z}(t)$, $[\Phi] = \Phi^+ - \Phi^-$.

Seja $\Phi(\mathbf{X}, t) = \hat{\Phi}(\mathbf{Y}, t)$, onde \mathbf{Y} representa a posição do ponto material \mathbf{X} com relação à ponta da trinca $\mathbf{Z}(t)$, ou seja, $\mathbf{Y} = \mathbf{X} - \mathbf{Z}(t)$. A derivada parcial $\overset{\square}{\Phi}(\mathbf{X}, (t)) = \partial \hat{\Phi}(\mathbf{Y}, t) / \partial t$ com respeito a t mantendo \mathbf{Y} fixo representa a derivada temporal de $\Phi(\mathbf{X}, t)$ seguindo a ponta da trinca. Pela regra da cadeia,

$$\overset{\square}{\Phi} = \dot{\hat{\Phi}} + \nabla \Phi \cdot \mathbf{v} \quad (3.9)$$

Fora da ponta da trinca, $\dot{\hat{\Phi}} = \partial \Phi(\mathbf{X}, t) / \partial t$. Da mesma forma, a velocidade do movimento seguindo a ponta da trinca é obtida conforme abaixo:

$$\overset{\square}{\mathbf{y}} = \dot{\mathbf{y}} + \mathbf{F}\mathbf{v} \quad (3.10)$$

Será assumido que o campo $\overset{\square}{\mathbf{y}}$ tenha um valor limite $\bar{\mathbf{v}}(t)$ na ponta da trinca dado por:

$$\overset{\square}{\mathbf{y}}(\mathbf{x}, t) \rightarrow \bar{\mathbf{v}}(t) = \frac{d}{dt} \mathbf{y}(\mathbf{z}, (t), t) \quad \text{conforme } \mathbf{x} \rightarrow \mathbf{z}(t) \quad (3.11)$$

Segundo (GURTIN e PODIO-GUIDUGLI, 1996), calcular integrais de contorno na ponta da trinca é igual a tomar o limite com $\delta \rightarrow 0$ de uma integral em $\partial D_\delta(t)$. Para exemplificar,

$$\oint_{tip} \mathbf{T}\mathbf{n} ds = \lim_{\delta \rightarrow 0} \int_{\partial D_\delta(t)} \mathbf{T}\mathbf{n} ds \quad (3.12)$$

Como a trinca é estacionária fora da ponta $\mathbf{Z}(t)$, um volume de controle de trinca tem as seguintes relações válidas para o teorema do transporte e para a integral do gradiente de um campo:

$$\frac{d}{dt} \left(\int_{\mathcal{R}} \Phi da \right) = \int_{\mathcal{R}} \dot{\Phi} da + \int_{\partial \mathcal{R}} \Phi U ds \quad (3.13a)$$

$$\int_{\mathcal{R}} \nabla \Phi da = \int_{\partial \mathcal{R}} \Phi \mathbf{n} ds - \int_{\mathcal{G}} [\Phi] \mathbf{m} ds \quad (3.13b)$$

Onde $\mathcal{R} = \mathcal{R}(t)$, $\mathcal{G} = \mathcal{C}(t) \cap \mathcal{R}(t)$ e $[\Phi]$ é o salto no campo Φ na interface. Porém, para um volume de controle que contenha a ponta da trinca, essas relações

são diferentes, conforme equações abaixo:

$$\frac{d}{dt} \left(\int_{\mathcal{R}_\delta} \Phi da \right) = \int_{\mathcal{R}_\delta} \dot{\Phi} da + \int_{\partial\mathcal{R}} \Phi U ds - \int_{\partial\mathcal{D}_\delta} \Phi(\mathbf{v} \cdot \mathbf{n}) ds \quad (3.14a)$$

$$\int_{\mathcal{R}_\delta} \nabla \Phi da = \int_{\partial\mathcal{R}} \Phi \mathbf{n} ds - \int_{\mathcal{C}(t) \cap \mathcal{R}_\delta} [\Phi] \mathbf{m} ds - \int_{\partial\mathcal{D}_\delta} \Phi \mathbf{n} ds \quad (3.14b)$$

Onde $\mathcal{R}_\delta = \mathcal{R}_\delta(t) = \mathcal{R}(t) \cap \mathcal{D}_\delta(t)$. O comportamento de um campo $\Phi(\mathbf{X}, t)$ em $\mathcal{Z}(t)$ não é especificado, e a integral $\int_{\mathcal{R}(t)} \Phi da$ pode não existir. É mais conveniente definir tais integrais em termos do valor principal de Cauchy, ou seja,

$$\int_{\mathcal{R}} \Phi da = \lim_{\delta \rightarrow 0} \int_{\mathcal{R}_\delta} \Phi da \quad (3.15)$$

3.3.3 Leis de Balanço na Ponta da Trinca

Para localizar as leis de balanço na ponta da trinca, é necessário fazer uso do teorema de transporte (3.14a) e da definição de integral de linha (3.12) juntamente com os balanços já definidos para o *bulk*. Considerando que $h_{tip} = 0$, o balanço do conteúdo de fluido é dado por:

$$- \oint_{tip} \mathbf{h} \cdot \mathbf{n} ds + \oint_{tip} c(\mathbf{v} \cdot \mathbf{n}) ds = 0 \quad (3.16)$$

Também considerando que $b_{tip} = 0$, o balanço de forças padrão é:

$$\oint_{tip} \mathbf{S} \mathbf{n} ds = \mathbf{0} \quad (3.17)$$

Conforme (GURTIN, 2008), a trinca não produz nem momento nem energia cinética fora da ponta da trinca, então não há necessidade de considerar forças inerciais distribuídas ao longo da trinca. Já o momento e a energia cinética produzidos na ponta da trinca são contabilizados como forças concentradas no balanço de forças padrão e no balanço de forças configuracionais. As forças configuracionais estão relacionadas a coerência intrínseca da estrutura material de um corpo e realizam trabalho na adição ou remoção de material e na evolução de defeitos estruturais.

A ponta da trinca representa um novo grau de liberdade e por isso será utilizado um balanço de forças adicional, que leva em consideração as forças internas (\mathbf{f}_i) e externas (\mathbf{f}_e) e são de grande importância para avaliar o efeito da não homogeneidade:

$$- \mathbf{f}_i + \mathbf{f}_e = \mathbf{0} \quad (3.18)$$

3.4 Balanço de Energia Livre na Ponta da Trinca

Para um volume de controle que contenha a ponta da trinca, o balanço de energia deve levar em consideração as contribuições mecânicas, do transporte de fluido, das forças configuracionais, da energia livre e da tensão superficial (γ), sendo expresso pela equação abaixo:

$$\frac{d}{dt} \left(\int_R \psi da + \int_S 2\gamma ds \right) \leq \int_{\partial R} \mathbf{S}\mathbf{n} \cdot \dot{\mathbf{y}} ds + \mathbf{f}_e \cdot \mathbf{v} - \int_{\partial R} (\mathbf{h} \cdot \mathbf{n})\mu ds \quad (3.19)$$

Onde $\psi = G|\mathbf{E}|^2 + \lambda/2(\text{tr}\mathbf{E})^2$. Para localizar esse desbalanço de energia na ponta da trinca, $\partial R = D_\delta$, faz-se necessário utilizar o teorema do transporte (3.14a) e a relação (3.20) (GURTIN, 2008):

$$\frac{d}{dt} \int_S 2\gamma ds = 2\gamma V - 2\gamma_A u_A \quad (3.20)$$

Onde u_a é a velocidade tangencial da extremidade \mathcal{S} . Como o volume de controle é fixo, $U = u_a = 0$. O desbalanço de energia para a ponta da trinca é então obtido conforme representado pela equação (3.21):

$$\oint_{tip} [\mathbf{S}\mathbf{n} \cdot \dot{\mathbf{y}} - (\mathbf{h} \cdot \mathbf{n})\mu + \psi(\mathbf{v} \cdot \mathbf{n})] ds + \mathbf{f}_e \cdot \mathbf{v} - 2\gamma V \geq 0 \quad (3.21)$$

Onde $\oint_{tip} \psi(\mathbf{v} \cdot \mathbf{n}) ds$ representa o fluxo de energia livre numa vizinhança infinitesimal na ponta da trinca. Substituindo as leis de balanço na ponta da trinca e a relação dada pela equação (3.10) na equação (3.21), chega-se a:

$$\left(\oint_{tip} \mathbf{C}\mathbf{n} ds + \mathbf{f}_i - 2\gamma\mathbf{e} \right) \cdot \mathbf{v} \geq 0 \quad (3.22)$$

Sendo \mathbf{C} o tensor de Eshelby, que é o tensor de tensões de forças configuracionais, dado pela equação:

$$\mathbf{C} = (\psi - \mu c)\mathbf{I} - \mathbf{F}^T \mathbf{S} \quad (3.23)$$

De forma equivalente, a equação (3.22) pode ser reescrita na forma:

$$(J + \mathbf{f}_i - 2\gamma)V \geq 0 \quad (3.24)$$

De onde se obtém a força motriz para propagação da trinca, conhecida como integral J:

$$J = \int_\Gamma \mathbf{C}\mathbf{n} ds \cdot \mathbf{e} \quad (3.25)$$

Essa equação fornece um escalar para quantificar a força motriz a partir da projeção do vetor força motriz na direção do vetor \mathbf{e} , que contém a direção da propagação da trinca.

3.5 Avaliação da Integral J em Diferentes Contornos

Conforme citado anteriormente, a integral J é comumente conhecida por ser uma integral que é invariante para qualquer percurso escolhido. Essa característica será reavaliada de acordo com o novo equacionamento obtido na seção anterior.

Considere um corpo \mathcal{B} , trincado, de contorno Γ adjacente ao contorno externo, representado pela figura 3.7:

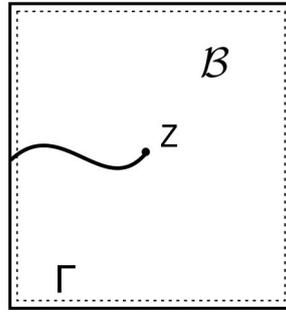


Figura 3.7: Corpo \mathcal{B} , trincado, de contorno Γ .

Avaliando a integral J no contorno Γ , tem-se:

$$J_{far} = \int_{\Gamma} \mathbf{Cn} ds \cdot \mathbf{e} \quad (3.26)$$

Fazendo uso do tensor de tensões configuracionais \mathbf{C} e de uma força configuracional \mathbf{f} distribuída no corpo $\mathcal{B}(t)$, tem-se o balanço de forças configuracionais para um volume de controle de trinca (sem a ponta da trinca) expresso por:

$$\int_{\partial\mathcal{B}(t)} \mathbf{Cn} da + \int_{\mathcal{C}_{\mathcal{B}(t)}} [\mathbf{C}]\mathbf{m} ds + \int_{\mathcal{B}(t)} \mathbf{f} dv = 0 \quad (3.27)$$

Por consequência, a seguinte relação local fora da ponta da trinca é obtida:

$$\text{Div } \mathbf{C} + \mathbf{f} = 0 \quad (3.28)$$

Aplicando a relação dada pela equação (3.14b), o teorema do divergente no tensor de Eshelby, com a região \mathcal{B} demarcada pelo contorno Γ , e o balanço de forças configuracionais expresso pela equação (3.28), obtém-se a relação entre J_{far} e J_{tip} :

$$J_{tip} = J_{far} + \mathbf{e} \cdot \int_{\mathcal{B}} \mathbf{f} da + \mathbf{e} \cdot \int_{\mathcal{C}_B} [\mathbf{C}]\mathbf{m} ds \quad (3.29)$$

O termo $\mathbf{e} \cdot [\mathbf{C}]\mathbf{m}$ será igual a zero se as condições abaixo forem verdadeira:

- i. Se a superfície da trinca for livre de tensões, ou seja, $[\mathbf{F}^T] \langle \mathbf{S} \rangle \mathbf{m} = 0$ e $\langle \mathbf{F}^T \rangle [\mathbf{S}]\mathbf{m} = 0$ para $\mathbf{S}^+\mathbf{m} = \mathbf{S}^-\mathbf{m} = 0$.
- ii. Se o vetor normal \mathbf{m} for ortogonal ao vetor normal \mathbf{e} , ou seja, $\mathbf{m} \cdot \mathbf{e} = 0$
 $[\Psi - \mu c] = 0$

Adotando $\mathbf{e} \cdot [\mathbf{C}]\mathbf{m} = 0$, chega-se finalmente à equação (3.30), que será utilizada no próximo capítulo.

$$J_{tip} = J_{far} + \mathbf{e} \cdot \int_{\mathcal{B}} \mathbf{f} da \quad (3.30)$$

Essa equação demonstra que o cálculo da integral J deixa de ser invariante no seu percurso pois há um termo adicional $\mathbf{e} \cdot \int_{\mathcal{B}} \mathbf{f} da$ relacionado à difusão do solvente. Contudo, há casos em que $\mathbf{f} = 0$, como quando o material é elástico e homogêneo, levando então a $J_{tip} = J_{far}$ e à invariância no percurso de integração.

Para quantificar o termo de não homogeneidade do material ($\mathbf{e} \cdot \int_{\mathcal{B}} \mathbf{f} da$), é necessário utilizar a equação (3.28), de onde obtém-se:

$$\text{Div } \mathbf{C} \cdot \mathbf{a} = \nabla(\Psi - \mu c) \cdot \mathbf{a} - \text{Div}(\mathbf{S} \cdot \mathbf{F}) \cdot \mathbf{a} \quad (3.31)$$

Para qualquer vetor \mathbf{a} . Pelo balanço de energia dado pela equação (2.48), $\text{Div} \mathbf{S} = 0$. Considerando que o sólido tenha propagação da trinca a uma velocidade constante, que é uma condição conhecida como *steady-state*, a equação (3.9) se torna:

$$\dot{\Phi} + \nabla \Phi \cdot \mathbf{v} = 0 \quad (3.32)$$

Utilizando essa relação válida para *steady-state* na equação (3.31), juntamente com $\mathbf{a} = \mathbf{v} = V\mathbf{e}$, tem-se:

$$\text{Div } \mathbf{C} \cdot \mathbf{v} = -\overline{(\Psi - \mu c)} + \mathbf{S} \cdot \dot{\mathbf{F}} \quad (3.33)$$

Substituindo os termos da equação acima pelas relações obtidas nas equações (2.28) e (2.30), obtém-se:

$$\text{Div } \mathbf{C} \cdot \mathbf{v} = -c\dot{\mu} = c\nabla\mu \cdot \mathbf{v} \quad (3.34)$$

Dividindo ambos lados por V ,

$$\text{Div } \mathbf{C} \cdot \mathbf{e} = c \nabla \mu \cdot \mathbf{e} \quad (3.35)$$

Portanto, para o cálculo da integral J fora da ponta da trinca, tem-se:

$$J_{tip} = J_{far} - \mathbf{e} \cdot \int_{\mathcal{C}_R} c \nabla \mu \, da \quad (3.36)$$

3.6 Método da Integral no Domínio

Para computar a integral J com maior acurácia nas simulações numéricas, é adotado o método da integral de domínio (LI *et al.*, 1985). Considere a região fechada que compreende os contornos \mathcal{C}^* e \mathcal{C} e que também engloba a ponta da trinca bem como as faces da trinca, conforme figura 3.8. Seja a função q suave, e que $q = 0$ em \mathcal{C} e $q = 1$ em \mathcal{C}^* .

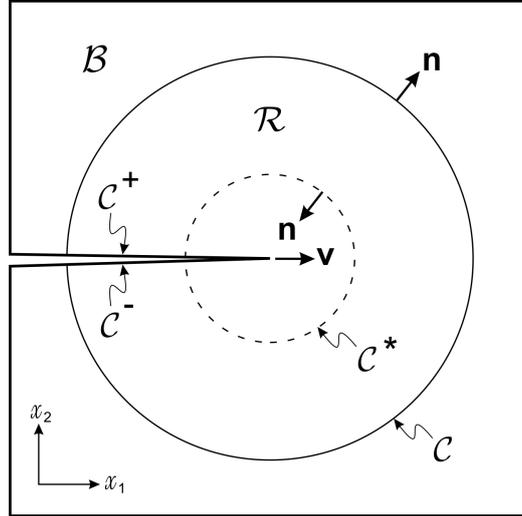


Figura 3.8: Esboço do cálculo da integral J através de solução numérica. O domínio material $\mathcal{R} \subset \mathcal{B}$ inclui a ponta da trinca e está delimitado pelo contorno \mathcal{C} e pelas faces das trincas \mathcal{C}^+ e \mathcal{C}^-

Dessa forma, a integral J pode ser reescrita como:

$$J^* = - \lim_{\mathcal{C}^* \rightarrow 0} \int_{\mathcal{C} \cup \mathcal{C}^*} q \left(\Psi n_1 - \mathbf{T} \mathbf{n} \cdot \frac{\partial \mathbf{u}}{\partial \hat{x}_1} \right) dS = - \mathbf{e}_1 \cdot \int_{\mathcal{R}} \text{Div} [q(\Psi \mathbf{I} - (\nabla \mathbf{u})^T \mathbf{T})] dA \quad (3.37)$$

Usando as equações constitutivas e o balanço de forças, tem-se:

$$J^* = - \int_{\mathcal{R}} \left((\Psi \mathbf{I} - (\nabla \mathbf{u})^T \mathbf{T}) \nabla q \cdot \mathbf{e}_1 + q \frac{\mu}{\Omega} \frac{\partial \text{tr } \mathbf{E}}{\partial \hat{x}_1} \right) dA \quad (3.38)$$

Capítulo 4

Modelo de Trinca em um Sólido Poroelástico

As leis de balanço que governam o hidrogel juntamente com as respectivas equações constitutivas, acrescidas das condições de contorno e condições iniciais do sistema, é possível propor um modelo que permita analisar variáveis importantes para o comportamento da trinca, conforme descrito na seção 4.1. Uma solução analítica para o modelo estacionário é apresentada na seção 4.2 e na seção 4.3 é apresentado o trabalho proposto por (NOSELLI *et al.*, 2016), que permite estender a aplicabilidade da solução analítica para o caso *steady-state*. Por fim, a formulação forte do problema, que consiste de um sistema de equações diferenciais parciais não lineares, será convertida numa formulação fraca equivalente na seção 4.4.

4.1 Modelo Proposto

Considere o gel polimérico, isotrópico, com uma trinca pré-existente, carregado no Modo I, conforme figura 4.1. O gel está imerso em um fluido e esse mesmo fluido pode migrar nos interstícios da rede polimérica que compõem o gel. A taxa de intumescimento inicial (λ_0) depende das características do hidrogel, conforme equação (2.49). No estado inicial, o gel totalmente intumescido está livre de tensões. Em $t = 0^+$, o carregamento é aplicado de tal forma que a trinca tende a abrir no plano à frente da ponta da trinca. Inicialmente, o sólido responde como um sólido elástico e incompressível, já que leva certo tempo para que o solvente possa fluir nos interstícios. As deformações do estado de referência estão confinadas ao estado plano de deformação.

Para tempos suficientemente pequenos e em um corpo grande, sempre haverá uma região pequena denominada Ω de dimensão $d = \sqrt{D_c t}$ circundando a ponta da trinca onde o solvente flui e acontece o relaxamento da tensão (HUI *et al.*, 2013).

Fora da região Ω , praticamente não há fluxo de solvente.

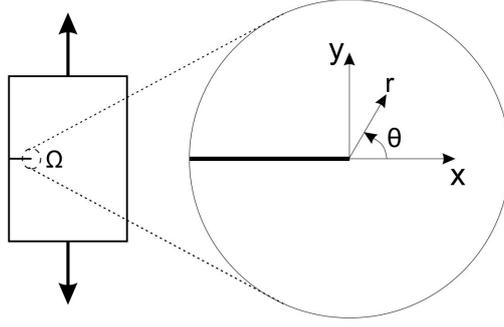


Figura 4.1: Ilustração esquemática de um corpo poroelástico sob o Modo I de carregamento. Para tempos pequenos, o fluxo do solvente fica confinado na região Ω , que é muito pequena se comparada à dimensão desse corpo.

Contanto que $d \equiv \sqrt{D_c t}$ seja suficientemente pequeno comparado com o tamanho do corpo, pode-se caracterizar um problema de SSY. Para uma trinca centralizada que ocupe a parte negativa do eixo x , cuja face esteja livre de tensões, e com a condição de contorno no externo (*far-field*) dada por:

$$T_{\alpha,\beta}(r \rightarrow \infty, \theta, t > 0) = \frac{K_I}{\sqrt{2\pi r}} f_{\alpha,\beta}(\theta) \quad (4.1a)$$

Onde:

$$\begin{pmatrix} f_{11} \\ f_{22} \\ f_{12} \end{pmatrix} = \frac{1}{4} \begin{pmatrix} 3 \cos(\theta/2) + \cos(5\theta/2) \\ 5 \cos(\theta/2) - \cos(5\theta/2) \\ -\sin(\theta/2) + \sin(5\theta/2) \end{pmatrix} \quad (4.1b)$$

D_c é o coeficiente de difusão cooperativa dado pela equação (4.2) e que expressa a taxa de propagação do fluido através do movimento cooperativo da cadeia polimérica (OSADA, 2000). Ele está relacionado com o coeficiente de permeabilidade do sólido (k), cuja unidade é $(\text{comprimento})^2/(\text{tempo})/(\text{tensão})$.

$$D_c = \frac{2G(1-\nu)}{1-2\nu} k \quad (4.2)$$

Com o equacionamento de pequenas deformações conforme equações (2.48), procura-se obter o campo de deslocamento e a pressão que satisfaça o sistema:

$$\begin{cases} \text{Div } \mathbf{T} = 0, \\ \text{Div } \dot{\mathbf{u}} = -v \text{Div } \mathbf{j} \\ \det \mathbf{F} = 1 + \text{tr}(\nabla \mathbf{u}) = 1 + v c \end{cases} \quad (2.48)$$

Acrescido das condições de contorno:

$$p(r, \theta = \pm\pi, t > 0) = 0, \quad (4.3a)$$

para expressar que o corpo está circundado pelo próprio fluido.

$$p(r \rightarrow \infty, \theta, t > 0) = -\frac{K_1}{\sqrt{2\pi r}} \cos\left(\frac{\theta}{2}\right), \quad (4.3b)$$

$$\mathbf{T}^f(r \rightarrow \infty, \theta, t > 0) = \frac{K_1}{\sqrt{2\pi r}} \left[f_{\alpha\beta}(\theta) - \cos\left(\frac{\theta}{2}\right) \mathbf{I} \right], \quad (4.3c)$$

para reforçar que o material é incompressível a determinada distância da ponta da trinca.

$$\mathbf{T}_{22}^f(r, \theta \pm \pi, t > 0) = \mathbf{T}_{12}^f(r, \theta \pm \pi, t > 0) = 0, \quad (4.3d)$$

para reforçar a condição que a superfície da trinca é livre de tensões.

Sendo \mathbf{T}^f conhecido como o tensor de tensões efetivo, dado pela equação $\mathbf{T}^f = \mathbf{T} + p\mathbf{I}$. As condições iniciais do sistema de equações são dadas pelas equações (4.4):

$$p(r, \theta, t = 0^+) = -\frac{K_1}{\sqrt{2\pi r}} \cos\left(\frac{\theta}{2}\right) \quad (4.4a)$$

$$\mathbf{T}^f(r, \theta, t = 0^+) = \frac{K_1}{\sqrt{2\pi r}} \left[f_{\alpha\beta}(\theta) - \cos\left(\frac{\theta}{2}\right) \mathbf{I} \right] \quad (4.4b)$$

A equação de compatibilidade em estado plano de deformação é dada por:

$$\nabla^2 \phi = 0 \quad (4.5)$$

onde:

$$\phi = tr\mathbf{T}^f - (1 - \nu)^{-1}p \quad (4.6)$$

4.2 Solução Analítica

Fazendo uma análise dimensional e análise de linearidade das equações de governo e das condições de contorno, tem-se que a tensão e a pressão no poro devem ter a seguinte forma:

$$T_{\alpha,\beta}(r, \theta, t) = \frac{K_I}{\sqrt{2\pi r}} \bar{T}_{\alpha,\beta}(\eta, \theta, \nu) \quad (4.7a)$$

$$p(r, \theta, t) = -\frac{K_I}{\sqrt{2\pi r}} \bar{p}(\eta, \theta, \nu) \quad (4.7b)$$

$$\phi = \frac{K_I}{\sqrt{2\pi r}} \bar{\phi}(\eta, \theta, \nu) \quad (4.7c)$$

onde η é uma variável de similaridade dada pela equação (4.8) e $\bar{T}, \bar{p}, \bar{\phi}$ são funções adimensionais desconhecidas.

$$\eta = \frac{r}{\sqrt{D_c t}} \quad (4.8)$$

Usando o modelo constitutivo e as equações (4.7), o campo de deslocamentos deve ter a forma:

$$\mathbf{u}(r, \theta, t) = \frac{K_I \sqrt{r}}{G \sqrt{2\pi}} \bar{\mathbf{u}}(\eta, \theta, \nu) \quad (4.9)$$

Equações (4.3a) e (4.3b) e equações (4.7a) e (4.7b) sugerem que o campo de tensões e o campo de deslocamentos fora da ponta da trinca se comportam como:

$$\bar{\mathbf{T}}(\eta \rightarrow \infty, \theta, \nu) = f_{\alpha,\beta}(\theta) \quad (4.10a)$$

$$\bar{p}(\eta \rightarrow \infty, \theta, \nu) = \cos(\theta/2) \quad (4.10b)$$

$$\begin{pmatrix} \bar{u}_1(\eta \rightarrow \infty, \theta, \nu) \\ \bar{u}_2(\eta \rightarrow \infty, \theta, \nu) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos(\theta/2) \sin^2(\theta/2) \\ \sin^3(\theta/2) \end{pmatrix} \quad (4.10c)$$

Substituindo as equações (4.7) na equação (4.5), são obtidas duas equações diferenciais, uma para $\bar{\phi}$ e outra para $tr \bar{\mathbf{T}}$.

$$\frac{1}{4} \bar{\phi} + \eta^2 \frac{\partial^2 \bar{\phi}}{\partial \eta^2} + \frac{\partial^2 \bar{\phi}}{\partial \theta^2} = 0 \quad (4.11)$$

$$\frac{1}{4} tr \bar{\mathbf{T}}^f + \eta^2 \frac{\partial^2 (tr \bar{\mathbf{T}}^f)}{\partial \eta^2} + \frac{\partial^2 (tr \bar{\mathbf{T}}^f)}{\partial \theta^2} + \frac{\partial (tr \mathbf{T}^f)}{\partial \eta} \frac{\eta^3}{2} = 0 \quad (4.12)$$

As equações de equilíbrio são escritas em termos de \mathbf{T}_{22}^f , \mathbf{T}_{12}^f , p e $tr \mathbf{T}^f$.

$$\begin{aligned}
& \sin \theta \left[\frac{\partial(\bar{T}_{22} - tr\bar{\mathbf{T}}^f + \bar{p})}{\partial\theta} + L(\bar{T}_{12}^f) \right] + \cos \theta \left[\frac{\partial\bar{T}_{12}^f}{\partial\theta} + L(tr\bar{\mathbf{T}}^f - \bar{p} - \bar{T}_{22}^f) \right] = 0 \\
& \cos \theta \left[L(\bar{T}_{12}^f) + \frac{\partial(\bar{T}_{22}^f - \bar{p})}{\partial\theta} \right] + \sin \theta \left[L(\bar{T}_{22}^f + \bar{p}) - \frac{\partial\bar{T}_{12}^f}{\partial\theta} \right] = 0
\end{aligned} \tag{4.13}$$

É difícil determinar soluções exatas para essas quatro equações parciais diferenciais acopladas. Para solucioná-las, será proposta uma aproximação simples que permite determinar a pressão no poro e o traço do tensor de tensões, ambos quando $r \rightarrow 0$. A aproximação se baseia no fato de que a tensão T_{11} é zero na face da trinca, como pode ser observado na equação (4.1b). É razoável assumir que a tensão $T_{11} = 0$ em toda face da trinca, contanto que $p = 0$ na face da trinca. Essa aproximação permite desacoplar as equações (4.11) e (4.12) das equações (4.13). Mesmo com essa simplificação, o processo de solução é extremamente complicado e mais detalhes dessa derivação pode ser obtido no apêndice de (HUI *et al.*, 2013). A pressão no poro obtida é:

$$p = -\frac{K_I}{\sqrt{2\pi r}} \operatorname{erf}\left(\frac{\eta}{2}\right) \cos\left(\frac{\theta}{2}\right) \tag{4.14}$$

Onde erf é a função erro, que pode ser expressa por:

$$\operatorname{erf}\left(\frac{\eta}{2}\right) = \frac{\eta}{\sqrt{\pi}} + O(\eta^3) \tag{4.15}$$

O traço do tensor de tensões efetivo é dado por:

$$tr\mathbf{T}^f = \frac{K_I}{(1-\nu)\sqrt{2\pi r}} \operatorname{erfc}\left(\frac{\eta}{2}\right) \cos\left(\frac{\theta}{2}\right) \tag{4.16}$$

Onde erfc é a função de erro complementar.

As equações apresentadas para a pressão e para o traço do tensor de tensões foram confirmadas pelo método de elementos finitos. Substituindo equação (4.15) na equação (4.14), tem-se a pressão para $t > 0$:

$$p \approx \frac{K_I}{\sqrt{2\pi}} \frac{\sqrt{r}}{\sqrt{\pi D_c t}} \cos\left(\frac{\theta}{2}\right) \quad r \rightarrow 0 \tag{4.17}$$

O pico de pressão se dará em $r_{max} \approx 2\sqrt{D_c t}$. Na coordenada $(r_{max}(t), 0)$, o gradiente de pressão é zero e a velocidade do fluido intersticial também é zero. A localização de $r_{max}(t)$ pode ser interpretada como o limite entre a parte drenada e a parte não drenada. Assim, pode-se dizer que $0 \leq r \ll r_{max}(t)$ é uma região totalmente drenada, que responde como um material elástico com módulo de cisalhamento G e coeficiente de Poisson ν .

A equação (4.16) juntamente com o fato de $T_{11} = T_{22}$ bem à frente de um trinca em um sólido elástico linear em modo I de carregamento (vide equação (4.1b)), tem-se:

$$T_{22} = \frac{K_I}{2(1-\nu)\sqrt{2\pi r}} \quad r \rightarrow 0, \quad \theta = 0 \quad (4.18)$$

De acordo com a equação (4.18), o fator de intensidade de tensões na ponta da trinca K_{tip} está correlacionado com o fator de intensidade de tensões K_I na forma:

$$K_{tip} = \frac{K_I}{2(1-\nu)} \quad (4.19)$$

Como pode ser observado na equação (4.19), o fator de intensidade de tensões na ponta da trinca K_{tip} é menor ou igual que K_I , sendo um valor que diminui proporcionalmente a $1/[2(1-\nu)]$.

4.3 Propagação de trincas à velocidade constante (*steady-state*)

As soluções analíticas propostas (HUI *et al.*, 2013) para a pressão no poro e para a tensão são válidas originalmente para problemas estacionários. Como visto na derivação da integral J no capítulo anterior, a formulação da integral J é válida tanto para problemas estacionários, quanto para problemas em *steady-state*. Para verificar a abrangência dessas soluções analíticas, (NOSELLI *et al.*, 2016) conduz uma análise assintótica da equação do balanço de massa e do balanço da quantidade de movimento linear e toma o resultado que (HUI *et al.*, 2013) obteve de relaxação instantânea da pressão no poro como uma hipótese, que mais a frente é confirmada por solução numérica.

Em problemas de propagação de trincas, a equação (2.7) do balanço de massa é geralmente escrita em termos de uma configuração capaz de se movimentar (\hat{x}_1, \hat{x}_2) , solidária à ponta da trinca, que está centralizada na ponta da trinca. Utilizando a regra da cadeia dada pela equação (3.9), o balanço de massa pode ser reescrito na seguinte forma:

$$\overset{\square}{\varepsilon} - v \frac{\partial \varepsilon}{\partial \hat{x}_1} = D_c \Delta \varepsilon \quad (4.20)$$

Onde $\varepsilon = tr\mathbf{E} = \nu c$, $\overset{\square}{\varepsilon}$ é a derivada temporal mantendo (\hat{x}_1, \hat{x}_2) fixo, e v é a velocidade da ponta da trinca na direção do vetor \mathbf{e}_1 .

Para $r \rightarrow 0$, no modo I de carregamento, considerando que $K_I = K_{tip}$, ε é dado pela equação:

$$\varepsilon = \frac{1}{\kappa + G/3} \frac{K_{tip}}{\sqrt{2\pi r}} \cos \frac{\theta}{2} \quad (4.21)$$

Onde κ é o módulo poroelástico dado pela equação:

$$\kappa = -\frac{G}{3} + \frac{K_b T}{v} \frac{2\chi + (1 - 2\chi)\lambda_0^3}{\lambda_0^6(\lambda_0^3 - 1)} \quad (4.22)$$

Derivando a equação (4.21) e substituindo-a na equação (4.20), obtém-se uma expressão para a pressão que é válida tanto para um problema *steady-state* quanto para um problema estacionário.

$$\frac{\mu}{v} = \left(-\frac{v}{4M\mu^2(\kappa + G/3)} \frac{K_{tip}}{\sqrt{2\pi}} \cos \frac{3\theta}{2} + K_2 \cos \frac{\theta}{2} \right) \sqrt{r} \quad (4.23)$$

Onde K_2 depende do fator K aplicado no contorno externo do corpo. O resultado da análise assintótica foi confirmado por simulação numérica para o caso *steady-state*.

Para obter a formulação da integral J fora da ponta da trinca, (NOSELLI *et al.*, 2016) segue uma derivação distinta da que foi apresentada na seção anterior. Para calcular $\mathbf{e}_x \cdot \int_{\mathcal{B}} \mathbf{f} da$, o autor propõe o uso da seguinte expressão:

$$\int \frac{\mu}{v} \frac{\partial \varepsilon}{\partial \hat{x}_1} ds \quad (4.24)$$

Substituindo a equação (4.23) e a derivada espacial da equação (4.21) na equação acima, pode-se observar que o termo que contém a velocidade v é igual a zero após a integração, ou seja, mais uma vez é possível observar que a o termo relacionado à não homogeneidade do material independe da velocidade de propagação da trinca para o caso *steady-state*.

Os autores concluem que os resultados obtidos pela análise assintótica e pelo cálculo do termo de não homogeneidade do material revelam que há um aumento na resistência à fratura que é uma função do coeficiente de Poisson. Segundo eles, esses resultados são equivalentes ao que (HUI *et al.*, 2013) já havia proposto em seu trabalho. Assim sendo, a aplicabilidade do trabalho do (HUI *et al.*, 2013) também pode ser estendida para o caso de *steady-state*.

4.4 Formulação fraca do problema

A formulação forte do problema será agora convertida em uma formulação fraca apropriada para implementação do método de elementos finitos. Seja o balanço de forças dado por:

$$\begin{cases} \operatorname{div} \mathbf{T} = 0, & \text{em } V_0 \\ \mathbf{T} \mathbf{n} = \mathbf{t}, & \text{em } S_0 \\ u = \bar{u}, & \text{em } \partial_u B \end{cases} \quad (4.25)$$

A formulação fraca pode ser obtida integrando o resultado da multiplicação da equação (4.25) por uma função teste $\delta u \in C_0^\infty$, onde C_0^∞ denota o espaço das funções contínuas com derivadas até a ordem ∞ contínuas no domínio e que se anulam no contorno. Dessa operação, obtém-se:

$$\int_B \delta \mathbf{u} (\operatorname{div} \mathbf{T}) dv = \int_{\partial_u B} \delta \mathbf{u} \cdot \mathbf{T} \mathbf{n} da + \int_{\partial_t B} \delta \mathbf{u} \cdot \mathbf{T} \mathbf{n} da - \int_B \nabla \delta \mathbf{u} \cdot \mathbf{T} dv \quad (4.26)$$

Aplicando as condições de contorno, obtém-se a formulação fraca para o balanço de forças,

$$\begin{cases} \int_{\partial_t B} \delta \mathbf{u} \cdot \mathbf{t} da = \int_B \nabla \delta \mathbf{u} \cdot \mathbf{T} dv \\ \forall \delta \mathbf{u} \in U_0 \end{cases} \quad (4.27)$$

Seja o balanço de massa dado pela equação:

$$\begin{cases} \operatorname{div} \dot{\mathbf{u}} = -v \operatorname{div} \mathbf{j}, & \text{em } V_0 \\ \mathbf{j} \mathbf{n} = -\mathbf{i}, & \text{em } S_0 \\ p = \bar{p}, & \text{em } \partial_p B \end{cases} \quad (4.28)$$

Onde o fluxo \mathbf{j} é dado pela lei de Darcy, sendo $\mathbf{j} = \kappa \nabla p$. A formulação fraca do problema pode ser obtido de forma análoga:

$$\begin{cases} \int_B \delta p (\operatorname{div} \dot{\mathbf{u}}) dv - v \int_B \nabla \delta p \mathbf{j} dv = \int_{\partial_t B} \delta p \mathbf{i} da \\ \forall \delta p \in P_0 \end{cases} \quad (4.29)$$

Capítulo 5

Implementação e Resultados

Nesse capítulo é apresentada a implementação do modelo proposto no capítulo anterior bem como os resultados e análises obtidos a partir da simulação. Um modelo não-imerso também é proposto para análise. Na seção 5.1 são explicitados todos os parâmetros e definições utilizadas para implementação computacional. Em seguida, na seção 5.2, é feita uma verificação para avaliar se a solução analítica aproximada proposta por (HUI *et al.*, 2013) e a simulação numérica implementada no *software* COMSOL Multiphysics v5.2 estão de acordo. Nas seções subsequentes é conduzida uma avaliação analítica e uma avaliação numérica da integral J.

5.1 Implementação

Para implementar o modelo computacional, foi utilizado o *software* COMSOL Multiphysics v5.2. O sistema de equações não lineares foi resolvido numericamente utilizando o módulo de *Weak Form Partial Differential Equations*. O objetivo primário da simulação numérica é obter a pressão intersticial do fluido e o campo de deslocamento do sólido na ponta trinca. Algumas definições são necessárias para implementação:

- Para discretização espacial foram utilizados elementos de Lagrange de diferentes ordens para a pressão e para o deslocamento para que se pudesse atingir a estabilidade numérica desejada (BOUKLAS *et al.*, 2015a). Para o equacionamento mecânico do problema foram utilizados elementos quadráticos ($9u$), enquanto para o equacionamento químico foram utilizados elementos lineares ($4p$).
- Para a discretização temporal foi utilizado o método generalized- α , que é um método de integração no tempo do tipo implícito, com precisão de segunda ordem. Esse método foi escolhido por retornar resultados mais precisos do que o método BDF (*Backward differentiation formula*).

- O solver utilizado para resolver o sistema discreto foi o PARDISO. O nível de tolerância residual adotado foi de 10^{-4} , que é considerado suficiente pois soluções similares foram obtidas em menores níveis de tolerância.

Os parâmetros utilizados na simulação numérica estão listados na tabela 5.1. Cabe ressaltar que foi adotado um valor para K_I suficientemente pequeno para evitar a distorção da malha na ponta da trinca.

Parâmetro	Valor
Dc	1/1.8
ν	0.4
K_I	$10^{-3}G \ M^1L^{-1/2}T^{-2}$
G	$10^8/2.4 \ M^1L^{-1}T^{-2}$

Tabela 5.1: Parâmetros utilizados na implementação numérica.

Onde T , M e L são, respectivamente, unidades de medida de tempo, massa e comprimento. Considerando a simetria do modelo, o problema foi resolvido como um semicírculo de raio R , com a ponta da trinca localizada em $(x, y) = (0, 0)$. A malha utilizada para solução do problema (figura 5.1) contém 26.892 elementos quadrilaterais do tipo Lagrange e 271.239 graus de liberdade.

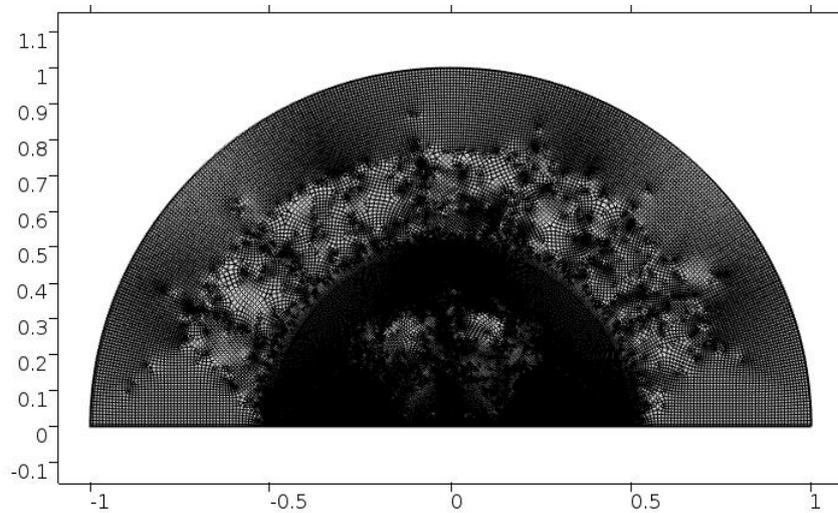


Figura 5.1: Malha gerada para simulação numérica.

A condição de SSY é válida contanto que $\sqrt{D_c t_{max}} \ll R$, onde t_{max} é o limite de tempo da simulação. (HUI *et al.*, 2013) destaca ainda a importância de outros dois parâmetros para escolha da malha: o passo de tempo Δt e o tamanho do maior elemento na malha l_e . Segundo ele, a solução numérica oscilará se não for respeitada a condição $\sqrt{D_c \Delta t} \geq l_e$. Para esse problema não foi necessário respeitar

Parâmetro	Valor
R	1 L^1
t_{max}	$10^{-4} s$
Δt	$10^{-6} s$
l_e	$10^{-2} L^1$

Tabela 5.2: Parâmetros utilizados para definir geometria do sólido e a malha adotada na simulação.

estritamente essa relação pois com as escolhas feitas, as oscilações foram suprimidas. A malha foi definida segundo os parâmetros baixo:

Para a solução do campo de tensões na ponta da trinca faz-se necessário utilizar elementos menores. Nesse caso, a menor dimensão adotada para os elementos dessa região foi $10^{-4} L^1$.

A taxa de liberação de energia (*energy release rate*) no período transiente leva em consideração o efeito da difusão do solvente, que permite separar a energia perdida na difusão da energia disponível no sistema para propagação da trinca. Em $t = 0^+$, as condições de contorno são aplicadas e o gel polimérico se submete a uma deformação acoplada a uma difusão. As condições de contorno são prescritas no contorno externo ($R = 1$). Para a pressão foi utilizada a equação (4.3a) e para o deslocamento foram utilizadas as equações (4.9) e (4.10c). Foi imposta condição de contorno de simetria no deslocamento em $y = 0$, $x > 0$. A pressão foi prescrita como sendo zero em $y = 0$, $x < 0$. As condições iniciais para pressão e campo de deslocamento são: $p = 0$ e $u = v = 0$.

5.2 Verificação dos Resultados

Após a implementação do problema proposto na seção 4.1, foi obtido o campo de deslocamento, o campo de tensão e a pressão bem próximos à ponta da trinca de um sólido poroelástico sob o modo I de carregamento. Para verificar se a simulação está em conformidade com a solução analítica, algumas análises precisam ser feitas, tal como em (HUI *et al.*, 2013). Primeiramente são avaliadas a pressão e a tensão normalizadas, em seguida são avaliados o deslocamento da ponta da trinca, a variação angular do deslocamento e a variação angular da tensão e pressão normalizadas.

Para confrontar os resultados obtidos por elementos finitos para a pressão com os resultados obtidos pela solução analítica dada pela equação (4.14), foi gerado um gráfico da pressão normalizada por $-K_I/\sqrt{2\pi r}$ (figura 5.2) no qual a variável de similaridade $\eta/2$ foi usada no eixo x . Como pode-se observar, os resultados colapsam para uma única curva, ou seja, os resultados obtidos por elementos finitos para a pressão no poro estão de acordo com a equação (4.14).

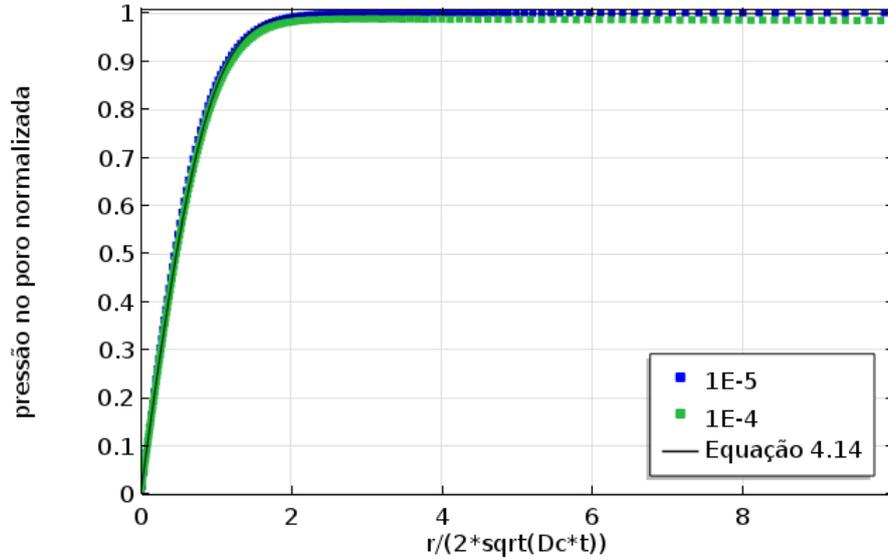


Figura 5.2: Pressão no poro normalizada versus variável de similaridade $\eta/2$. Símbolos representam os resultados obtidos por elementos finitos para $\nu = 0.4$ e linha cheia representa a equação 4.14

O traço do tensor de tensões efetivo no plano ($tr\mathbf{T}^f$) logo à frente da ponta da trinca ($\theta = 0$) normalizado por $K_I/\sqrt{2\pi r}$ foi plotado na figura 5.3, juntamente com a solução analítica dada pela equação (4.16). Novamente os resultados obtidos por elementos finitos mostram-se de acordo com a solução analítica.

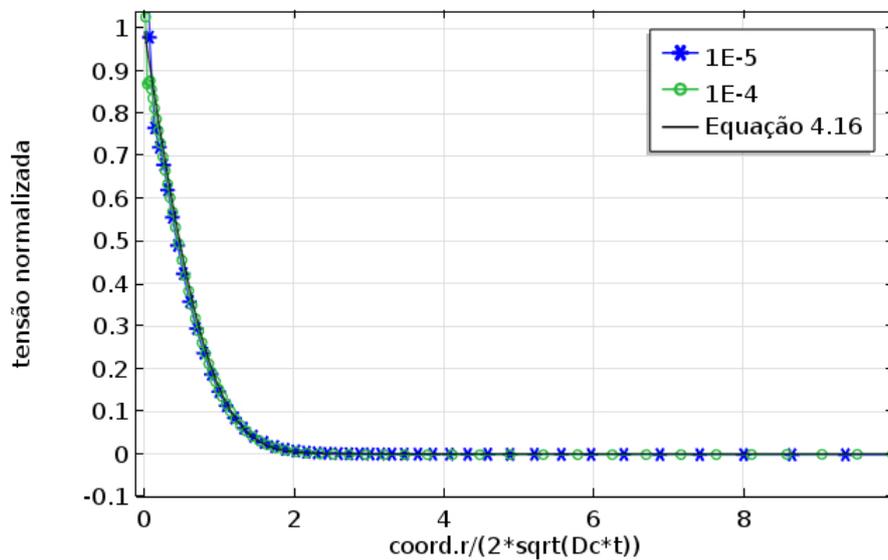


Figura 5.3: Traço do tensor de tensões efetivo normalizado, bem à frente da ponta da trinca ($\theta = 0$). Pressão no poro normalizada versus variável de similaridade $\eta/2$. Símbolos representam os resultados obtidos por elementos finitos para $\nu = 0.4$.

O deslocamento na ponta da trinca (COD - *crack opening displacement*) depende do fator de intensidade de tensões K_I , do módulo de elasticidade G e do raio r , conforme equação (5.1). Essa equação foi plotada juntamente com os resultados obtidos

por elementos finitos (figura 5.4) e mais uma vez demonstram que os resultados estão consistentes.

$$u_2(r, \theta = \pi, \nu) \approx \frac{K_1}{G} \sqrt{\frac{r}{2\pi}} \quad (5.1)$$

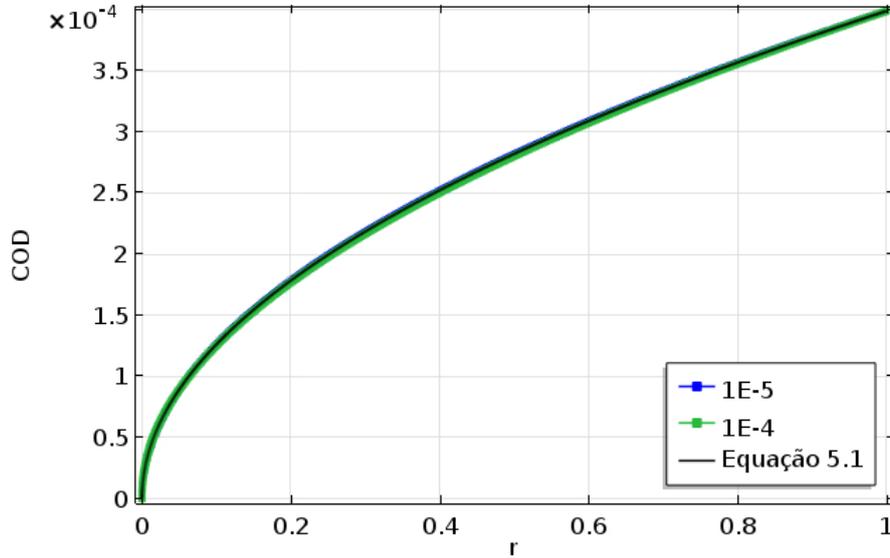


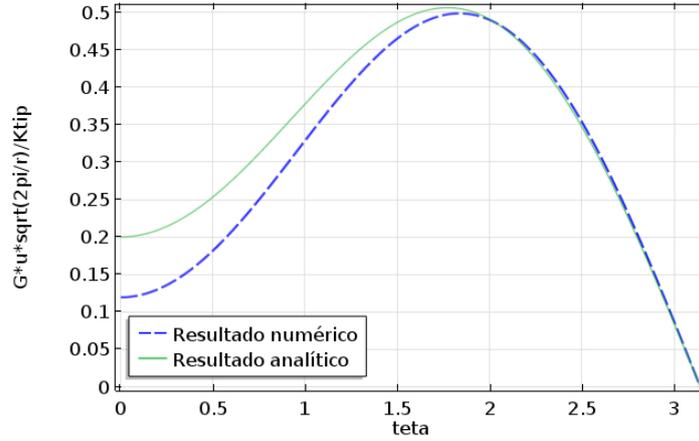
Figura 5.4: Deslocamento na ponta da trinca versus raio. Símbolos representam os resultados obtidos por elementos finitos.

Os resultados demonstrados nas figuras 5.2 a 5.4 confirmam a precisão da solução analítica aproximada dada pelas equações (4.16) e (4.14). Entretanto, também é necessários conferir se o campo de deslocamento na ponta da trinca é compatível com as equações (4.1a) e (4.1b), sendo K_I substituído por K_{tip} . O material bem próximo à ponta da trinca se comporta como um material linear elástico com módulo de cisalhamento G e coeficiente de Poisson ν , com o campo de deslocamento próximo à ponta da trinca dado pela equação (5.2):

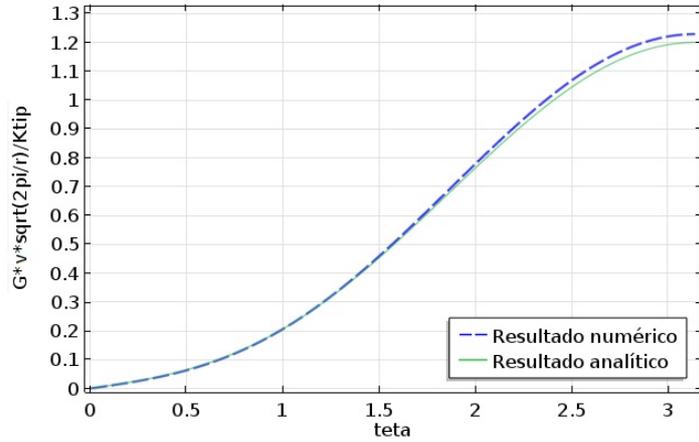
$$\begin{pmatrix} u \\ v \end{pmatrix} = \frac{K_{tip}}{G} \sqrt{\frac{r}{2\pi}} \begin{pmatrix} \cos(\theta/2)[1 - 2\nu + \sin^2(\theta/2)] \\ \sin(\theta/2)[2 - 2\nu - \cos^2(\theta/2)] \end{pmatrix}, r \rightarrow 0 \quad (5.2)$$

A variação angular do deslocamento é determinada avaliando-a em um contorno circular de raio δ próximo à ponta da trinca. Como o pico de pressão no poro acontece em $r_{max} \approx 2\sqrt{D_c t}$ (ou $\eta_{max} \approx 2$), o raio de contorno δ deve ser muito menor do que r_{max} . Para um $\eta = 0.354$, utiliza-se $\delta = 3.734 \times 10^{-3} L^1$ e $t = 5 \times 10^{-5} s$. As figuras 5.5 mostram a variação angular de $G u_\alpha \sqrt{2\pi r} / K_{tip}$ em $r = \delta$ com $\nu = 0.4$. Os resultados representados pela linha tracejada foram obtidos por elementos finitos e a linha cheia representa os valores obtidos com a equação (5.2). A variação angular normalizada do deslocamento obtida por elementos finitos está suficientemente de acordo com o resultado analítico, apesar de que $\eta = 0.354$ enquanto as equação (5.2)

seja válida para $\eta = 0$.



(a)



(b)

Figura 5.5: (a) Variação angular de \bar{u} em $r = \delta$ com $\nu = 0.4$. (b) Variação angular de \bar{v} em $r = \delta$ com $\nu = 0.4$. As linhas tracejadas representam os resultados obtidos por elementos finitos e a linha sólida foi obtida com a equação (5.2)

A variação angular da pressão normalizada $-\bar{p}/erf(\eta/2)$ obtida por elementos finitos no mesmo contorno circular de raio δ , com $\nu = 0.4$ está representada na figura 5.6. No mesmo gráfico está plotado o resultado analítico dado pela equação (4.14), ou seja, $-\bar{p}/erf(\eta/2) = \cos(\theta/2)$.

A variação angular do traço do tensor de tensões efetivo normalizado $\bar{\mathbf{T}}^f/erf(\eta/2)$ obtido por elementos finitos, ainda no contorno circular de raio δ , para o mesmo $\nu = 0.4$, está representada na figura 5.7. Nesse mesmo gráfico, também foi plotado o resultado analítico obtido pela equação (4.16), isto é, $\bar{T}/erf(\eta/2) = \cos(\theta/2)$.

Pode-se notar que tanto a variação angular da pressão normalizada quanto a variação angular da tensão normalizada apresentam uma precisão maior do que a variação angular do campo de deslocamento, uma vez que as expressões analíticas para p e trT^f permitem que essas quantidades sejam avaliadas para quaisquer η .

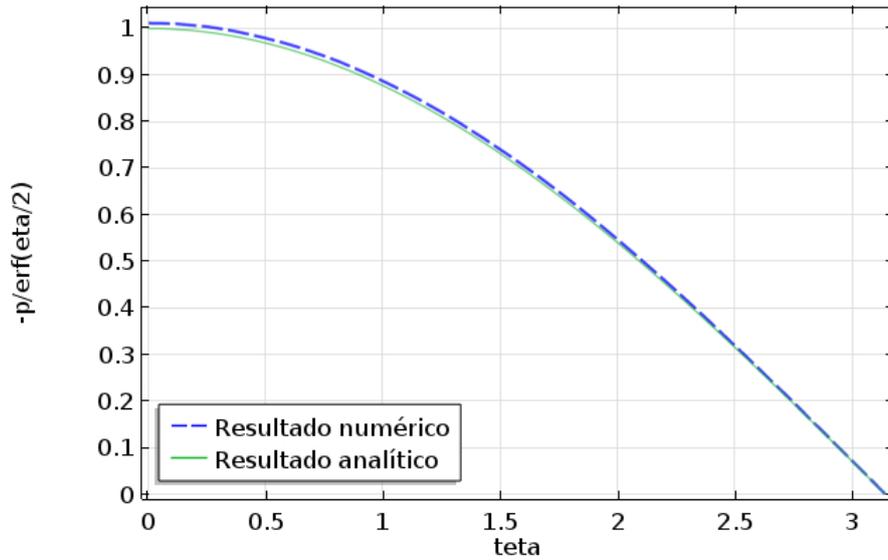


Figura 5.6: Variação angular de $\bar{p}/erf(\eta/2)$ versus θ para $\nu = 0.4$. Símbolos representam os resultados obtidos por elementos finitos e a linha sólida representa o resultado analítico obtido pela equação (4.14).

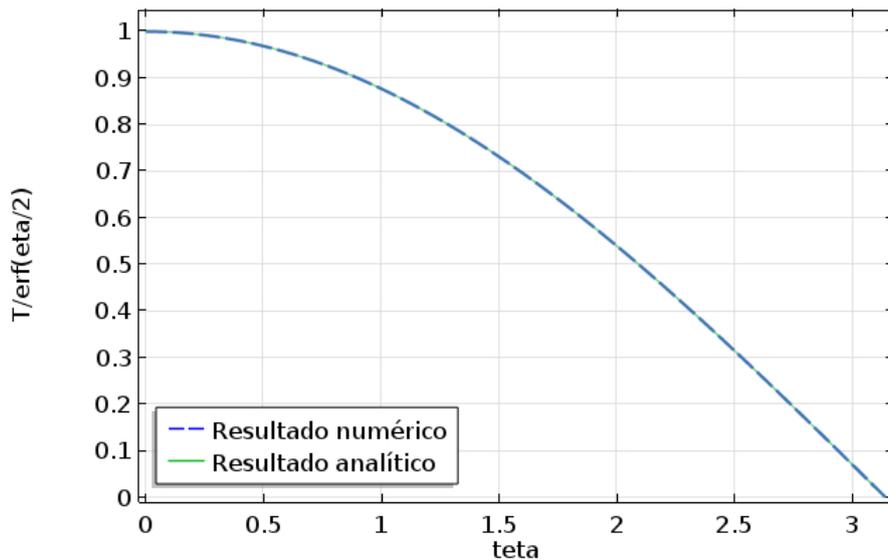
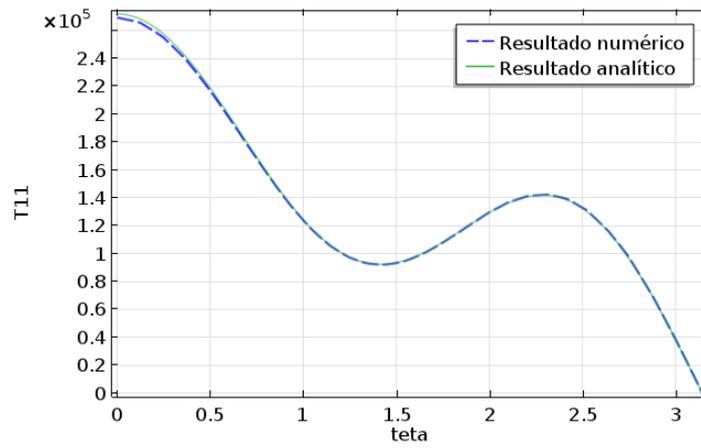


Figura 5.7: Variação angular de $\bar{T}/erf(\eta/2)$ versus θ para $\nu = 0.4$. Símbolos representam os resultados obtidos por elementos finitos e a linha sólida representa o resultado analítico obtido pela equação (4.14).

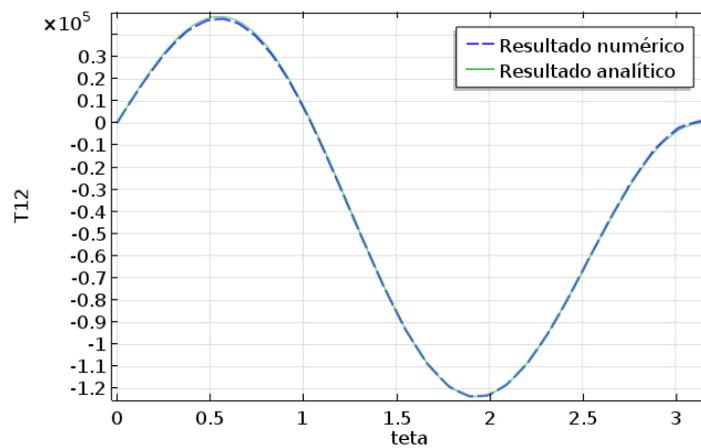
5.2.1 Compreensão dos Fenômenos Acoplados

Para compreender como ocorre a deformação e a difusão do solvente na ponta da trinca, vários gráficos que refletem os fenômenos que ali acontecem são exibidos nesta seção. O gráfico 5.8 mostra que o campo de tensão instantâneo calculado em um raio $r = \delta$ centralizado na ponta da trinca está em grande concordância com a solução da MFLE, dada pelas equações (4.1a) e (4.1b).

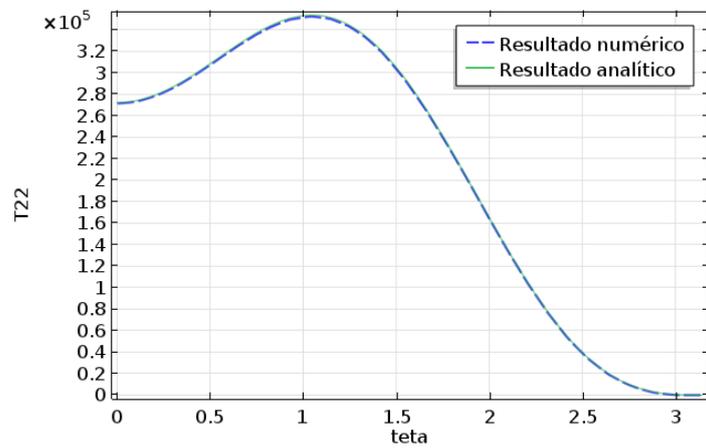
Essa deformação instantânea do hidrogel resulta em um campo de potencial



(a)



(b)



(c)

Figura 5.8: Distribuição do campo de tensão instantâneo em torno da ponta da trinca. As linhas tracejadas representam os resultados obtidos por elementos finitos e a linha sólida foi obtida com as equações (4.1a) e (4.1b).

químico não-homogêneo em torno da ponta da trinca (figura 5.9), enquanto a concentração de solvente continua homogênea. O gradiente do potencial químico promove a difusão do solvente, resultando em um campo de concentração de solvente

não-homogêneo.

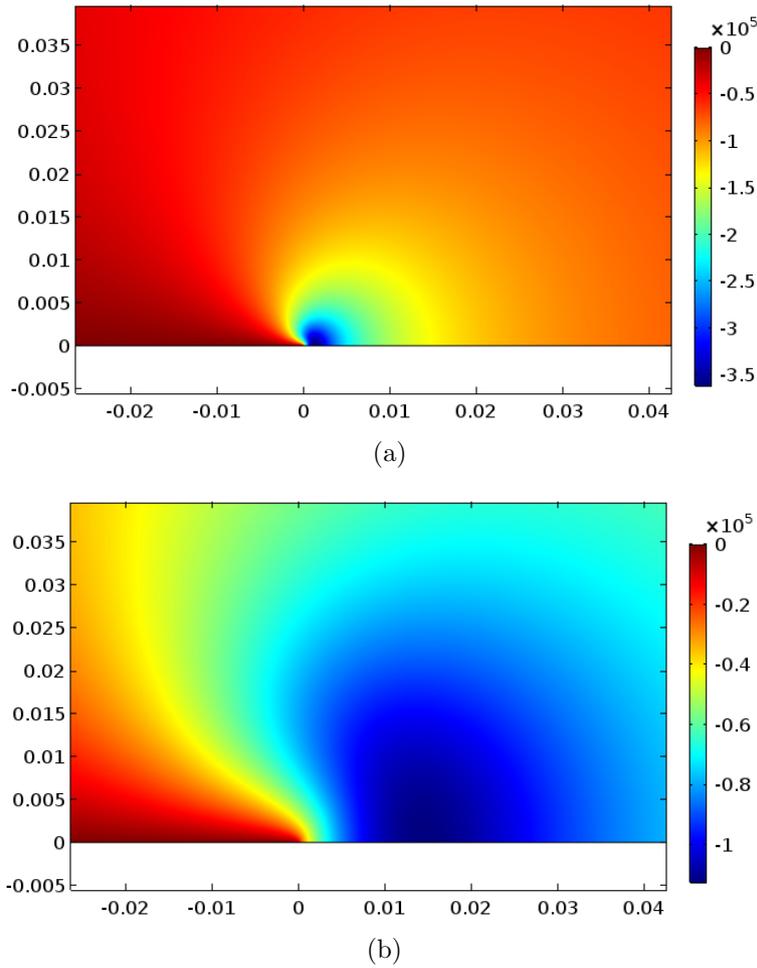


Figura 5.9: Campo de pressão $p = \mu/v$ em uma região próxima à ponta da trinca (a) como uma resposta instantânea ao carregamento (b) no instante de tempo $t = 1e - 4s$.

De acordo com a condição de contorno imposta para o caso de géis imersos no próprio fluido, a pressão na face da trinca é zero. À frente da ponta da trinca há uma relaxação instantânea na pressão devido ao fluxo de solvente induzido pelo gradiente do potencial químico. A distribuição da pressão no poro obtida com a simulação numérica pode ser verificada na figura 5.10.

O solvente migra para a região de mínimo potencial químico e na face da trinca, o gradiente do potencial químico faz com que solvente saia do gel. Quando o gel estiver em equilíbrio, o potencial químico será zero em todo gel, mas a concentração de solvente será um pouco maior na ponta da trinca e menor ao longo da face da trinca. Como um resultado da difusão, o campo de concentração evolui com o tempo, e leva a uma deformação volumétrica na região próxima à ponta da trinca. O gráfico 5.11 mostra a evolução do traço do tensor de Green-St. Venant (\mathbf{E}) em um raio $r = \delta$ à frente da ponta da trinca.

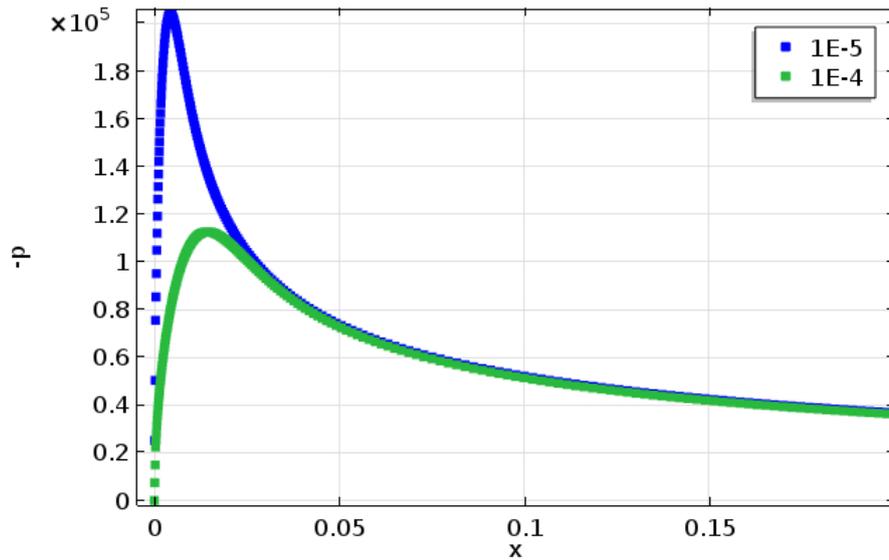


Figura 5.10: Distribuição da pressão no poro logo à frente da ponta da trinca ($\theta = 0$) para $\nu = 0.4$ para três tempos diferentes.

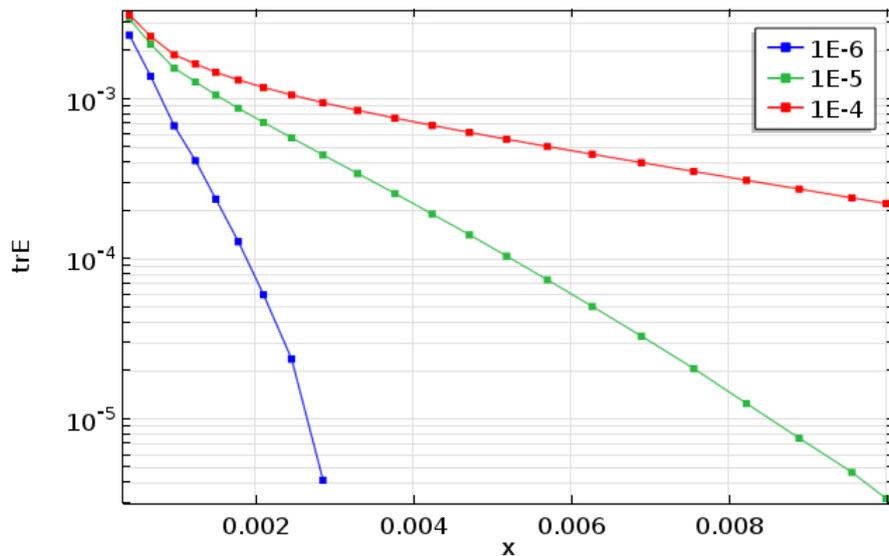
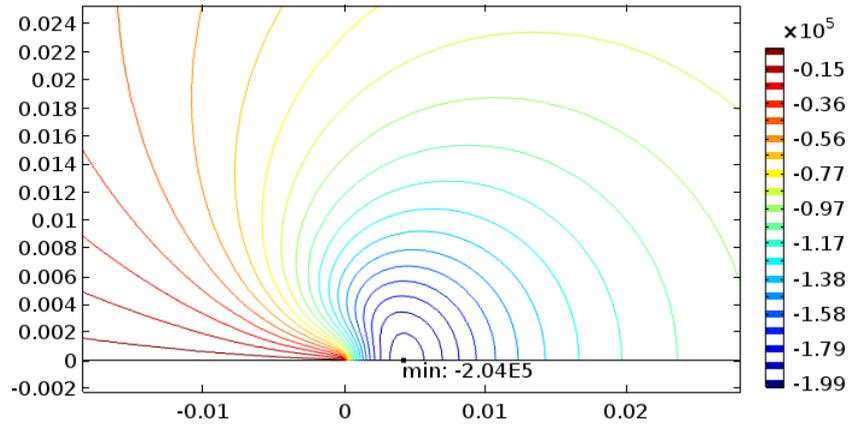


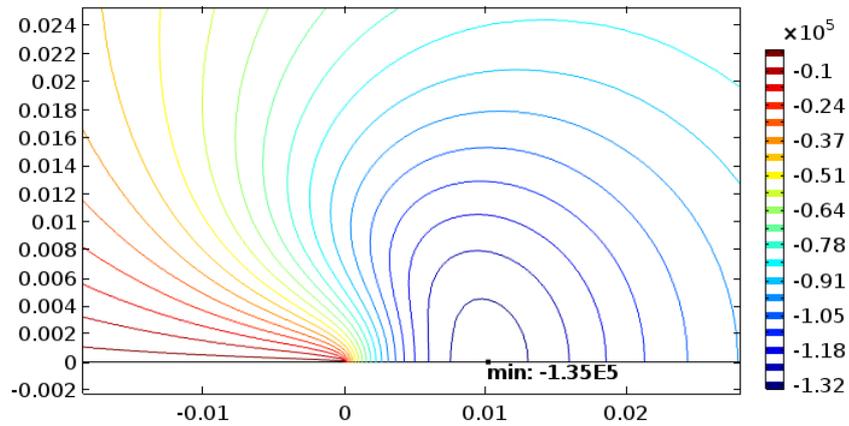
Figura 5.11: Deformação volumétrica no raio $r = \delta$ em torno da ponta da trinca para diversos tempos.

Os gráficos de contorno apresentados na figura 5.12 mostram a evolução da pressão no poro em uma região muito próxima à ponta da trinca em diversos tempos. É possível observar que a máxima pressão ocorre em $x = 1.98\sqrt{D_c t}$ e $y = 0$, o que está de acordo com a solução analítica.

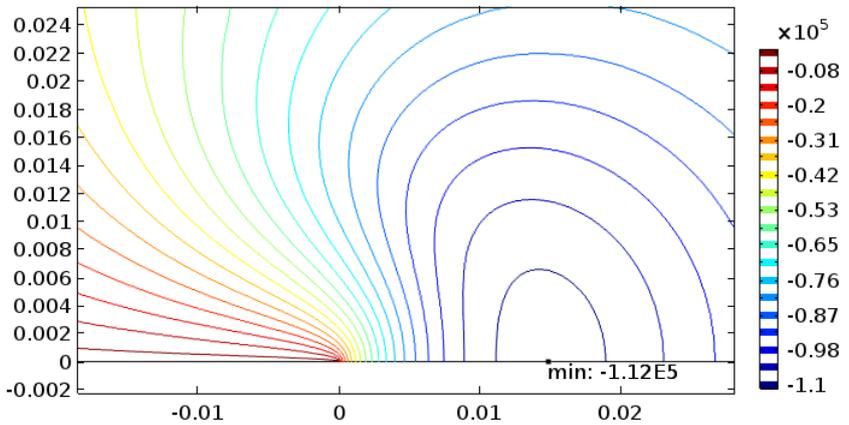
Em sólidos finitos, essa solução não é capaz de simular longos tempos pois as condições de contorno deixariam de ser válidas. Para simular longos tempos, novas condições de contorno deveriam ser impostas. Como a difusão é lenta, em dado tempo a pressão se tornará igual a zero em todo o sólido e este voltará a se comportar como um sólido elástico.



(a)



(b)



(c)

Figura 5.12: Gráfico de contorno da pressão no poro em uma região muito próximo à ponta da trinca (a) para o tempo $t = 1 \times 10^{-5}s$ (b) para o tempo $t = 5 \times 10^{-5}s$ (c) para o tempo $t = 1 \times 10^{-4}$

5.3 Avaliação Analítica da Integral J

Conforme discutido no capítulo 3, a propagação de trinca em uma material poroelástico é acompanhada pela difusão do solvente. Assim, há uma diferença no

valor da integral J quando ela é calculada na ponta da trinca para quando ela é calculada longe da ponta da trinca. Para avaliar analiticamente J_{far} , é preciso calcular:

$$J_{far} = \int_{-\pi}^{\pi} [(\psi - \mu c)\mathbf{I} - \mathbf{F}^T \mathbf{S}] r d\theta \quad (5.3)$$

Nesse caso, foi utilizado o campo de deslocamento no *far-field* igual a:

$$\begin{pmatrix} u \\ v \end{pmatrix} = \frac{K_I}{2G} \sqrt{\frac{r}{2\pi}} \begin{pmatrix} \cos(\theta/2)[K - 1 + 2 \sin^2(\theta/2)] \\ \sin(\theta/2)[K + 1 - 2 \cos^2(\theta/2)] \end{pmatrix} \quad (5.4)$$

Onde $K = 3 - 4\nu$. Resolvendo a integral acima e adotando a direção de propagação no eixo x , obtém-se:

$$J_{far} = -\frac{K_I^2(\nu^2 - 1)}{E} \quad (5.5)$$

Para fazer a mesma análise na ponta da trinca é conveniente definir a integral em termos do valor principal de Cauchy, haja vista que a ponta da trinca contém singularidade. Assim sendo, faz-se necessário integrar isolando a ponta da trinca em um disco de raio r , para daí então tomar o limite de $r \rightarrow 0$, conforme equação abaixo:

$$J_{tip} = \lim_{r \rightarrow 0} \int_{-\pi}^{\pi} [(\psi - \mu c)\mathbf{I} - \mathbf{F}^T \mathbf{S}] r d\theta \quad (5.6)$$

Não obstante, o campo de deslocamento também precisa ser alterado para o campo de deslocamento da ponta da trinca, conforme equação (5.2). Assim, o resultado analítico da equação (5.6) é:

$$J_{tip} = -\frac{K_{tip}^2(\nu^2 - 1)}{E} = -\frac{1}{4} \frac{K_I^2(1 + \nu)}{E(\nu - 1)} \quad (5.7)$$

É possível observar que tanto J_{far} quanto J_{tip} dependem das propriedades intrínsecas do material, E e ν , bem como do fator de intensidade de tensões K_I . A relação entre J_{far} e J_{tip} é dada pela equação abaixo:

$$\frac{J_{far}}{J_{tip}} = 4(\nu - 1)^2 \quad (5.8)$$

Por sua vez, a correlação entre o coeficiente de Poisson e os parâmetros do hidrogel é dada pela equação (5.9).

$$\nu = \frac{1}{2} \frac{C_s v \lambda_0^8 - C_s v \lambda_0^5 + 2\chi \lambda_0^3 - \lambda_0^3 - 2\chi}{2\chi \lambda_0^3 - \lambda_0^3 - 2\chi} \quad (5.9)$$

As unidades de medida dos parâmetros são: v em $L^3 N^{-1}$ e C_s em $L^{-3} N^1$,

enquanto λ_0 e χ são adimensionais. A partir do gráfico representado na figura 5.13, é possível analisar como os parâmetros do hidrogel afetam o coeficiente de Poisson. É possível concluir que quanto menor a taxa de intumescimento (λ_0) e menor for o número de cadeias poliméricas por unidade de volume no estado seco multiplicado pelo volume molecular do solvente ($C_s v$), maior será o coeficiente de Poisson desse hidrogel. Essa combinação faz o gel se tornar mais compressível devido a absorção e desorção de solvente.

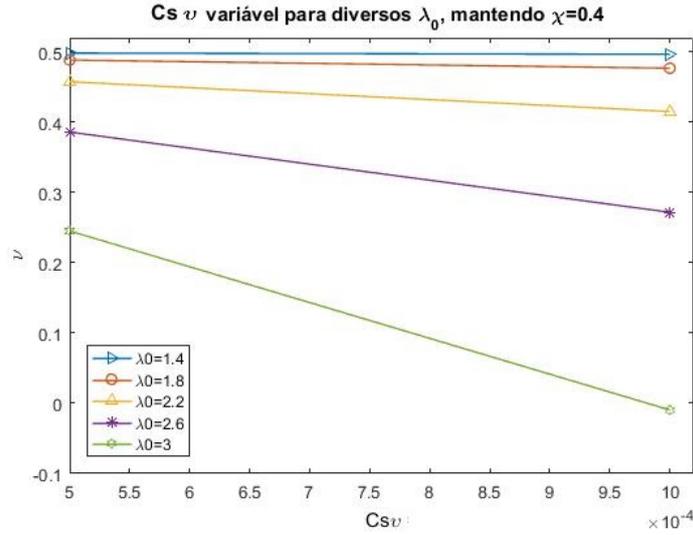


Figura 5.13: Variação do coeficiente de Poisson com a variação de λ_0 e $C_s v$, mantendo $\chi = 0.4$.

De forma análoga, a relação J_{far}/J_{tip} dada pela equação (5.8) pode ser avaliada em função dos parâmetros do hidrogel, conforme o gráfico representado na figura 5.14. Observa-se que quanto maior a taxa de intumescimento (λ_0) e quanto maior forem os parâmetros $C_s v$, maior será a relação J_{far}/J_{tip} , ou seja, maior é a dissipação da energia disponível para propagação da trinca.

O coeficiente de Poisson também está relacionado com interação entre a rede polimérica e o solvente (χ). O hidrogel é um bom solvente caso possua $\chi < 0.5$, e nesse caso, quanto maior a taxa de intumescimento, mais compressível é o gel e maior a relação J_{far}/J_{tip} . Para $\chi = 0.5$, o gel é considerado um solvente indiferente (teta solvente) pois as moléculas de polímero não têm preferência entre outra molécula de polímero ou uma molécula de solvente. Essa relação pode ser vista no gráfico da figura 5.15.

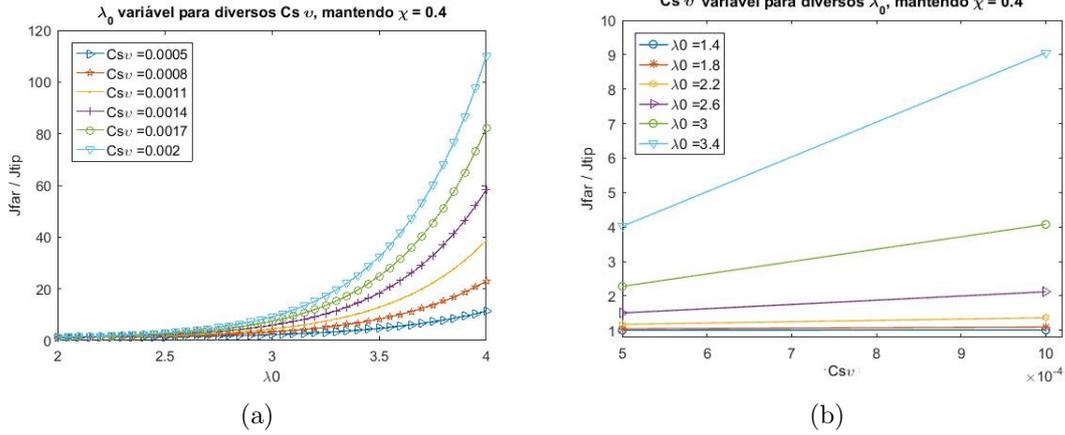


Figura 5.14: (a) Variação da relação J_{far}/J_{tip} para λ_0 variando entre 2 e 4 com diversos valores de C_{sv} (b) Variação da relação J_{far}/J_{tip} para C_{sv} variando entre 0.0005 e 0.001 com diversos valores de λ_0

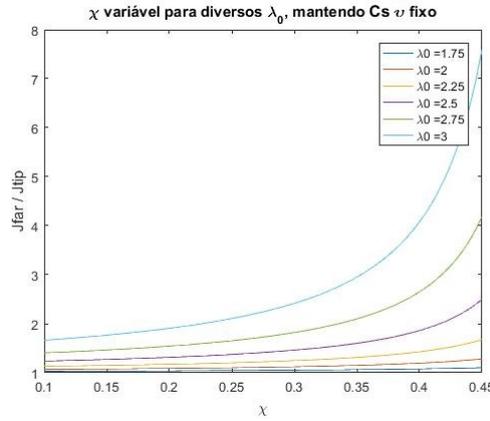


Figura 5.15: Variação da relação J_{far}/J_{tip} de um bom solvente ($\chi < 0.5$) para diversos valores de λ_0 mantendo C_{sv} fixo.

5.4 Avaliação Numérica da Integral J

Para o cálculo da integral J_{far} no COMSOL Multiphysics é necessário fazer um pós-processamento utilizando o Método da Integral no Domínio, dado pela equação (3.38). Para o cálculo do termo de relacionado à não homogeneidade do material, foi utilizado $\mathbf{e} \cdot \int_{\mathcal{B}} \text{Div } \mathbf{C} da$. Importante observar que deve-se fazer o uso da função *ppr* (*polynomial-preserving recovery*), que é um algoritmo para recuperação de derivadas que consiste em interpolação de ordem superior da solução nos elementos de malha em torno de cada vértice de malha.

Analicamente foi obtido J_{far} e J_{tip} , e a partir da relação dada pela equação (3.30), foi obtido $\mathbf{e} \cdot \int_{\mathcal{B}} \mathbf{f} da$. Da solução numérica foram extraídos J_{far} e $\mathbf{e} \cdot \int_{\mathcal{B}} \mathbf{f} da$, adotando a direção de propagação como sendo o eixo x . Como o problema foi resolvido de forma adimensional, a unidade de medida da integral J, M^1T^2 , será

suprimida nos resultados daqui para frente. Os resultados analíticos e numéricos constam na tabela abaixo:

Resultado Analítico			Resultado Numérico	
J_{far}	J_{tip}	$\mathbf{e} \cdot \int_{\mathcal{B}} \mathbf{f} da$	J_{far}	$\mathbf{e} \cdot \int_{\mathcal{B}} \mathbf{f} da$
12.5000	8.6805	3.8194	12.571	3.8672

Tabela 5.3: Resultados analíticos e numéricos obtidos para J_{far} , J_{tip} e $\mathbf{e} \cdot \int_{\mathcal{B}} \mathbf{f} da$.

De acordo com a tabela acima, os resultados numéricos obtidos possuem um erro menor do que 0.6% em relação ao resultados analíticos. Quando o sólido estiver em equilíbrio, o potencial químico será zero em todo o corpo e o último termo da equação (3.36) some. Nesse caso, $J_{far} = J_{tip}$ e a solução voltará a responder de acordo com a solução proposta pela MFLE, porém com um coeficiente de Poisson no equilíbrio (ν_{∞}) menor do que o coeficiente de Poisson inicial (BOUKLAS *et al.*, 2015b). Essa redução no coeficiente de Poisson acontece devido à difusão do solvente, como já discutido na seção anterior.

Estendendo a simulação numérica para o caso de um gel polimérico não-imerso, ou seja, cujo fluxo de solvente é igual a zero na face da trinca ($\mathbf{j} \cdot \mathbf{n} = 0$), os seguintes resultados são obtidos:

J_{far}	$\mathbf{e} \cdot \int_{\mathcal{B}} \mathbf{f} da$
12.6812	-2.8018

Tabela 5.4: Resultados numéricos obtidos para J_{far} e $\mathbf{e} \cdot \int_{\mathcal{B}} \mathbf{f} da$ para um gel polimérico não imerso.

Neste caso, o valor obtido para o termo referente à não homogeneidade do sólido é negativo, diferentemente do caso anterior. No instante inicial, a concentração de solvente é homogênea, ou seja, $J_{far} = J_{tip}$. Quando o corpo está em equilíbrio, a concentração de solvente não é homogênea e o potencial químico tem um valor diferente de zero, o que faz com que o último termo da equação (3.36) não desapareça. Esses resultados estão em consistência com os resultados obtidos por (BOUKLAS *et al.*, 2015b; WANG e HONG, 2012b) que assumiram condições de contorno similares e observaram um aumento na força motriz para propagação da trinca. Retomando à equação (3.36), conclui-se $J_{far} < J_{tip}$ e isso indica que a presença do solvente aumentou a força motriz de propagação da trinca. Para corpos não imersos, não é possível obter uma relação através da MFLE para calcular esses valores quando o corpo está em equilíbrio, sendo necessária a simulação numérica para obter o resultado.

Capítulo 6

Conclusões e Recomendações

Essa dissertação apresentou uma formulação baseada na Mecânica do Contínuo para avaliar a integral J como força motriz na propagação de uma trinca em um sólido poroelástico submetido ao modo I de carregamento. Foi introduzido o conceito de forças configuracionais que permite quantificar o efeito da não homogeneidade na propagação da trinca. Esse valor é obtido através de pós-processamento, integrando o divergente do tensor de Eshelby em todo o corpo e projetando esse vetor na direção do vetor propagação da trinca. Mesmo para materiais homogêneos, nos quais $\mathbf{f} = 0$, esse cálculo se mostra muito relevante pois pode ser usado como um indicador de erro nos problemas homogêneos (MULLER e MAUGIN, 2002).

A simulação numérica proposta teve como objetivo primário confirmar a acurácia da solução analítica proposta por (HUI *et al.*, 2013) e fornecer embasamento para melhor compreensão dos mecanismos de difusão e deformação. A partir da simulação, foi realizado um pós-processamento para obter o termo relacionado à não homogeneidade do material. A simulação não restringe-se somente ao problema estudado: alterando as condições de contorno e as condições iniciais, ou até mesmo aumentando a complexidade da geometria, por exemplo, é possível obter respostas para problemas que não possuem solução analítica, demonstrando assim a importância da simulação numérica.

Através da formulação da integral J e da simulação numérica pode-se constatar que a integral J em meio poroelástico deixa de ser invariante no percurso por conta da presença do solvente, que pode minimizar ou potencializar o campo de tensões aplicado no *far-field*, fazendo com que J_{tip} seja maior ou menor do que J_{far} . Nessa dissertação foi possível observar que um dos fatores que contribuem para isso são as condições de contorno, contudo, essa análise precisa ser estendida para determinar outras possíveis influências.

O modelo proposto para cálculo da integral J é ineficiente para caminhos curvilíneos, ramificações e iniciação da trinca (MIEHE *et al.*, 2010). Por isso, métodos alternativos para modelar a propagação de trinca tem sido avaliados, dentre os

quais, o método de *phase field* (PFM). O PFM tem sido aplicado a uma vasta gama de processos na engenharia de materiais, tais como solidificação (STEINBACH e APEL, 2006), transformação de fase em estado sólido (CHEN, 2002), recristalização (SUWA *et al.*, 2008) e crescimento de grão (HU e CHEN, 2001). O PFM se baseia na teoria da irreversibilidade da termodinâmica e tem mostrado que é muito vantajoso para descrever o complexo processo evolutivo da microestrutura, haja visto que a interface difusa entre duas fases adjacentes pode ser capturada por um gradiente sem a necessidade de rastrear a interface a cada passo da simulação numérica, o que seria muito trabalhoso e oneroso (CHEN *et al.*, 2014).

Referências Bibliográficas

- GUO, J., LUO, J., XIAO, Z. “On the opening profile and near tip fields of an interface crack between a polymeric hydrogel and a rigid substrate”, *Engineering Fracture Mechanics*, v. 153, pp. 91–102, 2016.
- LONG, R., HUI, C.-Y. “Fracture toughness of hydrogels: measurement and interpretation”, *Soft Matter*, v. 12, n. 39, pp. 8069–8086, 2016.
- GUILHERME, M. R., AOUADA, F. A., FAJARDO, A. R., et al. “Superabsorbent hydrogels based on polysaccharides for application in agriculture as soil conditioner and nutrient carrier: A review”, *European Polymer Journal*, v. 72, pp. 365–385, 2015.
- RUDZINSKI, W. E., DAVE, A. M., VAISHNAV, U. H., et al. “Hydrogels as controlled release devices in agriculture”, *Designed monomers and polymers*, v. 5, n. 1, pp. 39–65, 2002.
- CHEN, X., MARTIN, B., NEUBAUER, T., et al. “Enzymatic and chemoenzymatic approaches to synthesis of sugar-based polymer and hydrogels”, *Carbohydrate Polymers*, v. 28, n. 1, pp. 15–21, 1995.
- KASHYAP, N., KUMAR, N., KUMAR, M. R. “Hydrogels for pharmaceutical and biomedical applications”, *Critical Reviews™ in Therapeutic Drug Carrier Systems*, v. 22, n. 2, 2005.
- CORKHILL, P. H., HAMILTON, C. J., TIGHE, B. J. “Synthetic hydrogels VI. Hydrogel composites as wound dressings and implant materials”, *Biomaterials*, v. 10, n. 1, pp. 3–10, 1989.
- LEE, K. Y., MOONEY, D. J. “Hydrogels for tissue engineering”, *Chemical reviews*, v. 101, n. 7, pp. 1869–1880, 2001.
- HOFFMAN, A. S. “Hydrogels for biomedical applications”, *Advanced drug delivery reviews*, v. 64, pp. 18–23, 2012.
- JARRETT, P., EL-HAYEK, R., SAWHNEY, A. S. “Hydrogel drug delivery implants”. dez. 10 2015. US Patent App. 14/965,258.

- DE LIMA, G. G., KANWAR, D., MACKEN, D., et al. “Smart Hydrogels: Therapeutic Advancements in Hydrogel Technology for Smart Drug Delivery Applications”, *Handbook of Polymers for Pharmaceutical Technologies: Bioactive and Compatible Synthetic/Hybrid Polymers, Volume 4*, pp. 1–16, 2015.
- VARDAKIS, J. C., CHOU, D., TULLY, B. J., et al. “Investigating cerebral oedema using poroelasticity”, *Medical engineering & physics*, v. 38, n. 1, pp. 48–57, 2016.
- YASUDA, K., GONG, J. P., KATSUYAMA, Y., et al. “Biomechanical properties of high-toughness double network hydrogels”, *Biomaterials*, v. 26, n. 21, pp. 4468–4475, 2005.
- BEEBE, D. J., MOORE, J. S., BAUER, J. M., et al. “Functional hydrogel structures for autonomous flow control inside microfluidic channels”, *Nature*, v. 404, n. 6778, pp. 588–590, 2000.
- DONG, L., JIANG, H. “Autonomous microfluidics with stimuli-responsive hydrogels”, *Soft matter*, v. 3, n. 10, pp. 1223–1230, 2007.
- CAI, S., LOU, Y., GANGULY, P., et al. “Force generated by a swelling elastomer subject to constraint”, *Journal of Applied Physics*, v. 107, n. 10, pp. 103535, 2010.
- IONOV, L. “Hydrogel-based actuators: possibilities and limitations”, *Materials Today*, v. 17, n. 10, pp. 494–503, 2014.
- LEE, B. P., KONST, S. “Novel hydrogel actuator inspired by reversible mussel adhesive protein chemistry”, *Advanced Materials*, v. 26, n. 21, pp. 3415–3419, 2014.
- KEPLINGER, C., SUN, J.-Y., FOO, C. C., et al. “Stretchable, transparent, ionic conductors”, *Science*, v. 341, n. 6149, pp. 984–987, 2013.
- CHEN, L., FAN, F., HONG, L., et al. “A phase-field model coupled with large elasto-plastic deformation: application to lithiated silicon electrodes”, *Journal of The Electrochemical Society*, v. 161, n. 11, pp. F3164–F3172, 2014.
- TONSOMBOON, K., BUTCHER, A. L., OYEN, M. L. “Strong and tough nanofibrous hydrogel composites based on biomimetic principles”, *Materials Science and Engineering: C*, v. 72, pp. 220–227, 2017.

- HUI, C.-Y., LONG, R., NING, J. “Stress relaxation near the tip of a stationary mode I crack in a poroelastic solid”, *Journal of Applied Mechanics*, v. 80, n. 2, pp. 021014, 2013.
- GIBBS, J. W. *The scientific papers of J. Willard Gibbs*, v. 1. Longmans, Green and Company, 1906.
- BIOT, M. A. “General theory of three-dimensional consolidation”, *Journal of applied physics*, v. 12, n. 2, pp. 155–164, 1941.
- WANG, H. F. “Theory of linear poroelasticity”. 2000.
- COUSSY, O. *Front Matter*. Wiley Online Library, 2004.
- CRETON, C., CICCOTTI, M. “Fracture and adhesion of soft materials: a review”, *Reports on Progress in Physics*, v. 79, n. 4, pp. 046601, 2016.
- TANAKA, T., HOCKER, L. O., BENEDEK, G. B. “Spectrum of light scattered from a viscoelastic gel”, *The Journal of Chemical Physics*, v. 59, n. 9, pp. 5151–5159, 1973.
- SCHERER, G. W. “Measurement of permeability I. Theory”, *Journal of non-crystalline solids*, v. 113, n. 2-3, pp. 107–118, 1989.
- HUI, C.-Y., LIN, Y. Y., CHUANG, F.-C., et al. “A contact mechanics method for characterizing the elastic properties and permeability of gels”, *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, v. 44, n. 2, pp. 359–370, 2006.
- GALLI, M., OYEN, M. “Fast identification of poroelastic parameters from indentation tests”, *Cmes-Computer Modeling in Engineering & Sciences*, v. 48, n. EPFL-ARTICLE-147266, pp. 241–269, 2009.
- HU, Y., ZHAO, X., VLASSAK, J. J., et al. “Using indentation to characterize the poroelasticity of gels”, *Applied Physics Letters*, v. 96, n. 12, pp. 121904, 2010.
- YOON, J., CAI, S., SUO, Z., et al. “Poroelastic swelling kinetics of thin hydrogel layers: comparison of theory and experiment”, *Soft Matter*, v. 6, n. 23, pp. 6004–6012, 2010.
- CHAN, E. P., HU, Y., JOHNSON, P. M., et al. “Spherical indentation testing of poroelastic relaxations in thin hydrogel layers”, *Soft Matter*, v. 8, n. 5, pp. 1492–1498, 2012.

- KALCIOGLU, Z. I., MAHMOODIAN, R., HU, Y., et al. “From macro-to micro-scale poroelastic characterization of polymeric hydrogels via indentation”, *Soft Matter*, v. 8, n. 12, pp. 3393–3398, 2012.
- VAUGHAN, B. L., GALIE, P. A., STEGEMANN, J. P., et al. “A poroelastic model describing nutrient transport and cell stresses within a cyclically strained collagen hydrogel”, *Biophysical journal*, v. 105, n. 9, pp. 2188–2198, 2013.
- DOLBOW, J., FRIED, E., JI, H. “Chemically induced swelling of hydrogels”, *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, v. 52, n. 1, pp. 51–84, 2004.
- HONG, W., ZHAO, X., ZHOU, J., et al. “A theory of coupled diffusion and large deformation in polymeric gels”, *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, v. 56, n. 5, pp. 1779–1793, 2008.
- BIRGERSSON, E., LI, H., WU, S. “Transient analysis of temperature-sensitive neutral hydrogels”, *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, v. 56, n. 2, pp. 444–466, 2008.
- DOI, M. “Gel dynamics”, *Journal of the Physical Society of Japan*, v. 78, n. 5, pp. 052001–052001, 2009.
- CHESTER, S. A., ANAND, L. “A coupled theory of fluid permeation and large deformations for elastomeric materials”, *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, v. 58, n. 11, pp. 1879–1906, 2010.
- DUDA, F. P., SOUZA, A. C., FRIED, E. “A theory for species migration in a finitely strained solid with application to polymer network swelling”, *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, v. 58, n. 4, pp. 515–529, 2010.
- WANG, X., HONG, W. “A visco-poroelastic theory for polymeric gels”. In: *Proc. R. Soc. A*, v. 468, pp. 3824–3841. The Royal Society, 2012a.
- FLORY, P. J. “Thermodynamics of heterogeneous polymers and their solutions”, *The Journal of Chemical Physics*, v. 12, n. 11, pp. 425–438, 1944.
- COLEMAN, B. D., NOLL, W. “The thermodynamics of elastic materials with heat conduction and viscosity”, *Archive for Rational Mechanics and Analysis*, v. 13, n. 1, pp. 167–178, 1963.
- BOUKLAS, N., LANDIS, C. M., HUANG, R. “A nonlinear, transient finite element method for coupled solvent diffusion and large deformation of hydrogels”, *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, v. 79, pp. 21–43, 2015a.

- BOUKLAS, N., LANDIS, C. M., HUANG, R. “Effect of solvent diffusion on crack-tip fields and driving force for fracture of hydrogels”, *Journal of Applied Mechanics*, v. 82, n. 8, pp. 081007, 2015b.
- GURTIN, M. E., PODIO-GUIDUGLI, P. “Configurational forces and the basic laws for crack propagation”, *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, v. 44, n. 6, pp. 905–927, 1996.
- GURTIN, M. E. *Configurational forces as basic concepts of continuum physics*, v. 137. Springer Science & Business Media, 2008.
- BOUKLAS, N., HUANG, R. “Swelling kinetics of polymer gels: comparison of linear and nonlinear theories”, *Soft Matter*, v. 8, n. 31, pp. 8194–8203, 2012.
- BACCA, M., MCMEEKING, R. M. “A viscoelastic constitutive law for hydrogels”, *Meccanica*, v. 52, n. 14, pp. 3345–3355, 2017.
- NOSELLI, G., LUCANTONIO, A., MCMEEKING, R. M., et al. “Poroelastic toughening in polymer gels: A theoretical and numerical study”, *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, v. 94, pp. 33–46, 2016.
- VIGNES, C., PAPADOPOULOS, P. “Material growth in thermoelastic continua: Theory, algorithmics, and simulation”, *Computer Methods in Applied Mechanics and Engineering*, v. 199, n. 17, pp. 979–996, 2010.
- GURTIN, M. E., FRIED, E., ANAND, L. *The mechanics and thermodynamics of continua*. New York, Cambridge University Press, 2010.
- REDDY, J. N. *An introduction to continuum mechanics*. Cambridge university press, 2013.
- CHAVES, E. W. *Notes on continuum mechanics*. Springer Science & Business Media, 2013.
- TRUESDELL, C. A., NOLL, W. *Handbuch der physik*. Berlin, Springer, 1965.
- FLORY, P. J. *Principles of polymer chemistry*. Cornell University Press, 1953.
- DOI, M. *Soft matter physics*. Oxford University Press, 2013.
- KWON, H., ROGALSKY, A. D., KIM, D.-W. “On the measurement of fracture toughness of soft biogel”, *Polymer Engineering & Science*, v. 51, n. 6, pp. 1078–1086, 2011.

- GRIFFITH, A. A. “The phenomena of rupture and flow in solids”, *Philosophical transactions of the royal society of london. Series A, containing papers of a mathematical or physical character*, v. 221, pp. 163–198, 1921.
- ANDERSON, T. L. *Fracture mechanics: fundamentals and applications*. New York, CRC press, 2017.
- IRWIN, G. R. *Onset of fast crack propagation in high strength steel and aluminum alloys*. Relatório técnico, NAVAL RESEARCH LAB WASHINGTON DC, 1956.
- IRWIN, G. R. “Analysis of stresses and strains near the end of a crack traversing a plate”, *Journal of applied mechanics*, v. 24, n. 3, pp. 361–364, 1957.
- RICE, J. R. “A path independent integral and the approximate analysis of strain concentration by notches and cracks”, *Journal of applied mechanics*, v. 35, n. 2, pp. 379–386, 1968.
- JANSSEN, M., ZUIDEMA, J., WANHILL, R. *Fracture Mechanics, Second Edition*. New York, CRC Press, 2004. ISBN: 0415346223.
- LI, F. Z., SHIH, C. F., NEEDLEMAN, A. “A comparison of methods for calculating energy release rates”, *Engineering Fracture Mechanics*, v. 21, n. 2, pp. 405–421, 1985.
- OSADA, Y. *Gels Handbook, Four-Volume Set*, v. 1. Academic Press, 2000.
- WANG, X., HONG, W. “Delayed fracture in gels”, *Soft Matter*, v. 8, n. 31, pp. 8171–8178, 2012b.
- MULLER, R., MAUGIN, G. “On material forces and finite element discretization”, *Computational mechanics*, v. 29, pp. 52–60, 2002.
- MIEHE, C., HOFACKER, M., WELSCHINGER, F. “A phase field model for rate-independent crack propagation: Robust algorithmic implementation based on operator splits”, *Computer Methods in Applied Mechanics and Engineering*, v. 199, n. 45, pp. 2765–2778, 2010.
- STEINBACH, I., APEL, M. “Multi phase field model for solid state transformation with elastic strain”, *Physica D: Nonlinear Phenomena*, v. 217, n. 2, pp. 153–160, 2006.
- CHEN, L.-Q. “Phase-field models for microstructure evolution”, *Annual review of materials research*, v. 32, n. 1, pp. 113–140, 2002.

SUWA, Y., SAITO, Y., ONODERA, H. “Phase-field simulation of recrystallization based on the unified subgrain growth theory”, *Computational materials science*, v. 44, n. 2, pp. 286–295, 2008.

HU, S., CHEN, L. “A phase-field model for evolving microstructures with strong elastic inhomogeneity”, *Acta materialia*, v. 49, n. 11, pp. 1879–1890, 2001.

Apêndice A

Solução Analítica

Neste apêndice é apresentada a solução analítica proposta por (HUI *et al.*, 2013) mais detalhadamente, solução essa que dá origem às equações de pressão no poro (equação (4.14)) e à equação do traço do tensor de tensões (equação (4.16)).

Seguindo a derivação apresentada por (HUI *et al.*, 2013), pelo método de separação de variáveis e simetria, a solução para a equação (4.11) tem a forma:

$$\bar{\phi} = \sum_{n=0}^{\infty} (b_n \eta^{n+1} + d_n \eta^{-n}) \cos\left(\frac{2n+1}{2}\theta\right) \quad (\text{A1})$$

onde b_n e d_n são coeficientes desconhecidos. Utilizando a condição de contorno $\bar{\phi}(\eta, \theta = \pm\pi) = 0$, baseada na hipótese que $tr\mathbf{T}^f(r, \theta = \pm\pi) = 0$, e a condição de simetria na qual $\bar{\phi}$ é uma função ímpar de θ , é possível determinar a variação angular de $\bar{\phi}$ na equação (A1). Na ponta da trinca ($\eta = 0$) e no infinito ($\eta = \infty$) a equação deve estar definida, o que faz com que a equação se reduza a:

$$\bar{\phi} = d_0 \cos(\theta/2) \quad (\text{A2})$$

Por outro lado, como o material é elástico e incompressível no infinito, $tr\mathbf{T}^f = 0$. Utilizando a condição de contorno para a pressão, tem-se:

$$\eta \rightarrow \infty \Rightarrow \phi(\eta \rightarrow \infty) = -\frac{p(\eta \rightarrow \infty)}{1-\nu} = -\frac{1}{1-\nu} \frac{K_I}{\sqrt{2\pi r}} \cos\theta/2 \quad (\text{A3})$$

Comparando as equações (A2) e (A3),

$$d_0 = \frac{1}{1-\nu} \quad (\text{A4})$$

Que permite chegar à equação (A5):

$$\phi = -\frac{K_I}{\sqrt{2\pi r}} \frac{1}{1-\nu} \cos\theta/2 = tr\mathbf{T}^f - \frac{p}{1-\nu} \quad (\text{A5})$$

A próxima etapa é solucionar a equação (4.12) para obter uma expressão para $tr\mathbf{T}^f$. Separando as variáveis na forma $\bar{\mathbf{T}}(\eta, \theta) = h(\eta)g(\theta)$ e substituindo na equação (4.12), obtém-se:

$$\left(\frac{1}{4} + \lambda^2\right)g + \frac{d^2g}{d\theta^2} = 0 \quad (\text{A6a})$$

$$\eta^2 h'' + h' \frac{\eta^3}{2} - \lambda^2 h = 0 \quad (\text{A6b})$$

A solução da equação (A6a) tem a seguinte forma:

$$g = b \cos\left(\sqrt{\left(\frac{1}{4} + \lambda^2\right)}\theta\right) \quad (\text{A7a})$$

Onde b é uma constante arbitrária.

$$\lambda = \sqrt{n(n+1)} \quad n = 0, 1, 2, \dots \quad (\text{A7b})$$

Substituindo a equação (A7b) na equação (A6b), obtém-se:

$$h'' + h' \frac{\eta}{2} - \frac{n(n+1)h}{\eta^2} = 0 \quad (\text{A8})$$

Uma situação particularmente importante é quando $n = 0$, e nesse caso,

$$g_0 = \cos(\theta/2) \quad (\text{A9a})$$

$$h_0 = [A_0 \sqrt{\pi} \text{erf}(\eta/2) + B_0] \cos(\theta/2) \quad (\text{A9b})$$

Onde A_0 e B_0 são constantes arbitrárias. Para $n \geq 0$, h tem um ponto de singularidade em $\eta = 0$. As raízes das equações indiciais são $n+1$ e $-n$, respectivamente. Existem duas soluções linearmente independentes para a equação (A8), sendo uma delas na forma:

$$h_{1n} = \eta^{n+1} \sum_{k=0}^{\infty} a_k \eta^k \quad a_0 \neq 0 \quad (\text{A10})$$

Substituindo a equação (A10) na equação (A8), é possível observar que todos os coeficientes ímpares desaparecem da equação e que o coeficiente a_k satisfaz a relação expressa pela equação (A11).

$$a_{k+2} = -\frac{a_k}{2} \frac{(k+n+1)}{(2n+k+3)(k+2)} \quad k = 0, 2, 4, \dots \quad (\text{A11})$$

Por sua vez, a segunda solução linear independente (h_{2n}) tem a seguinte forma:

$$h_{2n}(\eta) = \eta^{-n} \sum_{k=0}^{\infty} b_k \eta^k \quad (\text{A12a})$$

Onde:

$$b_{k+2} = -\frac{b_k}{2} \frac{(k-n)}{(k+2)(k-2n+1)} \quad k = 0, 2, 4, \dots \quad (\text{A12b})$$

Para essa solução, todos os termos ímpares somem. Além disso, para valores de n inteiros, positivos e ímpares, a segunda solução termina quando $k = n$, por exemplo:

$$h_{2n}(\eta) = \eta^{-n} \sum_{k=0,2,4,\dots}^n b_k \eta^k \equiv \eta^{-n} Q_n(\eta) \quad n = \text{par} > 0 \quad (\text{A12c})$$

Onde $Q_n(\eta) \equiv \sum_{k=0,2,4,\dots}^n b_k \eta^k$ é um polinômio de ordem n . A outra forma de $h_{2n}(\eta)$ é quando n é um inteiro, positivo e par. Para encontrar essa solução, é necessário saber que o infinito é um ponto singular irregular, que tem a forma:

$$h = e^{-\eta^2/4} w \quad (\text{A13a})$$

Substituindo a equação (A13a) na equação (A8), obtém-se:

$$w'' - \frac{\eta}{2} w' - \frac{w}{2} - \frac{n(n+1)}{\eta^2} w = 0 \quad (\text{A13b})$$

Cuja solução tem a forma:

$$w = \sum_{k=0}^{\infty} d_k \eta^{-k} \quad (\text{A14})$$

Substituindo a equação (A14) na equação (A13b), obtém-se que:

$$d_0 = d_2 = 0 \quad (\text{A15})$$

Sendo d_1 arbitrário. Para os outros valores de d , tem-se:

$$d_{k+2} = \frac{2(n(n+1) - k(k+1))}{k+1} d_k \quad k = 1, 2, 3, \dots \quad (\text{A16})$$

Se $d_2 = 0$, todos os termos pares da série somem, logo $d_k \neq 0$ se e somente se k for ímpar. Isso significa que, se n for ímpar, a série da equação (A16) finaliza, já que $d_{n+2} = d_{n+4} = \dots = 0$. Para esse caso, a solução dessa série é dada pela equação abaixo:

$$h^*(\eta) = e^{-\eta^2/4} \sum_{k=1,3,\dots}^n d_k \eta^{-k} \equiv e^{-\eta^2/4} \eta^{-n} P_n \eta \quad n = 1, 3, 5, \dots \quad (\text{A17})$$

onde $P_n \eta \equiv \sum_{k=1,3,\dots}^n d_k \eta^{n-k}$ é um polinômio de grau $n - 1$. Como a função $\bar{\mathbf{T}}(\eta, \theta)$ tem que estar definida em $\eta = 0$ e em $\eta = \infty$ ela é igual a zero, a equação linearmente independente h_{2n} tem que ser excluída da solução, o que resulta em:

$$\bar{\mathbf{T}}(\eta, \theta) = h_0(\eta)g_0(\theta) + \sum_{n=1}^{\infty} h_{1n}(\eta)g_n(\theta) \quad (\text{A18})$$

Para proceder, faz-se necessário dazer uma análise assintótica de $h_{1n}(\eta)$ quando $\eta \rightarrow \infty$. Considere que n seja par. Avaliar isso diretamente é difícil, então primeiramente vale notar que uma solução que é independente de $h_{2n}(\eta)$ pode ser obtida usando a variação de parâmetros, conforme equação abaixo:

$$h_{1n}^*(\eta) = \eta^{-n} Q_n(\eta) \int_0^{\eta} \frac{x^{2n}}{[Q_n(x)]^2} e^{-x^2/4} dx \quad (\text{A19})$$

De acordo com a equação, é possível que $Q_n(\eta)$ tenha raízes reais positivas. Assim sendo, a integral na equação (A19) é divergente. Como $Q_n(\eta)$ também desaparece nessas raízes, $h_{1n}^*(\eta)$ tem uma singularidade removível, o que pode ser verificado após repetidas integrações por partes. A integral na equação (A19) quando $\eta \rightarrow 0$ é:

$$\int_0^{\eta} \frac{x^{2n}}{[Q_n(x)]^2} e^{-x^2/4} dx \approx \frac{\eta^{2n+1}}{(2n+1)[Q_n(0)]^2} \quad \eta \rightarrow 0 \quad (\text{A20})$$

Combinando as equações (A20) e (A19), tem-se:

$$h_{1n}^*(\eta \rightarrow 0) = Q_n(0) \frac{\eta^{n+1}}{(2n+1)[Q_n(0)]^2} \quad (\text{A21})$$

Como h_{2n} é definido na origem, as equações (A21) e (A10) sugerem que $h_{1n}^*(\eta)$ é um múltiplo de $h_{1n}(\eta)$ e portanto, é suficiente para estudar o comportamento de $h_{1n}^*(\eta)$ quando $\eta \rightarrow \infty$. Dada a equação:

$$h_{1n}^*(\eta) = \eta^{-n} Q_n(\eta) \left[\int_0^{\eta_{max}} \frac{x^{2n}}{[Q_n(x)]^2} e^{-x^2/4} dx + \int_{\eta_{max}}^{\eta} \frac{x^{2n}}{[Q_n(x)]^2} e^{-x^2/4} dx \right] \quad (\text{A22})$$

Onde η_{max} é a maior de todas as raízes de $Q_n(\eta)$. Como $\eta^{-n} Q_n \rightarrow b_n$ quando $\eta \rightarrow \infty$, o primeiro termo da equação (A21) é definido igual a:

$$b_n \int_{\eta_{max}}^{\infty} \frac{x^{2n}}{[Q_n(x)]^2} e^{-x^2/4} dx \quad (\text{A23})$$

Note que ambas integrais na equação (A22) são positivos, então o sinal de $h_{1n}^*(\eta)$ quando $\eta \rightarrow \infty$ é determinado pelo sinal de b_n . Isso significa que $h_{1n}^*(\eta \rightarrow \infty)$ é uma função diferente de zero, a menos que $b_n = 0$. Portanto, para satisfazer $\mathbf{T}(\eta \rightarrow \infty, \theta) = 0$, é necessário excluir todos os termos pares da série na equação

(A18).O mesmo argumento mostra que os termos ímpares da série na equação (A18) também devem ser excluídos. Ou seja, a série infinita $\sum_{n=1}^{\infty} h_{1n}(\eta)g_n(\theta)$ tem que ser definida como zero, o que resulta em:

$$\bar{\mathbf{T}}(\eta, \theta) = h_0(\eta)g_0(\theta) = [A_0\sqrt{\pi}\text{erf}(\eta/2) + B_0] \cos(\theta/2) \quad (\text{A24})$$

Usando as equações (A9a) e (A24), tem-se:

$$\text{tr}\mathbf{T}^f = \frac{K_I}{\sqrt{2\pi r}} [A_0\sqrt{\pi}\text{erf}(\eta/2) + B_0] \cos(\theta/2) \quad (\text{A25})$$

Como a condição de contorno $\text{tr}\mathbf{T}^f(\eta \rightarrow \infty) = 0$, chega-se a:

$$\text{tr}\mathbf{T}^f = \frac{K_I B_0}{\sqrt{2\pi r}} \text{erfc}(\eta/2) \cos(\theta/2) \quad (\text{A26})$$

Conbinando as equações (A3) e (A26), obtém-se:

$$\phi = \frac{K_I}{\sqrt{2\pi r}} \frac{1}{(1-\nu)} \cos\theta/2 = \frac{K_I B_0}{\sqrt{2\pi r}} \text{erfc}(\eta/2) \cos(\theta/2) - \frac{p}{(1-\nu)} \quad (\text{A27})$$

Para reforçar a condição $p(\eta = 0, \theta) = 0$, utaliza-se a expressão abaixo:

$$B_0(1-\nu) = 1 \quad (\text{A28})$$

Substituindo a equação (A28) na equação (A27), tem-se:

$$p = -\frac{K_I}{\sqrt{2\pi r}} \text{erf}(\eta/2) \cos(\theta/2) \quad (\text{A29})$$

E o traço do tensor de tensões efetivo é dado por:

$$\text{tr}\mathbf{T}^f = \frac{K_I}{(1-\nu)\sqrt{2\pi r}} \text{erfc}(\eta/2) \cos(\theta/2) \quad (\text{A30})$$