COPPE
Instituto Alberto Luiz Coimbra de Pós-Graduação e Pesquisa de Engenharia
UFRJ

ESTIMAÇÃO DE PARÂMETROS DE MODELOS CONSTITUTIVOS USANDO REÔMETRO MULTIPASSE E SIMULAÇÃO EM OPENFOAM

Juliana Oliveira Pereira

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, COPPE, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Doutor em Engenharia Química.

Orientador: Argimiro Resende Secchi

Rio de Janeiro
Agosto de 2019

ESTIMAÇÃO DE PARÂMETROS DE MODELOS CONSTITUTIVOS USANDO REÔMETRO MULTIPASSE E SIMULAÇÃO EM OPENFOAM

Juliana Oliveira Pereira

TESE 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 DOUTOR EM CIÊNCIAS EM ENGENHARIA QUÍMICA.

Examinada por:

Prof. Argimiro Resende Secchi, D.Sc.

Prof. Príamo Albuquerque Melo Junior, D.Sc.

Prof. Ana Lúcia Nazareth da Silva, D.Sc.

Prof. Juliana Braga Rodrigues Loureiro, D.Sc.

Prof. Monica Feijó Nacacche, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ – BRASIL
AGOSTO DE 2019

Pereira, Juliana Oliveira

Estimação de parâmetros de modelos constitutivos usando reômetro multipasse e simulação em OpenFOAM/Juliana Oliveira Pereira. – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2019.

XXVII, 225 p.: il.; 29, 7cm.

Orientador: Argimiro Resende Secchi

Tese (doutorado) – UFRJ/COPPE/Programa de Engenharia Química, 2019.

Referências Bibliográficas: p. 115 – 127.

1. Fluidos viscoelásticos. 2. Birrefringência induzida por escoamento. 3. Reômetro multipasse. 4. Modelos constitutivos. 5. Simulação computacional. I. Secchi, Argimiro Resende. II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Química. III. Título.

"Não to mandei eu? Esforça-te, e tem bom ânimo; não te atemorizes, nem te espantes; porque o Senhor teu Deus está contigo, por onde quer que andares". (Josué 1: 9)

Dedico este trabalho a Deus, por ter me dado força para superar as dificuldades e os desafios e à minha mãe, que me apoiou em todos os momentos.

Agradecimentos

Primeiramente a Deus, por abençoar a minha vida e ter me dado força, inteligência e ânimo para desenvolver e concluir este trabalho.

Especialmente à minha mãe, Leni de Jesus Oliveira, minha amiga e conselheira, que sempre esteve ao meu lado nos momentos que mais precisei, me apoiando, me tranquilizando e me motivando.

Ao meu irmão, Luciano Oliveira Pereira, por todo carinho e apoio.

Ao meu orientador, Prof. Argimiro Resende Secchi, pela oportunidade, confiança, paciência, ensinamentos, ajudas e incentivos.

À Direção do Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano (IMA/UFRJ) no período de 2014 a 2018, Prof. Luis Cláudio Mendes e Prof. Emerson Oliveira da Silva, pelo apoio e liberação para o desenvolvimento do trabalho.

À Direção atual do Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano (IMA/UFRJ), Profª Maria Inês Bruno Tavares e Prof. Emerson Oliveira da Silva, pelo apoio e compreensão na etapa final do trabalho.

Aos amigos do Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano (IMA/UFRJ), principalmente à Lea Maria de Almeida Lopes, à Mariana Amorim de Almeida e à Aline Faria Lima, pela amizade, incentivo, motivação, conversas e apoio nos momentos difíceis.

À Priscila Ribeiro Santoro Silva por estar sempre presente na minha caminhada. Obrigada pela amizade, força, cumplicidade, apoio e conselhos.

À Thais Machado Farias pela ajuda e incentivo no estudo dos fluidos viscoelásticos.

Um agradecimento especial ao André Moreira de Castro por toda a ajuda na realização dos experimentos no MPR5 e pelo apoio nos momentos difíceis.

Aos alunos de iniciação científica Matheus Calheiros Fernandes Cadorini e Thayná Pinto Reis.

Ao Prof. Paulo Laranjeira da Cunha Lage por viabilizar meu acesso ao LTFD.

À Profª Juliana Braga Rodrigues Loureiro por viabilizar o LIAP/NIDF para a instalação do equipamento MPR5S.

Por fim, agradeço a todos que contribuíram direta e indiretamente para a realização deste trabalho. Muito obrigada!

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

ESTIMAÇÃO DE PARÂMETROS DE MODELOS CONSTITUTIVOS USANDO REÔMETRO MULTIPASSE E SIMULAÇÃO EM OPENFOAM

Juliana Oliveira Pereira

Agosto/2019

Orientador: Argimiro Resende Secchi

Programa: Engenharia Química

Selecionar o modelo constitutivo mais adequado e estimar o seu conjunto de parâmetros para descrever o comportamento reológico de um dado fluido viscoelástico continuam sendo desafios na área de reologia de polímeros. É nesse contexto que o presente trabalho está inserido, visando a utilização da fluidodinâmica computacional e técnicas experimentais para validar uma metodologia para estimação de parâmetros dos termos não lineares dos modelos constitutivos, baseada na viscosidade de cisalhamento e na diferença das tensões principais. Para isso, o processamento de uma amostra de polietileno linear de baixa densidade (LLDPE) foi realizado em um reômetro multipasse de duplo pistão, acoplado a um módulo óptico, que permite a aquisição de imagens de birrefringência induzida por escoamento. Os padrões de franjas brilhantes e escuras, observados nas imagens, foram relacionados ao campo de tensões. O processamento do polímero foi realizado a 140, 150 e 160°C e em três velocidades diferentes, através de uma geometria *slit-die*. Experimentos em reômetros rotacional e capilar também foram realizados para a obtenção dos módulos dinâmicos e da viscosidade de cisalhamento. Em relação à etapa computacional, a partir dos módulos dinâmicos, o espectro de relaxação do material foi determinado e a rotina para estimação de parâmetros dos termos não lineares dos modelos constitutivos foi implementada de forma acoplada ao *solver* viscoelasticFluidFoam, disponível no OpenFOAM, *software* livre de fluidodinâmica computacional. Os resultados mostraram que os modelos constitutivos de Giesekus e Phan-Thien-Tanner exponencial com os parâmetros estimados, foram capazes de representar o comportamento do fluido viscoelástico e predizer satisfatoriamente as observações experimentais obtidas no reômetro multipasse, validando a metodologia proposta.

Abstract of Thesis presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Doctor of Science (D.Sc.)

ESTIMATION OF PARAMETERS OF CONSTITUTIVE MODELS USING MULTIPASS RHEOMETER AND SIMULATION IN OPENFOAM

Juliana Oliveira Pereira

August/2019

Advisor: Argimiro Resende Secchi

Department: Chemical Engineering

To select the most suitable constitutive model and to estimate its set of parameter for describing the rheological behavior of a given viscoelastic fluid, it remains a challenging task in polymer rheology. In this context that the present work is inserted, aiming at the use of computational fluid dynamics and experimental techniques in order to validate a methodology for parameter estimation of nonlinear terms of constitutive models, based on shear viscosity and the difference of the principal stresses. For this, the processing of a low density linear polyethylene (LLDPE) sample was performed in a multipass rheometer of double piston, coupled to an optical module, which allows the acquisition of flow induced birefringence images. The bright and dark fringe patterns observed in the images were related to the stress field. Polymer processing was performed at 140, 150 and 160°C and at three different velocities using a slit-die geometry. Experiments on rotational and capillary rheometers were also performed to obtain the dynamic modules and the shear viscosity. In relation to the computational step, from the dynamic modules, the material relaxation spectrum was determined and the routine for the parameter estimation of nonlinear terms of constitutive models was implemented coupled to the viscoelasticFluidFoam solver, available in OpenFOAM, open source software of computational fluid dynamics. The results showed that Giesekus and exponential Phan-Thien-Tanner constitutive models with the estimated parameters were able to represent the viscoelastic fluid behavior and to predict satisfactorily the experimental observations obtained in the multipass rheometer, validating the proposed methodology.

Sumário

Lista de Figuras **xi**

Lista de Tabelas **xvii**

Nomenclatura **xx**

1 Introdução **1**

1.1 Contextualização e motivação 1

1.2 Objetivos 3

1.3 Estrutura da Tese 4

2 Revisão Bibliográfica **5**

2.1 Objetivos 5

2.2 Modelagem matemática do escoamento de fluidos viscoelásticos . . . 5

2.2.1 Modelos constitutivos não lineares para fluidos viscoelásticos 6

2.2.1.1 Modelo de Giesekus 8

2.2.1.2 Modelo de Phan-Thien-Tanner (PTT) 9

2.3 Resolução numérica do escoamento de fluidos viscoelásticos 10

2.3.1 Métodos numéricos para discretização 10

2.3.2 Metodologias numéricas 12

2.3.3 OpenFOAM e o *solver* viscoelasticFluidFoam 13

2.4 Reômetro Multipasse 16

2.4.1 Birrefringência induzida pelo escoamento 19

3 Materiais e Métodos **28**

3.1 Material utilizado 29

3.2 Reometria rotacional e capilar 29

3.3 Reômetro multipasse 30

3.3.1 Descrição do reômetro multipasse 30

3.3.1.1 Geometrias disponíveis no MPR 33

3.3.1.2 Modos de operação do MPR 34

3.3.2 Experimentos no reômetro multipasse 36

3.4 Metodologias para o processamento das imagens de birrefringência . . 40
3.4.1 *Software* GIMP (*GNU Image Manipulation Program*) 40
3.4.2 Algoritmo baseado em morfologia matemática 42
3.5 Simulação numérica do escoamento utilizando o OpenFOAM 44
3.6 Determinação numérica das funções materiais $\eta(\dot{\gamma})$ e $\eta_u\left(\dot{\varepsilon_u}\right)$ 48
3.6.1 Modelo de Giesekus 48
3.6.2 Modelo de Phan-Thien-Tanner Exponencial 49
3.7 Procedimento para a estimação de parâmetros 50
3.7.1 Espectro de relaxação 50
3.7.2 Parâmetros dos termos não lineares dos modelos constitutivos 51
3.8 Análise de sensibilidade dos parâmetros dos termos não lineares dos modelos constitutivos 55
3.9 Cálculo da matriz de covariância e erro dos parâmetros 56

4 Resultados e Discussão **60**
4.1 Experimentos de reometria rotacional e capilar 60
4.2 Experimentos no reômetro multipasse MPR5S 62
4.2.1 Identificação da ordem das franjas 68
4.2.2 Determinação de $|PSD|$ ao longo da linha central do escoamento 72
4.3 Determinação numérica das funções materiais $\eta(\dot{\gamma})$ e $\eta_u\left(\dot{\varepsilon_u}\right)$ 76
4.4 Determinação do espectro de relaxação do material 79
4.5 Simulação numérica do escoamento utilizando o OpenFOAM 85
4.5.1 Convergência de malha 85
4.5.2 Simulação no OpenFOAM para a obtenção do estado estacionário 88
4.6 Estimação de parâmetros dos termos não lineares dos modelos constitutivos 94
4.7 Simulação computacional do escoamento com os parâmetros estimados 102

5 Conclusões **113**

Referências Bibliográficas **115**

A Fundamentação teórica **128**
A.1 Comportamento reológico dos materiais 128
A.1.1 Funções materiais em regime permanente 129
A.1.2 Viscoleasticidade Linear 135
A.1.3 Modelo Viscoelástico Linear Geral e Espectro de Relaxação 138

B Dados experimentais de reometria rotacional, capilar e reômetro multipasse **142**
B.1 Reometria rotacional e capilar 142
B.1.1 Módulos $G'(\omega)$ e $G''(\omega)$ 142
B.1.2 Viscosidade de cisalhamento 153
B.1.2.1 Reometria rotacional 153
B.1.2.2 Reometria capilar 156
B.1.2.3 Evolução temporal das imagens de birrefringência . . 158
B.1.2.4 Diferença de tensões principais ao longo da linha central do escoamento 163

C Análise de sensibilidade dos parâmetros estimados para os termos não lineares dos modelos constitutivos **170**

D Rotina em linguagem C para a estimação de parâmetros dos termos não lineares dos modelos constitutivos **179**
D.1 Arquivos do viscoelasticFluidFoam 205

E Publicações **224**

Lista de Figuras

2.1 Representação da configuração *dumbbell*. Fonte: FAVERO (2009). Uso autorizado. 8
2.2 Volume de controle e volumes de controles vizinhos, com os respectivos pontos nodais. 11
2.3 Arranjos clássicos para a observação de birrefringência. (a) feixe de luz polarizada propagado através da amostra, com o feixe emergente analisado usando outro polarizador perpendicular ao primeiro. (b) placas de onda inseridas ao longo da trajetória do feixe de luz, permitindo a observação das franjas isocromáticas. Fonte: adaptado de MULLER e VERGNES (1996). 20
2.4 Arranjo clássico com a contagem das franjas para o processamento das imagens de birrefringência. Fonte: SCELSI (2009). Uso autorizado. 23

3.1 Diagrama de blocos contendo as etapas realizadas neste trabalho. . . 28
3.2 Componentes do MPR. Seção central de teste: capilar com 100 mm de comprimento e 1 mm de diâmetro. Fotografia obtida durante treinamento em *Omiga Techonology* (UK, 2014). 31
3.3 Componentes do MPR5S com seção óptica. Fotografia do MPR5S em LIAP/NIDF/UFRJ. 32
3.4 Seção óptica com *slit-die*. (a) Vista superior. (b) Vista lateral. . . . 32
3.5 Esquema dos componentes do módulo óptico para estudos de birrefringência induzida pelo escoamento. Fonte: adaptado do Manual do MPR5S. 33
3.6 Geometria *slit-die*. Fonte: adaptada de LORD *et al.* (2010). 34
3.7 Geometria *cross-slot*. Fonte: adaptada de LORD *et al.* (2010). 34
3.8 Montagem e carregamento do equipamento: pistão, barril, transdutor de pressão e temperatura e válvula de purga inferiores. 37
3.9 Montagem e carregamento do equipamento: seção de teste, barril, pistão e válvula de purga superiores e espaçador. 37
3.10 Esquema da geometria *slit-die*. Fonte: DE CASTRO (2019). Uso autorizado. 38

3.11 Módulo óptico para a obtenção das imagens de birrefringência induzida por escoamento acoplado ao MPR5S. 39
3.12 *Interface* para a especificação das condições do experimento. 40
3.13 Diagrama de bloco da metodologia proposta para o processamento automatizado das imagens. Fonte: adaptado de THOMAZ *et al.* (2016). 42
3.14 Esquema da geometria e malha computacional da *slit-die* utilizada. . 46
3.15 Diagrama de blocos da metodologia proposta para a estimação de parâmetros dos termos não lineares dos modelos constitutivos. 52
3.16 Etapas da metodologia para a estimação de parâmetros dos termos não lineares dos modelos constitutivos associadas aos arquivos. 54
3.17 Diretórios básicos do viscoelasticFluidFoam. Fonte: adaptada de HOLMES *et al.* (2012a). 55

4.1 Módulos $G'(\omega)$ e $G''(\omega)$ obtidos no reômetro AR-2000. 61
4.2 Viscosidade em função da taxa de cisalhamento $\eta(\dot{\gamma})$. 62
4.3 Evolução temporal da queda de pressão durante os experimentos a 140, 150 e 160°C. (a) 0,1 mm/s. (b) 0,25 mm/s. (c) 0,5 mm/s. . . . 63
4.4 Evolução temporal das imagens de birrefringência induzida pelo escoamento obtida a 140°C e 0,1 mm/s. (a) Início do experimento. (b) Antes do estado estacionário. (c) e (d) Durante o estado estacionário. (e) Após o estado estacionário. (f) Término do experimento. 64
4.5 Evolução temporal das imagens de birrefringência induzida pelo escoamento obtida a 140°C e 0,25 mm/s. (a) Início do experimento. (b) Antes do estado estacionário. (c) e (d) Durante o estado estacionário. (e) Após o estado estacionário. (f) Término do experimento. 65
4.6 Evolução temporal das imagens de birrefringência induzida pelo escoamento obtida a 140°C e 0,5 mm/s. (a) Início do experimento. (b) Antes do estado estacionário. (c) e (d) Durante o estado estacionário. (e) Após o estado estacionário. (f) Término do experimento. 66
4.7 Imagens de birrefringência obtidas a 0,1 mm/s. (a) 140°C. (b) 150°C. (c) 160°C. 67
4.8 Imagens de birrefringência obtidas a 0,25 mm/s. (a) 140°C. (b) 150°C. (c) 160°C. 67
4.9 Imagens de birrefringência obtidas a 0,5 mm/s. (a) 140°C. (b) 150°C. (c) 160°C. 68

4.10 Identificação da ordem das franjas para as imagens obtidas a 140°C. (a) 0,1 mm/s. (b) 0,25 mm/s. (c) 0,5 mm/s. 69
4.11 Identificação da ordem das franjas para as imagens obtidas a 150°C. (a) 0,1 mm/s. (b) 0,25 mm/s. (c) 0,5 mm/s. 70
4.12 Identificação da ordem das franjas para as imagens obtidas a 160°C. (a) 0,1 mm/s. (b) 0,25 mm/s. (c) 0,5 mm/s. 71
4.13 Determinação do comprimento do canal da *slit-die* com a ferramenta "limiar" do *software* GIMP. 73
4.14 (a) Demarcação dos limites das franjas escuras com a ferramenta "seleção por cor". (b) Destaque na entrada da *slit-die*. 74
4.15 $|PSD|$ ao longo da linha central do escoamento. (a) 140°C. (b) 150°C. (c) 160°C. 75
4.16 Funções materiais preditas pelo modelo de Giesekus para diferentes valores de α. 77
4.17 Funções materiais preditas pelo modelo de EPTT para diferentes valores de α e $\xi = 0$. 78
4.18 Funções materiais preditas pelo modelo de EPTT para diferentes valores de ξ e $\alpha = 0{,}1$. 78
4.19 (a) χ^2 *versus* N_M. (b) σ_{max} *versus* N_M. (c) $R_{G',G''}$ *versus* N_M. 80
4.20 Valores experimentais e previstos de G' e G'' para a amostra de LLDPE a 140°C. (a) N_M=2. (b) N_M=3. (c) N_M=4. (d) N_M=5. (e) N_M=6. (f) N_M=7. 81
4.21 Valores experimentais e previstos de G' e G'' para a amostra de LLDPE a 150°C. (a) N_M=2. (b) N_M=3. (c) N_M=4. (d) N_M=5. (e) N_M=6. (f) N_M=7. 82
4.22 Valores experimentais e previstos de G' e G'' para a amostra de LLDPE a 160°C. (a) N_M=2. (b) N_M=3. (c) N_M=4. (d) N_M=5. (e) N_M=6. (f) N_M=7. 83
4.23 (a) Esquema da geometria utilizada mostrando as regiões de interesse. (b) Destaque na *slit-die* com os eixos. 86
4.24 Perfis obtidos ao longo da distância entre a linha central e a parede da *slit-die*. (a) Tensão de cisalhamento. (b) Velocidade. 86
4.25 Perfis obtidos ao longo da linha central de escoamento. (a) Pressão. (b) Velocidade. (c) Diferença de tensões principais. 87
4.26 Perfis de pressão obtidos em estado estacionário ao longo da linha central de escoamento. (a) Giesekus a 0,1 mm/s. (b) EPTT a 0,1 mm/s. (c) Giesekus a 0,25 mm/s. (d) EPTT a 0,25 mm/s. (e) Giesekus a 0,5 mm/s. (f) EPTT a 0,5 mm/s. 90

4.27 Perfis do módulo da diferença de tensões principais obtidos em estado estacionário ao longo da linha central de escoamento. (a) Giesekus a 0,1 mm/s. (b) EPTT a 0,1 mm/s. (c) Giesekus a 0,25 mm/s. (d) EPTT a 0,25 mm/s. (e) Giesekus a 0,5 mm/s. (f) EPTT a 0,5 mm/s. 91
4.28 Perfis de velocidade obtidos em estado estacionário ao longo da distância entre a linha central e a parede da *slit-die* em y = 0,75 mm. (a) Giesekus a 0,1 mm/s. (b) EPTT a 0,1 mm/s. (c) Giesekus a 0,25 mm/s. (d) EPTT a 0,25 mm/s. (e) Giesekus a 0,5 mm/s. (f) EPTT a 0,5 mm/s. 92
4.29 Pressão ao longo do tempo. (a) 0,1 mm/s. (b) 0,25 mm/s. (c) 0,5 mm/s. 93
4.30 Velocidade ao longo do tempo. (a) 0,1 mm/s. (b) 0,25 mm/s. (c) 0,5 mm/s. 93
4.31 Regressão linear para os parâmetros estimados do modelo de Giesekus. (a) α_1. (b) α_2. (c) α_3. (d) α_4. 99
4.32 Regressão linear para os parâmetros estimados do modelo de EPTT. (a) α_1. (b) α_2. (c) α_3. (d) α_4. (e) α_5. 100
4.33 Regressão linear para os parâmetros estimados do modelo de EPTT. (a) ξ_1. (b) ξ_2. (c) ξ_3. (d) ξ_4. (e) ξ_5. 101
4.34 Perfis de velocidade preditos pelos modelos de Giesekus e EPTT ao longo da linha central do escoamento. (a) 140°C. (b) 150°C. (c) 160°C. 102
4.35 Perfis de velocidade preditos pelos modelos de Giesekus e EPTT ao longo da distância entre a linha central e a parede da *slit-die* em y = 0,75 mm. (a) 140°C. (b) 150°C. (c) 160°C. 103
4.36 Perfis de pressão preditos pelos modelos de Giesekus e EPTT ao longo da linha central do escoamento. (a) 140°C. (b) 150°C. (c) 160°C. . . . 105
4.37 Queda de pressão experimental e obtida por simulação. (a) 140°C. (b) 150°C. (c) 160°C. 106
4.38 Viscosidade de cisalhamento experimental e obtida por simulação. (a) Modelo de Giesekus. (b) Modelo de EPTT. 107
4.39 Perfis de diferença de tensões principais ao longo da linha central do escoamento experimentais e preditos. (a) Giesekus a 140°C. (b) EPTT a 140°C. (c) Giesekus a 150°C. (d) EPTT a 150°C. (e) Giesekus a 160°C. (f) EPTT a 160°C. 108
4.40 Campos de tensões experimentais e obtidos por simulação a 140°C. (a) Giesekus - 0,1 mm/s. (b) EPTT - 0,1 mm/s. (c) Giesekus - 0,25 mm/s. (d) EPTT - 0,25 mm/s. (e) Giesekus - 0,5 mm/s. (f) EPTT - 0,5 mm/s. 109

4.41 Campos de tensões experimentais e obtidos por simulação a 150°C. (a) Giesekus - 0,1 mm/s. (b) EPTT - 0,1 mm/s. (c) Giesekus - 0,25 mm/s. (d) EPTT - 0,25 mm/s. (e) Giesekus - 0,5 mm/s. (f) EPTT - 0,5 mm/s. 110
4.42 Campos de tensões experimentais e obtidos por simulação a 160°C. (a) Giesekus - 0,1 mm/s. (b) EPTT - 0,1 mm/s. (c) Giesekus - 0,25 mm/s. (d) EPTT - 0,25 mm/s. (e) Giesekus - 0,5 mm/s. (f) EPTT - 0,5 mm/s. 111

A.1 Ilustração para escoamento simples por cisalhamento em estado estacionário, unidirecional e em coordenadas cartesianas. Fonte: adaptada de (DE SOUZA MENDES, 2014) 130
A.2 Curvas de viscosidade *versus* taxa de cisalhamento obtidas em diferentes temperaturas para polietileno de baixa densidade fundido. Fonte: (BIRD *et al.*, 1987) 132
A.3 Viscosidade elongacional $\bar{\eta}$ em função da taxa de elongação e viscosidade η em função da taxa de cisalhamento, respectivamente, para poliestireno fundido. Fonte: (BIRD *et al.*, 1987) 135
A.4 Representação do modelo de *Maxwell* por um modelo mecânico de mola e amortecedor ligados em série. 138

B.1 Evolução temporal das imagens de birrefringência induzida pelo escoamento obtida a 150°C e 0,1 mm/s. (a) Início do experimento. (b) Antes do estado estacionário. (c) e (d) Durante o estado estacionário. (e) Após o estado estacionário. (f) Término do experimento. 158
B.2 Evolução temporal das imagens de birrefringência induzida pelo escoamento obtida a 150°C e 0,25 mm/s. (a) Início do experimento. (b) Antes do estado estacionário. (c) e (d) Durante o estado estacionário. (e) Após o estado estacionário. (f) Término do experimento. 159
B.3 Evolução temporal das imagens de birrefringência induzida pelo escoamento obtida a 150°C e 0,5 mm/s. (a) Início do experimento. (b) Antes do estado estacionário. (c) e (d) Durante o estado estacionário. (e) Após o estado estacionário. (f) Término do experimento. 160

B.4 Evolução temporal das imagens de birrefringência induzida pelo escoamento obtida a 160°C e 0,1 mm/s. (a) Início do experimento. (b) Antes do estado estacionário. (c) e (d) Durante o estado estacionário. (e) Após o estado estacionário. (f) Término do experimento. 161
B.5 Evolução temporal das imagens de birrefringência induzida pelo escoamento obtida a 160°C e 0,25 mm/s. (a) Início do experimento. (b) Antes do estado estacionário. (c) e (d) Durante o estado estacionário. (e) Após o estado estacionário. (f) Término do experimento. 162
B.6 Evolução temporal das imagens de birrefringência induzida pelo escoamento obtida a 160°C e 0,5 mm/s. (a) Início do experimento. (b) Antes do estado estacionário. (c) e (d) Durante o estado estacionário. (e) Após o estado estacionário. (f) Término do experimento. 163

C.1 $\Delta\bar{p} = 10^{-2}$. (a) α_1. (b) α_2. (c) α_3. (d) α_4. 170
C.2 $\Delta\bar{p} = 10^{-3}$. (a) α_1. (b) α_2. (c) α_3. (d) α_4. 171
C.3 $\Delta\bar{p} = 10^{-4}$. (a) α_1. (b) α_2. (c) α_3. (d) α_4. 171
C.4 $\Delta\bar{p} = 10^{-1}$ para α_1. 172
C.5 $\Delta\bar{p} = 10^{-1}$. (a) α_1. (b) α_2. (c) α_3. (d) α_4. (e) α_5. 173
C.6 $\Delta\bar{p} = 10^{-2}$. (a) α_1. (b) α_2. (c) α_3. (d) α_4. (e) α_5. 174
C.7 $\Delta\bar{p} = 10^{-3}$. (a) α_1. (b) α_2. (c) α_3. (d) α_4. (e) α_5. 175
C.8 $\Delta\bar{p} = 10^{-1}$. (a) ξ_1. (b) ξ_2. (c) ξ_3. (d) ξ_4. (e) ξ_5. 176
C.9 $\Delta\bar{p} = 10^{-2}$. (a) ξ_1. (b) ξ_2. (c) ξ_3. (d) ξ_4. (e) ξ_5. 177
C.10 $\Delta\bar{p} = 10^{-3}$. (a) ξ_1. (b) ξ_2. (c) ξ_3. (d) ξ_4. (e) ξ_5. 178

Lista de Tabelas

3.1 Informações da amostra fornecidas pela BRASKEM. 29
3.2 Características térmicas da amostra. (DE CASTRO, 2019). 29
3.3 Condições de contorno utilizadas nas simulações. 46

4.1 Intervalo do estado estacionário. 63
4.2 Queda de pressão no estado estacionário. 64
4.3 Espectro de relaxação com N_M=4 a 140, 150 e 160°C. 84
4.4 Espectro de relaxação com N_M=5 a 140, 150 e 160°C. 84
4.5 Número de elementos hexaédricos das malhas e sua respectiva razão de aspecto. 85
4.6 Parâmetros do modelo de Giesekus com 4 modos de relaxação. (AZAIEZ *et al.*, 1996) 85
4.7 Erro relativo máximo (%) entre as malhas 1 e 2 em relação à malha 3. 88
4.8 Condições do escoamento. 89
4.9 Número de iterações e variação da função objetivo para a estimação de parâmetros dos termos não lineares do modelo de Giesekus. 94
4.10 Número de iterações e variação da função objetivo para a estimação de parâmetros dos termos não lineares do modelo de EPTT. 95
4.11 Valores de perturbação dos parâmetros estimados para os termos não lineares. 95
4.12 Parâmetros estimados (α_k), com os respectivos valores de desvio padrão, para os termos não lineares do modelo de Giesekus com 4 modos de relaxação. 96
4.13 Parâmetros estimados (α_k), com os respectivos valores de desvio padrão, para os termos não lineares do modelo de EPTT com 5 modos de relaxação. 97
4.14 Parâmetros estimados (ξ_k), com os respectivos valores de desvio padrão, para os termos não lineares do modelo de EPTT com 5 modos de relaxação. 98
4.15 Valores para o número de *Reynolds* aparente. 104
4.16 Variação entre os valores de queda de pressão experimentais e preditos. 106

B.1 Valores de $G'(\omega)$, média, desvio padrão e erro normal obtidos nos experimentos a 140°C. 142
B.2 Valores de $G''(\omega)$, média, desvio padrão e erro normal obtidos nos experimentos a 140°C. 144
B.3 Valores de $G'(\omega)$, média, desvio padrão e erro normal obtidos nos experimentos a 150°C. 146
B.4 Valores de $G''(\omega)$, média, desvio padrão e erro normal obtidos nos experimentos a 150°C. 148
B.5 Valores de $G'(\omega)$, média, desvio padrão e erro normal obtidos nos experimentos a 160°C. 149
B.6 Valores de $G''(\omega)$, média, desvio padrão e erro normal obtidos nos experimentos a 160°C. 151
B.7 Valores de $\eta(\dot{\gamma})$, média e desvio padrão obtidos nos experimentos a 140°C. 153
B.8 Valores de $\eta(\dot{\gamma})$, média e desvio padrão obtidos nos experimentos a 150°C. 154
B.9 Valores de $\eta(\dot{\gamma})$, média e desvio padrão obtidos nos experimentos a 160°C. 155
B.10 Valores de $\eta(\dot{\gamma})$, média e desvio padrão obtidos nos experimentos a 140°C. 156
B.11 Valores de $\eta(\dot{\gamma})$, média e desvio padrão obtidos nos experimentos a 150°C. 157
B.12 Valores de $\eta(\dot{\gamma})$, média e desvio padrão obtidos nos experimentos a 160°C. 157
B.13 Módulo da diferença de tensões principais e média da distância dos centros das franjas escuras ao longo da linha central do escoamento para o experimento realizado a 140°C e 0,1 mm/s. 164
B.14 Módulo da diferença de tensões principais e média da distância dos centros das franjas escuras ao longo da linha central do escoamento para o experimento realizado a 140°C e 0,25 mm/s. 164
B.15 Módulo da diferença de tensões principais e média da distância dos centros das franjas escuras ao longo da linha central do escoamento para o experimento realizado a 140°C e 0,5 mm/s. 165
B.16 Módulo da diferença de tensões principais e média da distância dos centros das franjas escuras ao longo da linha central do escoamento para o experimento realizado a 150°C e 0,1 mm/s. 166
B.17 Módulo da diferença de tensões principais e média da distância dos centros das franjas escuras ao longo da linha central do escoamento para o experimento realizado a 150°C e 0,25 mm/s. 166

B.18 Módulo da diferença de tensões principais e média da distância dos centros das franjas escuras ao longo da linha central do escoamento para o experimento realizado a 150°C e 0,5 mm/s. 167
B.19 Módulo da diferença de tensões principais e média da distância dos centros das franjas escuras ao longo da linha central do escoamento para o experimento realizado a 160°C e 0,1 mm/s. 168
B.20 Módulo da diferença de tensões principais e média da distância dos centros das franjas escuras ao longo da linha central do escoamento para o experimento realizado a 160°C e 0,25 mm/s. 168
B.21 Módulo da diferença de tensões principais e média da distância dos centros das franjas escuras ao longo da linha central do escoamento para o experimento realizado a 160°C e 0,5 mm/s. 169

Nomenclatura

A_t	Área transversal ao escoamento $[mm^2]$
C	Coeficiente de tensão óptico $[Pa^{-1}]$
Co	Número de *Courant*
d	Comprimento do meio anisotrópico $[mm]$
D_p	Diâmetro do pistão $[mm]$
$\boldsymbol{D}$	Tensor taxa de deformação $[1/s]$
De	Número de *Deborah*
D_H	Diâmetro hidráulico $[mm]$
e	Função erro
f	Representação genérica para as variáveis preditas
$f(\bar{p})$	Valor das variáveis calculado com os parâmetros estimados
$f(\bar{p} \pm \Delta p)$	Valor das variáveis calculado com a variação do parâmetro
F_{obj}	Função objetivo para estimação de parâmetros dos termos não lineares
g	Módulo de relaxação $[Pa]$
G	Módulo de *Young* $[Pa]$
$G^{'}$	Módulo de armazenamento $[Pa]$
$G^{''}$	Módulo de perda $[Pa]$
G^{*}	Módulo complexo $[Pa]$
$\overline{G_i'}(\omega_i)$	Média dos valores experimentais para o módulo de armazenamento $[Pa]$

$\overline{G_i''}(\omega_i)$ Média dos valores experimentais para o módulo de perda $[Pa]$

$H_{\bar{p}}$ Matriz Hessiana

H Comprimento do canal da *slit-die* $[mm]$

I Tensor unitário

$J_{\bar{p}}$ Matriz Jacobiana

k Ordem das franjas

$K_{i,k}$ Matriz que relaciona a frequência experimental e os tempos de relaxação

$\overline{M}_n$ Massa molar média em número $[g/mol]$

$\overline{M}_w$ Massa molar média em massa $[g/mol]$

$\overline{M}_w/\overline{M}_n$ Índice de polidispersão

$\overline{M}_z$ Massa molar média Z $[g/mol]$

n Fator de correção de Rabinowitsch

N_1 Primeira diferença de tensões normais $[Pa]$

N_2 Segunda diferença de tensões normais $[Pa]$

N_E Número de experimentos

N_M Número de modos de relaxação

N_P Número de parâmetros

p Pressão $[bar]$

$\boldsymbol{p}$ Vetor dos parâmetros dos termos não lineares dos modelos constitutivos

$\bar{p}$ Pârametro estimado para os termos não lineares

P_m Perímetro molhado

Q Vazão volumétrica $[mm^3/s]$

R Raio $[mm]$

$R_{G',G''}$ Coeficiente de correlação de Pearson

Re_{ap} Número de *Reynolds* aparente

S Função objetivo

$\mathbf{T}$ Tensor tensão total $[Pa]$

T_m Temperatura de fusão $[°C]$

T_c Temperatura de cristalização $[°C]$

t Tempo $[s]$

t' Tempo passado $[s]$

t_c Tempo característico do escoamento $[s]$

$\mathbf{U}$ Vetor velocidade $[mm/s]$

U_p Velocidade do pistão $[mm/s]$

U_x Componente da velocidade na direção x $[mm/s]$

$V_{\bar{p}}$ Matriz de covariância dos parâmetros estimados

V_y Matriz de covariância dos erros experimentais

$Var_{\bar{p}}$ Variância dos parâmetros

We Número de *Weissenberg*

W_p Matriz sensibilidade paramétrica

x Direção do escoamento ao longo da distância entre a linha central e a parede da *slit-die* $[mm]$

y Representação genérica para as variáveis experimentais

y Direção do escoamento ao longo da linha central do escoamento $[mm]$

Z Abertura da *slit-die* $[mm]$

Letras Gregas

α Fator de mobilidade, parâmetro dos termos não lineares dos modelos constitutivos

χ^2 Função objetivo para a estimação do espectro de relaxação

$\Delta\sigma$ Diferença de tensões principais $[Pa]$

Δn Índice de birrefringência principal

δ Ângulo de defasagem entre a tensão e a deformação $[rad]$

ΔP Diferença de pressão $[bar]$

$\Delta\bar{p}$ Variação do parâmetro estimado para os termos não lineares

$\Delta\phi$ Diferença de fase na propagação dos feixes extraordinário e ordinário

$\dot{\varepsilon}$ Taxa de elongação $[s^{-1}]$

η_0 Viscosidade a taxa de cisalhamento nula $[Pa.s]$

η^* Viscosidade complexa $[Pa.s]$

η_{ap} Viscosidade aparente $[Pa.s]$

η'' Viscosidade imaginária $[Pa.s]$

$\bar{\eta}_1$ Primeira função viscosidade elongacional $[Pa.s]$

$\bar{\eta}_2$ Segunda função viscosidade elongacional $[Pa.s]$

η' Viscosidade dinâmica $[Pa.s]$

η_p Viscosidade polimérica a taxa de cisalhamento nula $[Pa.s]$

η_s Viscosidade do solvente Newtoniano $[Pa.s]$

η_u Viscosidade elongacional uniaxial $[Pa.s]$

$\bar{\eta}$ Viscosidade elongacional $[Pa.s]$

$\dot{\varepsilon}_u$ Taxa de elongação uniaxial $[s^{-1}]$

$\eta(\dot{\gamma})$ Viscosidade não Newtoniana $[Pa.s]$

γ_{yx} Deformação

γ_0 Amplitude da deformação

$\dot{\gamma}_c$ Taxa de cisalhamento característica do escoamento $[1/s]$

$\dot{\boldsymbol{\gamma}}$ Tensor taxa de cisalhamento $[1/s]$

$\dot{\gamma}_0$ Amplitude da taxa de cisalhamento $[1/s]$

$\dot{\gamma}_p$ Taxa de cisalhamento na parede $[1/s]$

$\dot{\gamma}_{yx}$ Taxa de cisalhamento $[1/s]$

λ Tempo de relaxação $[s]$

Λ Comprimento de onda $[nm]$

$\bar{\lambda}$ Tempo de relaxação característico $[s]$

μ Viscosidade Newtoniana $[Pa.s]$

ω Frequência angular $[rad/s]$

ω_c Frequência de crossover $[rad/s]$

ϕ Ângulo de defasagem entre a tensão e a taxa de cisalhamento $[rad]$

ψ_1 Primeiro coeficiente de tensões normais $[Pa.s^2]$

ψ_2 Segundo coeficiente de tensões normais $[Pa.s^2]$

ρ Massa específica $[kg/m^3]$

σ Desvio padrão

σ_0 Erro experimental

σ_{max} Valor máximo do desvio padrão percentual para os parâmetros estimados

$tan\delta$ Tangente de perda ou dissipação

$\boldsymbol{\tau_p}$ Tensor da tensão para a contribuição polimérica $[Pa]$

$\boldsymbol{\tau_s}$ Tensor da tensão para a contribuição do solvente Newtoniano $[Pa]$

$\boldsymbol{\tau}$ Tensor das tensões $[Pa]$

τ_0 Amplitude da tensão $[Pa]$

τ_{xx} Tensões normais xx $[Pa]$

τ_{yy} Tensões normais yy $[Pa]$

τ_{zz} Tensões normais zz $[Pa]$

τ_{yx} Tensão de cisalhamento yx $[Pa]$

ξ Parâmetro dos termos não lineares do modelo PTT

Subescritos

$_i$ Contador do número de experimentos

$_j$ Contador do modo de relaxação

$_k$ Contador do modo de relaxação

$_p$ Correspondente à contribuição polimérica

$\bar{p}$ Pârametro estimado para os termos não lineares dos modelos constitutivos

$_s$ Correspondente à contribuição do solvente

Sobrescritos

^{exp} Valor experimental de determinada propriedade ou variável

^{sim} Valor simulado de determinada propriedade ou variável

^{T} Transposto

Operacões Matemáticas

$\overset{\triangle}{\boldsymbol{\tau}}$ Derivada convectiva inferior no tempo do tensor das tensões

$\overset{\square}{\boldsymbol{\tau}}$ Derivada de Gordon-Schowalter

$\overset{\triangledown}{\boldsymbol{\tau}}$ Derivada convectiva superior no tempo do tensor das tensões

$tr\left(\boldsymbol{\tau}_{\boldsymbol{p_k}}\right)$ Traço de $\boldsymbol{\tau}_{\boldsymbol{p_k}}$

Siglas

AVSS Adaptive Viscosity Stress Splitting Scheme

BDF Backward Differentiation Formula

BiCGStab Biconjugate Gradient Stabilized

CDS Central Differencing Scheme

CFD Computacional Fluid Dynamics

CG Conjugate Gradient

CUBISTA Convergent and Universally Bounded Interpolation Scheme for the Treatment of Advection

DCPP Double Convected Pom-Pom

DEVSS Discrete Elastic Viscous Split-Stress

DASSLC Differential-Algebraic System Solver

EEME Explicity Elliptic Momentum Equation

EDS Exponential Differencing Scheme

EPTT PTT-Exponencial, Exponential Phan-Thien-Tanner

EVSS Elastic Viscous Split-Stress

FENE-CR Finitely Extensible Nonlinear Elastic Chilcott-Rallison

FENE-P Finitely Extensible Nonlinear Elastic-Peterlin

Feta-PTT Fixed Eta Phan-Thien-Tanner

FIB Flow-Induced Birefringence

FIC Flow-Induced Crystallization

GIMP GNU Image Manipulation Program

HDS Hybrid Diferencial Scheme

HWNP High Weissenberg Number Problem

IMA Instituto de Macromaléculas Professora Eloisa Mano

ILU0 Incomplete LU factorization

K-BKZ Kaye Bernstein Kearsley Zapas

LabVIEW Laboratory Virtual Instrument Engineering Workbench

LCM Lower Convected Maxwell

LIAP Laboratório de Instrumentação Aplicada a Petróleo

LLDPE Polietileno Linear de Baixa Densidade

LPTT PTT-Linear, Linear Phan-Thien-Tanner

LTFD Laboratório de Termofluidodinâmica

MPR MultiPass Rheometer

MEF Método de Elementos Finitos

MVF Método de Volumes Finitos

NIDF Núcleo Interdisciplinar de Dinâmica dos Fluidos

OpenFOAM Open Source Field Operation and Manipulation

PISO Pressure Implicit Splitting of Operators

PSD Principal Stress Difference

PTT Phan-Thien-Tanner

QUICK Quadratic Upwind Interpolation for Convective Kinematics

SAOS Small-Amplitude Oscillatory Shear

S-MDCPP Simplified Modified Double Convected Pom-Pom

SMT Laboratório de Sinais, Multimídia e Telecomunicações

SOR Stress Optical Rule

UCM Upper Convected Maxwell

UDS Upwind Differencing Scheme

WUDS Weighted Upstream Differencing Scheme

XPP Extended Pom-Pom

XPP-DE Extended Pom-Pom Double Equation

XPP-SE Extended Pom-Pom Single Equation

Capítulo 1

Introdução

1.1 Contextualização e motivação

O valor e a aplicação do material polimérico estão associados às suas propriedades finais que dependem de diversas variáveis, como a natureza do polímero, o mecanismo e processo de polimerização e a distribuição de massas molares. Além disso, nas operações de processamento de polímeros, como extrusão e moldagem por injeção, esses materiais encontram-se no estado fundido, sendo submetidos a elevadas temperaturas e a altas taxas de deformação. Dessa forma, a morfologia e, consequentemente, as propriedades mecânicas finais dos materiais poliméricos e de suas misturas são determinadas pelas deformações e tensões pelas quais ficaram submetidos durante o escoamento, motivando assim, o conhecimento do comportamento desses materiais nas condições reais de escoamento (BRETAS e D'ÁVILA, 2010).

O comportamento reológico dos fluidos poliméricos, em geral, é bastante distinto dos fluidos Newtonianos, pois esses materiais são constituídos por cadeias longas, lineares ou ramificadas, com elevada massa molar, que geralmente estão entrelaçadas, formando estruturas complexas, que apresentam a capacidade de serem modificadas sob a ação de uma tensão, podendo retomar uma posição atingida em um passado recente após a sua retirada (BIRD *et al.*, 1987). Além de combinarem efeitos elásticos e viscosos na resposta mecânica, sendo conhecidos como fluidos viscoelásticos, ainda apresentam viscosidade dependente da taxa de deformação aplicada. Tais efeitos não Newtonianos permitem a observação de alguns fenômenos, como o inchamento do extrudado (*die swell*), a presença de diferenças de tensões normais em escoamentos por cisalhamento puro e o efeito de *Weissenberg* (BIRD *et al.*, 1987),(MACOSKO e LARSON, 1994).

Essa resposta reológica complexa pode variar consideravelmente de um material para outro ou mesmo entre diferentes formulações de um mesmo material, o que gera

a necessidade de estabelecer um conjunto ótimo de parâmetros de processamento para cada matéria-prima utilizada, o que na maioria das vezes, exige procedimentos de tentativa-e-erro, que representam um custo elevado para as operações industriais. Com o intuito de eliminar esses procedimentos, há motivação para entender melhor como as propriedades reológicas dos polímeros afetam seu processamento e a qualidade do produto final. Nesse contexto, inserem-se estudos em modelagem e simulação de escoamento de fluidos viscoelásticos e avaliação de diferentes técnicas experimentais que permitam descrever, da forma mais completa possível, o comportamento viscoelástico desses materiais, para a validação dos modelos constitutivos.

Para a modelagem do escoamento de fluidos é necessária a inclusão de uma equação constitutiva que relacione a tensão com a taxa de deformação. No caso dos fluidos viscoelásticos, essa relação é dependente tanto da intensidade e do tipo de deformação, como do tempo (BRETAS e D'ÁVILA, 2010). Dessa forma, grande esforço tem sido concentrado no desenvolvimento de modelos constitutivos que consigam descrever os diferentes efeitos viscoelásticos que surgem no escoamento de fluidos poliméricos durante os processos de transformação (DUARTE *et al.*, 2008; GIESEKUS, 1982; LIKHTMAN e GRAHAM, 2003; MCLEISH e LARSON, 1998; PHAN-THIEN e TANNER, 1977; VERBEETEN *et al.*, 2001a,b, 2002; WAGNER *et al.*, 2008). Associada à modelagem, a simulação de escoamento de fluidos viscoelásticos também tem demandado muita pesquisa e diferentes metodologias têm sido propostas na literatura, com base em diferentes métodos numéricos (ALVES *et al.*, 2000; FATTAL e KUPFERMAN, 2005b; HABLA *et al.*, 2014; LEMOS *et al.*, 2012). Nesse contexto, insere-se a fluidodinâmica computacional (CFD) com a capacidade de gerar geometrias e malhas que permitem representar fisicamente o problema e as eficiência e robustez das técnicas numéricas para simulação, como é o caso dos *solvers* para escoamento de fluidos viscoelásticos, disponíveis em *softwares* livres (FAVERO *et al.*, 2010a,b; HOLMES *et al.*, 2012a; PIMENTA e ALVES, 2017).

Paralelamente ao desenvolvimento de modelos constitutivos e à simulação numérica, é indispensável a utilização de dados experimentais para a estimação dos parâmetros dos modelos constitutivos e a validação dos mesmos. Na literatura, existem muitos estudos relacionados aos fluidos viscoelásticos (AL BALDAWI, 2012; ALVES *et al.*, 2004; CALIN *et al.*, 2010; COLLIS e MACKLEY, 2005; FARIAS, 2014; NASCIMENTO *et al.*, 2010; QUINZANI *et al.*, 1994; REYNOLDS *et al.*, 2018; SOULAGES *et al.*, 2008b), porém estimar o conjunto de parâmetros do modelo constitutivo mais adequado para descrever o comportamento de um dado fluido viscoelástico sob condições de escoamento, continua sendo uma tarefa desafiadora na área de reologia de polímeros. É nesse contexto que se insere a contribuição do presente trabalho, de forma a utilizar diferentes técnicas para a obtenção de

um conjunto de dados experimentais que permitam a estimação de parâmetros dos termos não lineares dos modelos constitutivos, visando a avaliação dos modelos para a predição de propriedades e comportamento de fluidos viscoelásticos sob condições de escoamento, dando continuidade ao trabalho já iniciado no grupo de pesquisa por FARIAS (2014) e, ainda, contribuindo para o uso mais efetivo do *solver* viscoelasticFluidFoam (FAVERO *et al.*, 2010a,b).

1.2 Objetivos

Este trabalho tem como objetivo geral a validação de uma metodologia computacional-experimental para a estimação de parâmetros de modelos constitutivos, visando a predição do comportamento reológico de fluidos viscoelásticos sob as condições de escoamento estudadas no presente trabalho.

Os seguintes objetivos específicos também são perseguidos:

- Obtenção de um conjunto de dados experimentais que permitam descrever de forma adequada a resposta não linear dos fluidos viscoelásticos, incluindo a realização de experimentos nos reômetros convencionais (rotacional e capilar) e no reômetro capilar mutipasse (MPR5S) em diferentes temperaturas.

- Desenvolvimento de técnicas para o processamento das imagens de birrefringência induzida pelo escoamento obtidas no MPR5S.

- Simulação do escoamento de fluido viscoelástico no MPR5S com a geometria *slit-die* usando OpenFOAM, *software* livre de fluidodinâmica computacional.

- Implementação e validação de uma metodologia para a estimação de parâmetros dos termos não lineares dos modelos constitutivos de Giesekus e Phan-Thien-Tanner na abordagem exponencial (EPTT), já implementados no *solver* viscoelasticFluidFoam.

- Estudo comparativo dos modelos de Giesekus e EPTT, em termos da capacidade de predição do comportamento reológico de polietileno linear de baixa densidade fundido.

- Avaliação do efeito da temperatura nos parâmetros dos termos não lineares, visando a contribuição não isotérmica para os parâmetros dos modelos implementados no *solver* viscoelasticFluidFoam.

1.3 Estrutura da Tese

A Tese está organizada em cinco capítulos e cinco apêndices. Este primeiro capítulo apresenta a contextualização do estudo reológico de fluidos viscoelásticos, aspectos que motivam a realização deste trabalho e os objetivos a serem alcançados na Tese. Em seguida, no Capítulo 2, apresenta-se a revisão da literatura sobre a utilização do reômetro multipasse e a técnica de birrefringência induzida pelo escoamento, modelagem matemática do escoamento de fluidos viscoelásticos, com a apresentação dos modelos constitutivos e a simulação do escoamento com o *software* OpenFOAM. Nesse capítulo, buscou-se também apresentar os principais trabalhos na literatura que compararam resultados experimentais com aqueles obtidos por simulação.

O Capítulo 3 descreve a metodologia e os procedimentos experimentais empregados neste trabalho, com destaque para o reômetro capilar multipasse (MPR5S), no contexto experimental e a metodologia proposta para a estimação de parâmetros dos termos não lineares dos modelos constitutivos, realizada simultaneamente com a simulação do escoamento via OpenFOAM.

O Capítulo 4 é dedicado à apresentação e discussão dos resultados obtidos tanto experimentalmente como por simulação numérica com os parâmetros estimados. Ainda é apresentada a análise de sensibilidade dos parâmetros dos modelos constitutivos estudados.

O Capítulo 5 apresenta as principais conclusões do estudo e algumas sugestões para trabalhos futuros.

Ainda, no final do documento constam os Apêndices A, B, C, D e E. No Apêndice A, os conceitos fundamentais sobre reologia de fluidos viscoelásticos estão apresentados. O Apêndice B apresenta as tabelas com os dados experimentais obtidos por reometria rotacional, capilar e no reômetro multipasse. No Apêndice C estão os gráficos referentes à análise de sensibilidade dos parâmetros. No Apêndice D, os códigos para a estimação de parâmetros dos termos não lineares dos modelos constitutivos são mostrados, enquanto que no Apêndice E, estão apresentadas as principais publicações geradas durante a realização deste trabalho.

É importante mencionar que as atividades referentes ao desenvolvimento deste trabalho foram realizadas no Laboratório de Termofluidodinâmica (LTFD) do Programa de Engenharia Química da COPPE/UFRJ e no Laboratório de Instrumentação Aplicada a Petróleo (LIAP), localizado no Núcleo Interdisciplinar de Dinâmica dos Fluidos (NIDF) do Programa de Engenharia Mecânica da COPPE/UFRJ.

Capítulo 2

Revisão Bibliográfica

2.1 Objetivos

Este capítulo tem como objetivo apresentar uma revisão da literatura sobre a modelagem matemática do escoamento de fluidos viscoelásticos, os modelos constitutivos não lineares que são capazes de predizer o escoamento desses materiais e a resolução numérica desses modelos, com destaque para o uso da fluidodinâmica computacional. Também são abordadas técnicas experimentais para o estudo da reologia de polímeros, com foco no Reômetro Capilar Multipasse (MPR5S), que permite a utilização da técnica de birrefringência induzida pelo escoamento.

2.2 Modelagem matemática do escoamento de fluidos viscoelásticos

O estudo do escoamento isotérmico, laminar e incompressível de fluidos viscoelásticos envolve a resolução da equação da continuidade e da equação do movimento:

$$\nabla \cdot (\mathbf{U}) = 0 \tag{2.1}$$

$$\frac{\partial (\rho \mathbf{U})}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \mathbf{U}\mathbf{U}) = -\nabla p + \nabla \cdot \boldsymbol{\tau} \tag{2.2}$$

sendo ρ a massa específica, $\mathbf{U}$ o vetor velocidade, p a pressão e $\boldsymbol{\tau}$ o tensor das tensões. O termo referente à força gravitacional está incorporado no termo correspondente ao gradiente de pressão (BIRD *et al.*, 1987).

Para fluidos poliméricos, o tensor das tensões pode ser representado como a soma das contribuições Newtoniana e viscoelástica. Dessa forma, esses fluidos são considerados uma mistura de solvente e um soluto polimérico BIRD *et al.* (1987) e a Equação 2.2 é reescrita decompondo o termo das tensões nas duas contribuições,

como mostrado a seguir:

$$\frac{\partial(\rho\mathbf{U})}{\partial t} + \nabla\cdot(\rho\mathbf{U}\mathbf{U}) = -\nabla p + \nabla\cdot\boldsymbol{\tau_s} + \nabla\cdot\boldsymbol{\tau_p} \tag{2.3}$$

em que $\boldsymbol{\tau_s}$ é a contribuição Newtoniana do solvente, dada por:

$$\boldsymbol{\tau_s} = \eta_s\dot{\boldsymbol{\gamma}} \tag{2.4}$$

sendo η_s a contribuição Newtoniana para a viscosidade e $\dot{\boldsymbol{\gamma}}$ é o tensor taxa de cisalhamento, definido por:

$$\dot{\boldsymbol{\gamma}} = \left(\nabla\mathbf{U} + [\nabla\mathbf{U}]^T\right) \tag{2.5}$$

O tensor das tensões viscoelásticas $\boldsymbol{\tau_p}$ é dado de acordo com o modelo constitutivo escolhido. Esses modelos são provenientes de teorias sobre reologia de fluidos, como teoria cinética, teoria de redes de soluções concentradas e polímeros fundidos e teoria da reptação (LARSON, 1988). Em geral, $\boldsymbol{\tau_p}$ é representado na formulação multimodo, mostrada na Equação 2.6, em que N_M é o número de modos de relaxação. Para maiores informações sobre a formulação multimodo, consultar o Apêndice A, Seção A.1.3.

$$\boldsymbol{\tau_p} = \sum_{k=1}^{N_M} \boldsymbol{\tau_{p_k}} \tag{2.6}$$

Nesses modelos, o tensor $\boldsymbol{\tau_p}$ não pode ser escrito explicitamente em função do gradiente de velocidades, como no caso da contribuição Newtoniana. Dessa forma, o sistema de equações a ser analisado passa a ser composto pelas Equações 3.1 e 3.2, juntamente com outra equação diferencial para a definição de $\boldsymbol{\tau_p}$. Além disso, os componentes de $\boldsymbol{\tau_p}$ são incógnitas do problema, juntamente com a pressão e os componentes da velocidade (FAVERO, 2009).

2.2.1 Modelos constitutivos não lineares para fluidos viscoelásticos

Os modelos constitutivos devem ser capazes de descrever os diferentes efeitos viscoelásticos que surgem no escoamento desses materiais durante o processo de transformação, possibilitando maior compreensão do processo e otimização das condições operacionais. Nesse contexto, inserem-se os modelos viscoelásticos não lineares que, apesar de apresentarem maior complexidade, são capazes de descrever, ao menos qualitativamente efeitos elásticos e características não lineares, como diferenças de tensões normais e viscosidade não Newtoniana, sendo, portanto, estudados no presente trabalho. Segundo BRETAS e D'ÁVILA (2010), esses

modelos são adequados nos casos em que as taxas de deformação são elevadas. Como as operações de processamento de polímeros fundidos ocorrem a altas taxas de deformação, a modelagem do comportamento viscoelástico durante o processamento requer o uso de modelos não lineares.

Apesar dos modelos não lineares serem mais realistas, grande esforço continua sendo concentrado na área de modelagem matemática de escoamentos viscoelásticos, pois ainda não existe um modelo que possa ser utilizado adequadamente para todos os diferentes fluidos poliméricos, principalmente em escoamentos nos quais o material esteja submetido tanto ao cisalhamento quanto à elongação. Além disso, a escolha de um modelo constitutivo com um determinado nível de sofisticação depende de muitos fatores, como a complexidade matemática, o número de parâmetros a serem estimados e o esforço computacional, aliados à necessidade de se descrever o comportamento do material polimérico.

Os modelos constitutivos não lineares podem ser classificados como diferenciais e integrais. Os modelos diferenciais, que são de interesse deste trabalho, podem ser obtidos a partir da generalização do fluido viscoelástico linear (Apêndice A, Seção A.1.3), na sua forma diferencial, mostrado na Equação 2.7, com algumas modificações que consistem na substituição das derivadas em relação ao tempo pela derivada convectiva no tempo e/ou inclusão de termos não lineares e parâmetros nas equações. A derivada convectiva foi proposta para que as equações constitutivas ficassem independentes do movimento dos eixos do sistema de coordenada utilizado (BIRD e WIEST, 1995; BIRD *et al.*, 1987).

$$\boldsymbol{\tau} + \lambda \frac{\partial \boldsymbol{\tau}}{\partial t} = \eta_P \dot{\boldsymbol{\gamma}} \tag{2.7}$$

A Equação 2.8 representa a derivada convectiva superior:

$$\overset{\nabla}{\boldsymbol{\tau}}_{\boldsymbol{p_k}} = \frac{D}{Dt}\boldsymbol{\tau}_{\boldsymbol{p_k}} - [(\nabla \boldsymbol{U})^T \cdot \boldsymbol{\tau}_{\boldsymbol{p_k}}] - [\boldsymbol{\tau}_{\boldsymbol{p_k}} \cdot \nabla \boldsymbol{U}] \tag{2.8}$$

Para tensores simétricos:

$$\overset{\nabla}{\boldsymbol{\tau}}_{\boldsymbol{p_k}} = \frac{D}{Dt}\boldsymbol{\tau}_{\boldsymbol{p_k}} - [\boldsymbol{\tau}_{\boldsymbol{p_k}} \cdot \nabla \boldsymbol{U}] - [\boldsymbol{\tau}_{\boldsymbol{p_k}} \cdot \nabla \boldsymbol{U}]^T \tag{2.9}$$

Outra formulação, denominada derivada convectiva inferior é mostrada na Equação 2.10:

$$\overset{\triangle}{\boldsymbol{\tau}}_{\boldsymbol{p_k}} = \frac{D}{Dt}\boldsymbol{\tau}_{\boldsymbol{p_k}} + [\nabla \boldsymbol{U} \cdot \boldsymbol{\tau}_{\boldsymbol{p_k}}] + [\boldsymbol{\tau}_{\boldsymbol{p_k}} \cdot (\nabla \boldsymbol{U})^T] \tag{2.10}$$

sendo $\frac{D}{Dt}\boldsymbol{\tau}_{\boldsymbol{p_k}}$ a derivada material:

$$\frac{D}{Dt}\boldsymbol{\tau}_{\boldsymbol{p_k}} = \frac{\partial}{\partial t}\boldsymbol{\tau}_{\boldsymbol{p_k}} + \boldsymbol{U} \cdot \nabla \boldsymbol{\tau}_{\boldsymbol{p_k}} \tag{2.11}$$

Os principais modelos constitutivos não lineares diferenciais encontrados na literatura são: UCM (*Upper Convected Maxwell*) e LCM (*Lower Convected Maxwell*), que são generalizações do modelo de *Maxwell* linear e aplicam, respectivamente, a derivada convectiva superior (Equação 2.8) e a derivada convectiva inferior (Equação 2.10); modelos de Oldroyd-B (OLDROYD e WILSON, 1950) e Giesekus (GIESEKUS, 1982), que derivam da teoria cinética; o modelo de Phan-Thien-Tanner (PTT) (PHAN-THIEN e TANNER, 1977), que deriva da teoria de rede de soluções concentradas e polímeros fundidos e os modelos Pom-Pom (MCLEISH e LARSON, 1998) e eXtended Pom-Pom (XPP) (VERBEETEN *et al.*, 2001a,b, 2002), derivados da teoria da reptação. Uma descrição mais completa dos modelos pode ser encontrada em AL BALDAWI (2012); BIRD *et al.* (1987); LARSON (1988); MACOSKO e LARSON (1994). Os primeiros modelos obtidos a partir da generalização do modelo de *Maxwell* não conseguiram descrever corretamente o comportamento dos materiais poliméricos e a viscosidade elongacional finita para altas taxas de elongação. As limitações desses modelos foram melhoradas com o modelo de Giesekus e Phan-Thien-Tanner (PTT), que são de interesse deste trabalho e serão descritos a seguir.

2.2.1.1 Modelo de Giesekus

O modelo de Giesekus, proposto por GIESEKUS (1982), se baseia na teoria elástica *dumbbell*, representada na Figura 2.1, em que o fluido polimérico é representado como uma configuração esfera/mola. Nesta configuração as esferas representam o centro de massa do sistema e estão relacionadas com a interação hidrodinâmica entre o solvente e as macromoléculas da solução polimérica e a mola representa o efeito da elasticidade da macromolécula e seu comportamento é descrito pela Lei de Hooke.

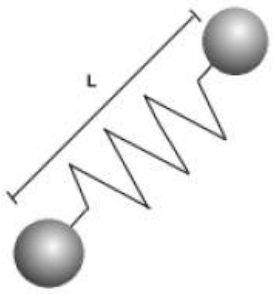


Figura 2.1: Representação da configuração *dumbbell*. Fonte: FAVERO (2009). Uso autorizado.

No modelo de Giesekus foi introduzido um efeito anisotrópico na definição da força de arrasto sobre as esferas. O modelo resulta em uma equação que contém

um termo não linear dado pelo produto entre o tensor das tensões, conforme mostrado na Equação 2.12. Esse termo permite predições mais realistas das tensões em escoamentos por cisalhamento e, segundo MACOSKO e LARSON (1994), com o modelo de Giesekus se obtém resultados melhores para escoamentos por cisalhamento quando comparado ao modelo de Oldroyd-B, porém, não produz bons resultados em escoamentos livre de cisalhamento (elongacional). Dessa forma, o modelo é capaz de descrever o comportamento pseudoplástico corretamente, mas não é muito acurado na descrição da viscosidade elongacional, pois apresenta um comportamento monotônico da evolução da viscosidade elongacional em função do tempo para altos valores da taxa de deformação, o que leva a patamares permanentes e finitos da viscosidade elongacional após ser atingido o estado estacionário (BIRD *et al.*, 1987).

$$\boldsymbol{\tau_{p_k}} + \lambda_k \overset{\nabla}{\boldsymbol{\tau}}_{\boldsymbol{p_k}} + \alpha_k \frac{\lambda_k}{\eta_{p_k}} \left(\boldsymbol{\tau_{p_k}} \cdot \boldsymbol{\tau_{p_k}} \right) = 2\eta_{p_k} \boldsymbol{D} \tag{2.12}$$

sendo o tensor taxa de deformação $\boldsymbol{D}$ definido como:

$$\boldsymbol{D} = \frac{1}{2} \left(\nabla \mathbf{U} + [\nabla \mathbf{U}]^T \right) \tag{2.13}$$

O parâmetro do termo não linear (α_k), cuja magnitude varia entre 0 e 1, é chamado de fator de mobilidade e está associado ao movimento Browniano anisotrópico ou ao arrasto hidrodinâmico anisotrópico das moléculas de polímero no meio (BIRD *et al.*, 1987).

2.2.1.2 Modelo de Phan-Thien-Tanner (PTT)

O modelo Phan-Thien-Tanner (PHAN-THIEN e TANNER, 1977), conhecido como PTT, é derivado da teoria de rede de soluções concentradas e polímeros fundidos (*Network theory of concentrated solutions and melts*) (BIRD *et al.*, 1987). O modelo pode ser representado em duas abordagens: linear e exponencial, conforme mostrado nas Equações 2.14 e 2.15, respectivamente:

$$\left(1 + \alpha_k \frac{\lambda_k}{\eta_{p_k}} tr\left(\boldsymbol{\tau_{p_k}} \right) \right) \boldsymbol{\tau_{p_k}} + \lambda_k \overset{\square}{\boldsymbol{\tau}}_{\boldsymbol{p_k}} = 2\eta_{p_k} \boldsymbol{D} \tag{2.14}$$

$$exp\left(\alpha_k \frac{\lambda_k}{\eta_{p_k}} tr\left(\boldsymbol{\tau_{p_k}} \right) \right) \boldsymbol{\tau_{p_k}} + \lambda_k \overset{\square}{\boldsymbol{\tau}}_{\boldsymbol{p_k}} = 2\eta_{p_k} \boldsymbol{D} \tag{2.15}$$

sendo $tr\left(\boldsymbol{\tau_{p_k}} \right)$ o traço de $\boldsymbol{\tau_{p_k}}$, que está associado com a energia elástica da rede e $\overset{\square}{\boldsymbol{\tau}}_{\boldsymbol{p_k}}$ é a derivada de Gordon-Schowalter, que tem a forma:

$$\overset{\square}{\boldsymbol{\tau}}_{\boldsymbol{p_k}} = \overset{\nabla}{\boldsymbol{\tau}}_{\boldsymbol{p_k}} + \xi_k \left(\boldsymbol{\tau_{p_k}} \cdot \boldsymbol{D} + \boldsymbol{D} \cdot \boldsymbol{\tau_{p_k}} \right) \tag{2.16}$$

O modelo apresenta dois parâmetros para os termos não lineares: α_k e ξ_k. O parâmetro α_k está relacionado com a predição das propriedades elongacionais: quando um filamento de fluido é estirado axialmente, a oposição ao estiramento é tanto maior quanto menor for α_k. Assim, um α_k maior corresponde a um fluido com uma viscosidade elongacional menor. Do ponto de vista numérico, soluções são obtidas mais facilmente quando $\alpha_k < 1$. A viscosidade elongacional predita pelos modelos de Giesekus e LPTT (PTT-Linear) atinge patamares permanentes e finitos em elevados valores de taxa de elongação, enquanto que com o modelo EPTT (PTT-Exponencial), a viscosidade elongacional atinge um valor máximo e decresce com o aumento da taxa de elongação. Já o parâmetro ξ_k está relacionado à predição da diferença de tensões normais e, geralmente, o valor próximo de 0,2 é usado para esse parâmetro (BIRD *et al.*, 1987).

2.3 Resolução numérica do escoamento de fluidos viscoelásticos

2.3.1 Métodos numéricos para discretização

A importância e utilização da simulação computacional têm aumentado muito devido a alguns fatores como: melhoria dos equipamentos e condições de operação, custo de experimentos, impossibilidade de realização de experimentos, detalhes não capturados pelos experimentos, maior velocidade computacional e memória. Nesse contexto, insere-se a fluidodinâmica computacional (*Computational Fluid Dynamics - CFD*) que pode ser definida como um conjunto de técnicas de simulação computacional usadas para predizer os fenômenos físicos ou físico-químicos que ocorrem em escoamento. O procedimento de resolução numérica usual de CFD consiste na discretização do domínio e das equações diferenciais parciais que descrevem o problema a ser estudado. Assim, as equações diferenciais parciais são aproximadas por um sistema de equações algébricas ou por um sistema de equações algébrico-diferenciais ordinárias em um conjunto de pontos discretos no espaço (método das linhas), compondo o que se chama de malha computacional (MALISKA, 2004).

Os métodos numéricos mais empregados para a solução do escoamento de fluidos viscoelásticos são: diferenças finitas, elementos finitos e volumes finitos. O método das diferenças finitas foi o primeiro a ser empregado (CROCHET e PILATE, 1976; PERERA e WALTERS, 1977). O método de elementos finitos (MEF) é o método mais utilizado para simulação de escoamentos viscoelásticos e um dos trabalhos pioneiros foi o de (VIRIYAYUTHAKORN e CASWELL, 1980), com o desenvolvimento de uma técnica em elementos finitos para modelos viscoelásticos

integrais. Os trabalhos na literatura que utilizaram o método de volumes finitos (MVF), apresentaram vantagens em relação aos demais, como: maior estabilidade numérica, menor quantidade de memória requerida e menor tempo computacional para soluções de mesma qualidade (XUE *et al.*, 1995, 2004, 1999).

O método dos volumes finitos, de interesse do presente trabalho, consiste em obter a aproximação numérica da equação diferencial parcial a partir da integração das equações de transporte que regem o escoamento do fluido em todos os volumes de controle obtidos pela discretização do domínio. Segundo MALISKA (2004), em geral, o método dos volumes finitos envolve as seguintes etapas:

1. Decomposição do domínio do problema em volumes de controle, conforme mostrado na Figura 2.2;
2. Formulação da integral das equações de balanço para cada volume de controle;
3. Aproximação das integrais por integração numérica;
4. Aproximação dos valores de variáveis e suas derivadas nas fronteiras do volume por interpolação com os pontos nodais;
5. Montagem e solução do sistema algébrico ou algébrico-diferencial discreto.

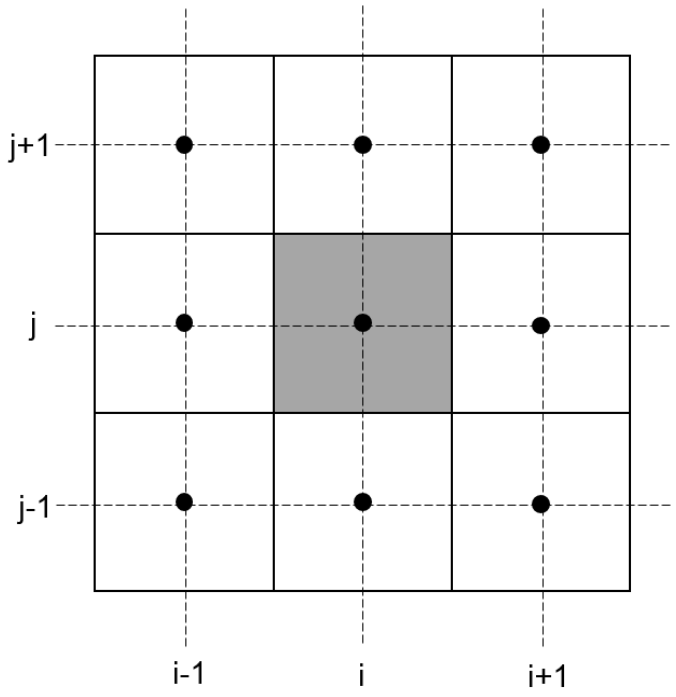


Figura 2.2: Volume de controle e volumes de controles vizinhos, com os respectivos pontos nodais.

Para a etapa de aproximação das derivadas nas fronteiras do volume de controle, existem diversos esquemas de interpolação na literatura a partir dos valores das variáveis localizadas nos centros dos volumes de controle adjacentes, tais como: diferenças centrais (*Central Differencing Scheme - CDS*), upwind (*Upwind Differencing Scheme - UDS*), exponencial (*Exponential Differencing Scheme - EDS*), híbrido (*Hybrid Diferencial Scheme - HDS*), Power-Law (*Power-Law Differencing Scheme*), WUDS (*Weighted Upstream Differencing Scheme*). Ainda existem esquemas de alta ordem, que possuem um grau mais elevado de acurácia, apresentando ordem de aproximação superior a dois (LEMOS *et al.*, 2012; MUNIZ *et al.*, 2008), QUICK (*Quadratic Upwind Interpolation for Convective Kinematics*), MINMOD (HARTEN, 1983), o CUBISTA (*Convergent and Universally Bounded Interpolation Scheme for the Treatment of Advection*)(ALVES *et al.*, 2003), dentre outros.

Para maiores informações sobre os métodos mencionados, consultar BAAIJENS *et al.* (2017); LEMOS (2011); MALISKA (2004); SCHÄFER (2006).

2.3.2 Metodologias numéricas

Uma dificuldade presente nos trabalhos que utilizam modelos constitutivos não lineares é o conhecido HWNP (*High Weissenberg Number Problem*) (KEUNINGS, 1986), que consiste na dificuldade de se obter soluções para escoamentos com elevados números de *Weissenberg* (produto entre o tempo de relaxação λ do material e a taxa de cisalhamento característica do escoamento $\dot{\gamma}_c$, $We = \lambda\dot{\gamma}_c$), independentemente do método de discretização, dos esquemas de interpolação e do método iterativo da solução das equações ou modelo constitutivo utilizado. Na tentativa de resolver esse problema, existem na literatura, esquemas de interpolação especiais (LEMOS *et al.*, 2012; MUNIZ *et al.*, 2008) e metodologias numéricas tais como a EEME (*explicity elliptic momentum equation* (KING *et al.*, 1988)), a EVSS (*elastic viscous split-stress* (PERERA e WALTERS, 1977; RAJAGOPALAN *et al.*, 1990)), a DEVSS (*discrete elastic viscous split-stress* (GUÉNETTE e FORTIN, 1995)) e a AVSS (*adaptive viscosity stress splitting scheme* (SUN *et al.*, 1996)). Segundo FAVERO (2009), essas metodologias caracterizam-se por utilizar algum artifício para estabilizar os métodos numéricos através do aumento do caráter elíptico da equação de movimento pela introdução de um operador elíptico. Uma descrição detalhada das metodologias pode ser obtida em FAVERO (2009). Há também abordagens usando conformação em escala logarítmica (*log-conformation*) para tratar o escoamento com elevado número de *We* (COMMINAL *et al.*, 2015, 2018; FATTAL e KUPFERMAN, 2005a; HABLA *et al.*, 2014; PIMENTA e ALVES, 2017), cuja qualidade da metodologia foi avaliada por MARTINS (2016).

A metodologia DEVSS, de interesse deste trabalho, foi proposta por GUÉNETTE e FORTIN (1995). Os autores mostraram que a metodologia pode ser aplicada à resolução de modelos reológicos sem a necessidade de mudanças de variáveis, sendo assim, genérica e aplicável a todos os modelos constitutivos. Na formulação DEVSS é introduzido um termo difusivo adicional em cada lado da equação da conservação da quantidade de movimento (Equação 2.17), adquirindo a seguinte forma:

$$\frac{\partial\left(\rho\mathbf{U}\right)}{\partial t}+\nabla\cdot\left(\rho\mathbf{U}\mathbf{U}\right)-\left(\eta_s+\kappa\right)\nabla\cdot\left(\nabla\mathbf{U}\right)=-\nabla p+\nabla\cdot\boldsymbol{\tau_p}-\kappa\nabla\cdot\left(\nabla\mathbf{U}\right) \quad (2.17)$$

sendo κ um número positivo relacionado com parâmetros do modelo constitutivo. Segundo GUÉNETTE e FORTIN (1995), o valor $\kappa=\eta_p$ pode ser uma boa escolha.

FAVERO *et al.* (2010a) apresentaram uma metodologia em que é sugerida que a viscosidade seja calculada de forma tensorial e com correção explícita para $\boldsymbol{\tau}$, tendo a seguinte forma:

$$\frac{\partial\left(\rho\mathbf{U}\right)}{\partial t}+\nabla\cdot\left(\rho\mathbf{U}\mathbf{U}\right)-\nabla\cdot\left(\boldsymbol{\eta_T}\cdot\nabla\mathbf{U}\right)=-\nabla p+\nabla\cdot\boldsymbol{\tau}-\nabla\cdot\left(\boldsymbol{\eta_T}\cdot\nabla\mathbf{U}\right) \quad (2.18)$$

É válido mencionar que as Equações 2.17 e 2.18 são matematicamente idênticas à Equação 2.2, mas numericamente são diferentes, pois, como é prática nas simulações em CFD, os termos do lado esquerdo da equação são resolvidos implicitamente e os do lado direito são resolvidos explicitamente (FAVERO, 2009).

2.3.3 OpenFOAM e o *solver* viscoelasticFluidFoam

Muitos pacotes de CFD utilizam volumes finitos, como o OpenFOAM (*Open Field Operation and Manipulation*), *software* livre de interesse deste trabalho (FAVERO, 2009; WELLER *et al.*, 1998) e *softwares* comerciais como o CFX (ANSYS Inc.) e o Phoenics CFD (CHAM Ltd.), que apresentam as desvantagens de serem códigos fechados e possuírem custos elevados com licenças. De acordo com SILVA (2008), a maioria desses pacotes é dividida em cinco elementos principais: gerador de geometria, que representa a geometria do problema físico através dos seus componentes geométricos (pontos, curvas, superfícies e volumes), introduzindo a geometria no ambiente computacional e definindo o domínio de cálculo; gerador de malha, que permite a divisão do domínio em pequenos subdomínios, chamados elementos (polígonos ou poliedros), obtendo-se, assim o domínio computacional que é uma aproximação da geometria do problema físico; pré-processamento que consiste na modelagem física do escoamento com a seleção dos fenômenos físicos ou químicos,

definição das propriedades do fluido e especificação das condições de contorno nos elementos da malha associados ao contorno do domínio; resolução numérica (*solver*), que é a parte principal de um pacote CFD pois implementa as técnicas numéricas e seus parâmetros para resolver o problema físico de modo apropriado; e o pós-processamento que inclui ferramentas que permitem a visualização de campos escalares, vetoriais e tensoriais, facilitando a análise do resultado. O OpenFOAM é baseado em um conjunto eficiente e flexível de módulos escritos em C++ que são usados com intuito de construir *solvers*, utilitários e bibliotecas (WELLER *et al.*, 1998). No *software*, os *solvers* são aplicativos para resolver problemas específicos de engenharia enquanto os utilitários são aplicativos desenvolvidos para executar tarefas de pré e pós-processamento e as bibliotecas são usadas pelos *solvers* e utilitários. Segundo SILVA (2008) e FAVERO (2009), entre as principais vantagens do uso do OpenFOAM estão: código aberto e escrito em C++, ferramentas de geração de malha e visualizador de resultados incorporados ao *software*, utilização de diferentes malhas: estruturada, não estruturada e móveis, possibilidade de interação direta com os desenvolvedores do pacote, ampla faixa de aplicações na engenharia, possibilidade de executar simulações de grande porte em um *cluster* de computadores, possibilidade de importação e exportação de resultados, disponibilidade de diferentes *solvers* para a resolução de sistemas lineares de equações e variedade dos esquemas de interpolação. Quanto ao pós-processamento, o OpenFOAM possui uma ferramenta para pós-processamento dos resultados denominada de paraFoam adaptada do ParaView (http://www.paraview.org/), que é uma multiplataforma de código aberto para análise e visualização de dados. Para maiores informações sobre o OpenFOAM, recomenda-se consultar SILVA (2008), FAVERO (2009) e FARIAS (2014).

O *solver* viscoelasticFluidFoam, utilizado no presente trabalho, foi desenvolvido e implementado no OpenFOAM por FAVERO (2009) para resolver escoamento isotérmico de fluidos viscoelásticos. No *solver* estão presentes os seguintes modelos constitutivos diferenciais não lineares para escoamento de fluidos viscoelásticos na formulação multimodo: Giesekus, LPTT (forma linear do modelo Phan-Thien-Tanner), EPTT (forma exponencial do modelo Phan-Thien-Tanner), DCPP (*Double Convected Pom-Pom constitutive model*), FENE-CR (*Finitely Extensible Nonlinear Elastic Chilcott-Rallison*), FENE-P (*Finitely Extensible Nonlinear Elastic-Peterlin*), Feta-PTT (*Fixed Eta Phan-Thien-Tanner*), Leonov, Oldroyd-B, S-MDCPP (*Simplified Modified Double Convected Pom-Pom*), White-Metzner com o modelo Carreau-Yasuda para a viscosidade, XPP-DE (*Extended Pom-Pom Double Equation*) e XPP-SE (*Extended Pom-Pom Single Equation*).

O *solver* tem sido usado na sua versão original e também com modificações para o estudo de processos não isotérmicos e multifásicos (COMMINAL *et al.*,

2018; FARIAS, 2014; FAVERO *et al.*, 2010a,b, 2012; HABLA *et al.*, 2011, 2012, 2014; HOLMES *et al.*, 2012a,b; KOPPLMAYR e MAYRHOFER, 2015; PIMENTA e ALVES, 2017).

No trabalho de FAVERO (2009) é mostrada a descrição da implementação do *solver*, assim como a sua validação com a comparação entre resultados numéricos e dados experimentais obtidos da literatura. Também é apresentada uma comparação entre os vários modelos implementados para a obtenção do campo de velocidades e diferenças de tensões normais para um escoamento em uma contração abrupta 4:1.

HOLMES *et al.* (2012a) apresentaram uma abordagem para a resolução do escoamento 3D de fluidos viscoelásticos em contrações abruptas. Nesse trabalho, tanto o modelo de Giesekus quanto o Phan-Thien-Tanner foram utilizados para reproduzir o escoamento através de uma contração plana de 4:1, em que a convergência numérica foi alcançada para um número de *Weissenberg* (We) de 2,9.

HABLA *et al.* (2014) e PIMENTA e ALVES (2017) modificaram o *solver* a fim de melhorar a estabilidade das equações constitutivas diferenciais. O modelo constitutivo de Oldroyd-B foi resolvido usando a abordagem de conformação em escala logarítmica e esquemas de alta ordem de resolução. No trabalho de PIMENTA e ALVES (2017), o escoamento foi estudado na contração 4:1, enquanto que HABLA *et al.* (2014) realizaram o escoamento na cavidade e conseguiram obter resultados para número de *Weissenberg* (We) de 160, o que teria sido impossível sem o uso da reformulação em escala logarítmica. Os autores destacaram ainda que é possível realizar simulações com números de We mais elevados, tendo em vista que não encontraram um limite superior crítico em termos de estabilidade.

Recentemente, COMMINAL *et al.* (2018) estudaram a simulação numérica do inchamento do extrudado com fluidos viscoelástico e pseudoplástico usando os modelos constitutivos diferenciais de Oldroyd-B e Giesekus, reformulados com a conformação em escala logarítmica. Os autores compararam a abordagem proposta, baseada em função corrente, com dados disponíveis na literatura e com simulação realizada no OpenFOAM. Os resultados obtidos com o modelo de Oldroyd-B representaram qualitativamente os dados da literatura, porém acima de um número de *Weissenberg* crítico, as simulações foram propensas à instabilidade de superfície. Para o modelo de Giesekus, os autores observaram que as simulações foram menos propensas às instabilidades e as simulações de extrusão se mantiveram estáveis em maiores números de *Weissenberg* do que com o modelo de Oldroyd-B. O termo quadrático no modelo constitutivo de Giesekus limita a viscosidade elongacional estacionária do fluido, o que reduz a magnitude das tensões normais nas paredes.

ARAÚJO *et al.* (2018) implementaram e validaram um novo *solver* no OpenFOAM, que permite a solução numérica das equações constitutivas viscoelásticas integrais e seu acoplamento com as equações de continuidade e do

movimento. O escoamento foi realizado na contração 4:1 e os modelos UCM e K-BKZ (BERNSTEIN *et al.*, 1963; KAYE, 1962) foram validados.

De acordo com os trabalhos recentes mencionados, é possível observar que existe grande interesse na utilização do OpenFOAM e do *solver* viscoelasticFluidFoam, assim como, modificações para a sua melhoria, vem sendo propostas. Porém, apesar das enormes vantagens das simulações em termos da redução da quantidade de informação experimental requerida para o desenvolvimento e otimização de processos, a utilização segura dessas ferramentas requer sua validação através da comparação com dados experimentais. Nesse contexto, insere-se o trabalho de FARIAS (2014) que consistiu em uma abordagem teórico-experimental, com a realização de experimentos com poliestireno fundido no reômetro multipasse através geometria *slit-die* e a simulação do mesmo no OpenFOAM utilizando uma malha não estruturada para representar a geometria do experimento. Os perfis de pressão, velocidade e módulo da primeira diferença de tensões normais obtidos com os modelos Giesekus, PTT-Linear e PTT-Exponencial ao longo da linha central do escoamento foram comparados com os dados experimentais e indicaram que as soluções obtidas reproduziram, qualitativamente, os padrões de comportamento observados experimentalmente e as diferenças observadas podem estar relacionadas com as incertezas dos parâmetros dos modelos constitutivos. Dessa forma, ainda se faz necessária a validação de uma estratégia para a obtenção do conjunto ótimo de parâmetros a ser utilizado nas simulações.

2.4 Reômetro Multipasse

De acordo com FARIAS (2014), os reômetros convencionais oferecem um conhecimento detalhado dos escoamentos padrão de cisalhamento e elongacional, mencionados no Apêndice A. Porém, uma compreensão mais profunda das propriedades viscoelásticas de fluidos poliméricos em condições reais de escoamento, envolvendo tanto cisalhamento quanto deformações elongacionais, é essencial para a melhoria de equipamentos industriais e projeto de otimização de processos. Nesse contexto, insere-se o reômetro multipasse (*MultiPass Rheometer - MPR*), reômetro capilar de duplo pistão que foi desenvolvido por Mackley e colaboradores (MACKLEY e HASSELL, 2011; MACKLEY *et al.*, 1995), integrantes do *Polymer Fluid Group, Department of Chemical Engineering*, *University of Cambridge* (UK). O equipamento permite caracterizar o comportamento durante o processamento de fluidos complexos e tem sido utilizado para estudos reológicos de uma ampla variedade de fluidos, como tintas, emulsões, suspensões, espumas, processamento de alimentos, polímeros fundidos e soluções poliméricas (MACKLEY e HASSELL, 2011). Para o estudo do processamento de polímeros fundidos, as principais

aplicações consistem na caracterização reológica, escoamento em diferentes geometrias e aplicações em fluidodinâmica computacional.

Alguns autores substituíram a geometria padrão (capilar) por uma geometria *slit-die*, caracterizada por uma contração-expansão (COLLIS e MACKLEY, 2005; HASSELL *et al.*, 2011; LEE e MACKLEY, 2000, 2001) ou por uma seção de escoamento cruzado, geometria *cross-slot* (COVENTRY, 2006; COVENTRY e MACKLEY, 2008; HASSELL e MACKLEY, 2009), tornando possível o uso do equipamento para estudos reo-ópticos e permitindo a inserção de um módulo óptico no MPR, que tem sido amplamente utilizado para a realização de estudos de birrefringência induzida pelo escoamento em polímeros fundidos (COLLIS e MACKLEY, 2005; COVENTRY e MACKLEY, 2008; DE CASTRO, 2019; FARIAS *et al.*, 2014; HASSELL e MACKLEY, 2009; LEE e MACKLEY, 2001; LEE *et al.*, 2001; MACKLEY e HASSELL, 2011; SCELSI *et al.*, 2009).

De acordo com COVENTRY e MACKLEY (2008), tensões e deformações geradas durante o escoamento elongacional são capazes de revelar aspectos do comportamento reológico do polímero fundido que não são necessariamente observados em escoamento simples por cisalhamento. Nesse tipo de escoamento, um elemento de fluido perto do ponto de estagnação experimentará uma tensão muito maior que um elemento mais distante (FARIAS, 2014). Além disso, a existência de um centro de simetria durante o escoamento através da geometria *slit-die* resulta em longos tempos de residência necessários para as moléculas se orientarem e esse recurso é interessante nas medidas de birrefringência induzida por escoamento (SOULAGES, 2007). Como consequência, aparatos para a geração de escoamentos puramente elongacionais tem sido propostos na literatura e podem ser encontrados em MACOSKO e LARSON (1994). Segundo SOULAGES (2007), a primeira tentativa foi provavelmente realizada por TAYLOR (1934) com um sistema para mover quatro rolos. Um sistema semelhante a esse foi utilizado na observação de birrefringência em soluções poliméricas (CROWLEY *et al.*, 1976; FULLER e LEAL, 1981). A geometria *cross-slot* adequada para polímeros fundidos foi desenvolvida primeiramente por VERBEETEN *et al.* (2002). Posteriormente, a geometria *cross-slot* para o MPR foi desenvolvida por COVENTRY e MACKLEY (2008), assim como as adaptações necessárias no equipamento. Maiores informações sobre as duas geometrias: *slit-die* e *cross-slot*, utilizadas para escoamento de polímero fundido, podem ser verificados em COLLIS e MACKLEY (2005); COVENTRY e MACKLEY (2008); LORD *et al.* (2010).

De acordo com FARIAS *et al.* (2014), o fato da quantidade observada ou medida ser efeito da orientação molecular e o perfil de tensões ser obtido em toda a região de análise (janela óptica), ao contrário das técnicas reométricas convencionais que geralmente fornecem somente um valor de tensão para cada

condição medida, são considerações relevantes para a utilização de estudos reo-ópticos. A técnica de birrefringência induzida por escoamento é especialmente útil para a diferenciação de *grades* de polímeros (FARIAS *et al.*, 2014), avaliação da distribuição de massa molar (COLLIS e MACKLEY, 2005) e ramificação de polímeros (HASSELL *et al.*, 2011). Além disso, é usada na validação de modelos constitutivos para a simulação computacional do escoamento de fluido viscoelástico com comportamento reológico complexo (BOUKELLAL *et al.*, 2011; HARRISON *et al.*, 2002; HASSELL e MACKLEY, 2009; LORD *et al.*, 2010), pois permite a visualização do escoamento com condições de contorno bem definidas, o que apresenta potencial para ser simulado numericamente (COLLIS e MACKLEY, 2005; FARIAS *et al.*, 2014; LEE *et al.*, 2001; LORD *et al.*, 2010; MACKLEY e HASSELL, 2011). A técnica de birrefringência induzida pelo escoamento (*Flow-Induced Birefringence - FIB*), de interesse do presente trabalho, será descrita na Seção 2.4.1.

MACKLEY *et al.* (2000) ainda utilizaram o MPR juntamente com o módulo óptico para observação de cristalização induzida por escoamento e apresentaram o espalhamento de raios-X como outra técnica que pode ser utilizada em conjunto com o MPR auxiliando na investigação da microestrutura do material e no monitoramento da mudança do grau de cristalinidade de uma amostra sob condições de escoamento, o que não é normalmente encontrado em equipamentos utilizados para investigar o comportamento de materiais poliméricos durante o processamento (FARIAS, 2014). Outros trabalhos sobre cristalização induzida pelo escoamento (*Flow-Induced Crystallization - FIC*) em polímeros fundidos e utilização do espalhamento de raios-X em conjunto com o MPR podem ser encontrados em HASSELL e MACKLEY (2008); SCELSI *et al.* (2009); STASIAK *et al.* (2010).

Segundo MACKLEY e HASSELL (2011), o MPR permite a realização de diferentes experimentos: escoamento em capilares simples, *slit-die*, *cross-slot*, birrefringência e cristalização induzidas pelo escoamento (*FIB* e *FIC*), o que mostra a versatilidade do equipamento e sua importância para a aquisição de dados experimentais para o entendimento do comportamento de diferentes materiais em condições de processamento. SCELSI (2009) ainda menciona que a natureza fechada do sistema permite que experimentos sucessivos sejam realizados com a mesma amostra, além de minimizar a degradação da mesma. Outras vantagens consistem na pressurização da amostra, obtenção de altas taxas de cisalhamento, deslocamento do material e controle da pressão. Porém, para SCELSI (2009), a maior desvantagem em utilizar o MPR para estudos de polímeros fundidos é a etapa de carregamento do material, que deve ser realizada manualmente, exigindo várias horas, além de permitir a introdução de bolhas de ar e impurezas na amostra durante esse processo. O autor ainda considera que, para a maioria dos polímeros, um deslocamento do

pistão de 5 a 10 mm é suficiente para que o escoamento se torne completamente desenvolvido, mas no caso de polímeros com massa molar muito alta, nos quais o escoamento exige um tempo longo para desenvolver, o deslocamento máximo do pistão (cerca de 20 mm) pode ser uma restrição.

2.4.1 Birrefringência induzida pelo escoamento

Materiais isotrópicos possuem o mesmo índice de refração independente da direção ou do plano de polarização da luz que passa através dele. Entretanto, quando uma frente de onda de luz incide em um meio anisotrópico, a direção de oscilação do seu campo elétrico pode ser decomposta em duas componentes: uma paralela à direção do eixo óptico do meio (raio extraordinário) e outra perpendicular à direção do eixo óptico do meio (raio ordinário). Essas componentes viajam com velocidades de propagação diferentes, o que significa que existe um índice de refração distinto relacionado com cada componente, ou seja, que o meio é birrefringente (CARLIN *et al.*, 2005).

Para moléculas poliméricas, que geralmente apresentam propriedades isotrópicas em estado fundido ou em solução, pode ocorrer orientação molecular ao longo de uma determinada direção através da aplicação de uma perturbação externa. Segundo RIANDE e SAIZ (1992), esse tipo de perturbação gera anisotropia em várias de suas propriedades, incluindo o índice de refração. Existem vários tipos de perturbações que podem ser aplicados em um material para provocar a reorientação das moléculas e induzir a birrefringência, sendo uma delas a birrefringência induzida pelo escoamento em que moléculas sob escoamento laminar são forçadas a se orientar.

A maioria dos sistemas desenvolvidos para medir a birrefringência em polímeros fundidos foram revistos e discutidos por FULLER (1995). A birrefringência induzida pelo escoamento (*Flow-Induced Birefringence – FIB*) é um método óptico usado para obter informações sobre o campo de tensões gerado durante o escoamento. Conforme mostrado por MULLER e VERGNES (1996), a medida de birrefringência induzida pelo escoamento pode ser feita utilizando um plano de luz monocromática circularmente polarizada propagado através da amostra, com o feixe emergente analisado usando outro polarizador perpendicular ao primeiro. A variação nos índices de refração na seção de teste retarda um componente do vetor elétrico da luz e um padrão de franjas brilhantes e escuras pode ser observado por um segundo polarizador. O arranjo descrito é representado na Figura 2.3 (a).

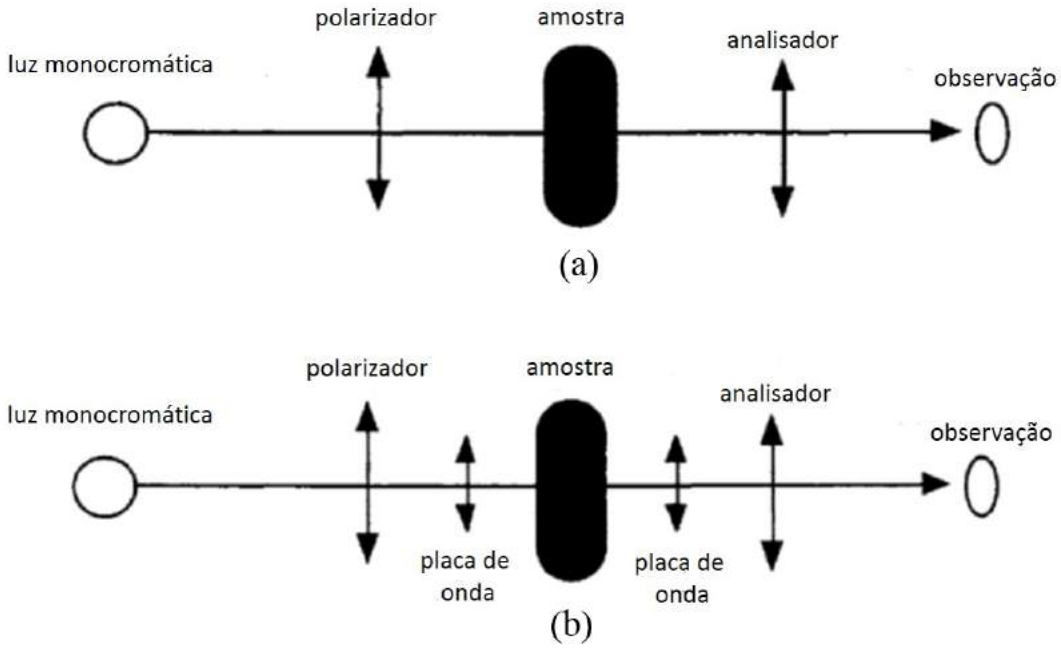


Figura 2.3: Arranjos clássicos para a observação de birrefringência. (a) feixe de luz polarizada propagado através da amostra, com o feixe emergente analisado usando outro polarizador perpendicular ao primeiro. (b) placas de onda inseridas ao longo da trajetória do feixe de luz, permitindo a observação das franjas isocromáticas. Fonte: adaptado de MULLER e VERGNES (1996).

Porém, ainda segundo MULLER e VERGNES (1996), nos estudos de birrefringência, existe um maior interesse nas franjas isocromáticas (*isochromatic fringes*) porque estão diretamente relacionadas ao campo de tensões. Essas franjas são obtidas quando placas de onda[1] são intercaladas entre cada polarizador e a amostra, conforme representado na Figura 2.3 (b). Exemplos desse tipo de medida podem ser encontrados em AHMED *et al.* (1995); BOUKELLAL *et al.* (2011); DE CASTRO (2019); HARRISON *et al.* (2002); KALOGRIANITIS e VAN EGMOND (1997); LEE e MACKLEY (2001); QUINZANI *et al.* (1994); SCHOONEN *et al.* (1998).

Nessa segunda configuração, o polarizador é alinhado verticalmente, ou seja, no sentido do escoamento e o analisador está alinhado horizontalmente, enquanto as placas de onda estão a 45° da direção vertical e a 90° da outra. Usando essa configuração, um padrão de franjas escuras e brilhantes com intervalo de tensão constante pode ser observado (SCELSI, 2009). Essas franjas isocromáticas representam os perfis de anisotropia óptica e podem ser convertidos em perfis de

[1]As placas de onda são elementos ópticos conhecidos como retardadores, que alteram o estado de polarização da luz incidente. Elas possuem seus átomos organizados de tal forma que podem introduzir uma diferença de fase ($\Delta\phi$) na propagação dos feixes extraordinário e ordinário, alterando, portanto, o estado de polarização da luz.

tensão em termos da diferença de tensões principais (*Principal Stress Difference - PSD*), assumindo válida a regra de tensão óptica (*Stress Optical Rule – SOR*, (AHMED *et al.*, 1995; COLLIS e MACKLEY, 2005; LEE e MACKLEY, 2001; LODGE, 1955; QUINZANI *et al.*, 1994):

$$\Delta n = C\Delta\sigma \tag{2.19}$$

sendo Δn o índice de birrefringência principal (*principal birefringence index*), $\Delta\sigma$ a diferença de tensões principais (*principal stress difference - PSD*) e C o coeficiente de tensão óptico. Para homopolímeros flexíveis, a regra da tensão óptica é válida. MACOSKO e LARSON (1994) foram um dos primeiros a medir o coeficiente de tensão óptico de escoamento por cisalhamento e mostraram exemplos para polietileno, poliestireno e óleo de silicone em que o coeficiente C é independente da taxa de cisalhamento, da massa molar, da distribuição da massa molar e do tempo (após o início do cisalhamento). Por outro lado, C é dependente da estrutura química do material e quase independente da temperatura acima de 150°C, segundo COLLIS e MACKLEY (2005) e também pode ser determinado experimentalmente, como no trabalho de REYNOLDS *et al.* (2018). É válido mencionar que KOTAKA *et al.* (1997) demonstraram a aplicação da regra da tensão óptica para polietileno de baixa densidade e poliestireno sob escoamento elongacional. De acordo com MACOSKO e LARSON (1994), a regra de tensão óptica não é válida para homopolímeros fundidos e soluções poliméricas a altas taxas de cisalhamento, sistemas multicomponentes, sistemas próximos ou na transição vítrea e sistemas birrefringentes que apresentem diferentes índices de refração médios. Para LEE e MACKLEY (2001), a birrefringência é um efeito integrado ao longo de um feixe de luz, válido apenas para um escoamento bidimensional.

De acordo com FULLER (1995), em um material birrefringente, há dois índices de refração diferentes. Quando a luz polarizada viaja através de um material birrefringente, ela passa a ter dois componentes diferentes de velocidade, gerando um deslocamento de fase, mostrado na Equação 2.20

$$\Delta n = \frac{\delta\Lambda}{2\pi d} \tag{2.20}$$

em que Λ é o comprimento de onda da luz polarizada que incide sobre o meio birrefringente e d é o comprimento do meio anisotrópico. Se a diferença de fase associada é deslocada de um número inteiro múltiplo de 2π do comprimento de onda, o índice de birrefringência principal na Equação 2.20, é dado por:

$$\Delta n = \frac{k\Lambda}{d} \tag{2.21}$$

em que $k = 0, 1, 2, ...$ é a ordem da franja. A regra da tensão óptica é uma relação

semi-empírica e as Equações 2.19 e 2.21 consideram que o material é homogêneo e possui propriedades ópticas constantes ao longo da direção da propagação da luz, permitindo a medida quantitativa do campo de tensões do escoamento de um polímero fundido a partir das observações de birrefringência. Dessa forma, as Equações 2.19 e 2.21 podem ser comparada à predição numérica do campo de tensão utilizando-se a seguinte expressão (AHMED *et al.*, 1995):

$$|PSD| = |\sigma_{xx} - \sigma_{yy}| = 2\left[\left(\frac{\tau_{xx} - \tau_{yy}}{2}\right)^2 + \tau_{xy}^2\right]^{\frac{1}{2}} \tag{2.22}$$

Ao longo da linha central, o escoamento é elongacional, sendo a tensão de cisalhamento nula e a Equação 2.22 pode ser reescrita:

$$|PSD| = |\sigma_{xx} - \sigma_{yy}| = 2\left[\left(\frac{\tau_{xx} - \tau_{yy}}{2}\right)^2\right]^{\frac{1}{2}} \tag{2.23}$$

$$|PSD| = |\tau_{xx} - \tau_{yy}| = |N_1| \tag{2.24}$$

A Equação 2.24 pode ser combinada com as Equações 2.19 e 2.21, resultando em:

$$|PSD| = |N_1| = \frac{k\Lambda}{|C|\,d} \tag{2.25}$$

sendo N_1 a primeira diferença de tensões normais. Dessa forma, a partir da contagem das franjas para a determinação de k, conforme mostrado na Figura 2.4 e conhecendo-se os valores de Λ, C e d, a *principal stress difference - PSD* pode ser determinada ao longo da linha central do escoamento.

É válido mencionar que os trabalhos na literatura não apresentam como é feita a determinação da posição dos centros das franjas escuras. FARIAS (2014) determinou o centro das franjas escuras ao longo da linha central do escoamento imprimindo algumas imagens do intervalo de interesse em uma folha A3 e medindo com uma régua e esquadro. Esse método é lento e pouco preciso, pois a visualização de onde começa e termina uma franja escura é bem sutil em determinados pontos. Além disso, o ideal é que todas as imagens de birrefringência, obtidas no intervalo de variação de pressão constante, sejam processadas para a obtenção do perfil da diferença de tensões principais ao longo da linha central do escoamento, o que é inviável de ser realizado manualmente. Dessa forma, metodologias que permitam o processamento de todas as imagens obtidas durante o escoamento em estado estacionário e de forma automatizada foram propostas durante o desenvolvimento do presente trabalho (CASTRO *et al.*, 2018; THOMAZ *et al.*, 2016). No trabalho de CASTRO *et al.* (2018) é apresentada uma metodologia utilizando o *software*

GIMP (*GNU Image Manipulation Program*) para a determinação dos centros das franjas escuras das imagens de birrefringência. DE CASTRO (2019) mostrou a influência dos leitores no processamento das imagens com essa metodologia e o autor concluiu que não existe diferença significativa entre os resultados obtidos por cada um dos leitores. Por último, no trabalho de THOMAZ *et al.* (2016) foi proposta uma metodologia automatizada para a determinação dos centros das franjas escuras, baseada em técnicas de morfologia matemática. Maiores detalhes sobre as duas metodologias estão descritos na Seção 3.4

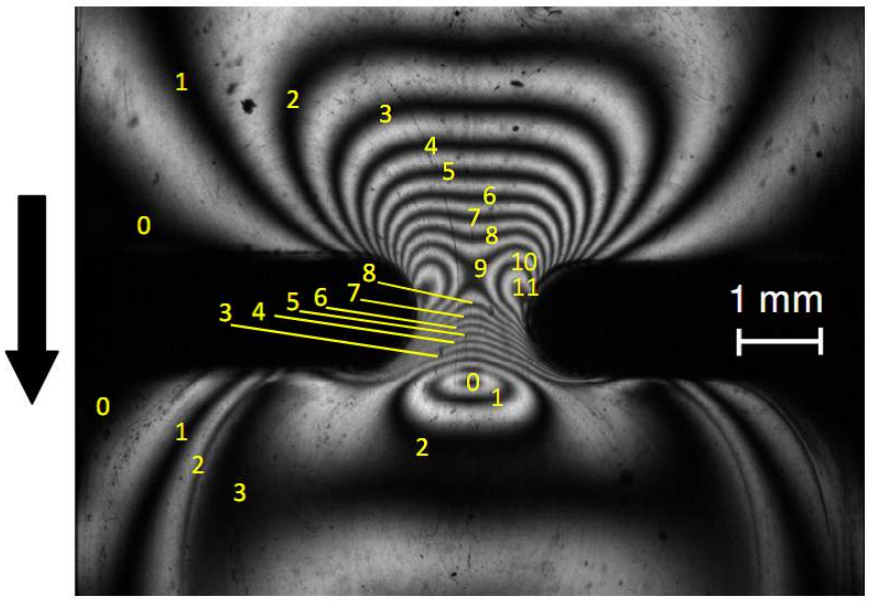


Figura 2.4: Arranjo clássico com a contagem das franjas para o processamento das imagens de birrefringência. Fonte: SCELSI (2009). Uso autorizado.

Na literatura, experimentos realizados no Reômetro Multipasse com as geometrias *slit-die* e *cross-slot* e a aplicação da técnica de birrefringência induzida pelo escoamento permitem a caracterização reológica do fluido, além de fornecerem um conjunto de dados que são utilizados para a validação de modelos constitutivos e de códigos computacionais para a simulação do escoamento de fluidos viscoelásticos. Dessa forma, a maioria dos trabalhos combinam a obtenção de dados experimentais com simulação numérica e pertencem ou colaboram com o grupo de pesquisa do Prof. Mackley (`www.malcolmmackley.com/`).

LEE e MACKLEY (2000, 2001) foram os primeiros que apresentaram o MPR para estudos reo-ópticos e estudaram o escoamento de polietileno fundido através da geometria *slit-die*. Os autores ainda compararam os resultados obtidos experimentalmente com predições numéricas do modelo integral de WAGNER (1976) implementado no *software* ANSYS POLYFLOW e investigaram diferentes condições de contorno na parede. O módulo da diferença de tensões principais $|PSD|$ simulada

ao longo da linha central de escoamento apresentou boa concordância com as observações experimentais.

Posteriormente, COLLIS e MACKLEY (2005) apresentaram imagens de birrefringência induzida e dados experimentais de queda de pressão através da *slit-die* durante o escoamento de poliestirenos monodispersos, polidispersos e blendas desses materiais com diferentes massas molares. Os resultados experimentais foram comparados com predições numéricas obtidas através do modelo integral de WAGNER (1976), implementado no *software* ANSYS POLYFLOW e em um modelo baseado na equação constitutiva Pom-Pom, implementado no *software* flowSolve (BISHKO *et al.*, 1999). Segundo os autores, as duas metodologias numéricas foram capazes de predizer as observações experimentais de forma razoável no regime estável do escoamento, mas não conseguiram representar as instabilidades geradas pelas oscilações observadas nas imagens de birrefringência obtidas em altas taxas de cisalhamento.

HASSELL *et al.* (2008) e LORD *et al.* (2010) investigaram o comportamento do perfil do módulo da diferença de tensões principais $|PSD|$ na linha central do escoamento e as curvas de contorno obtidas através das imagens de birrefringência durante o escoamento de polímero fundido através das geometrias *slit-die* e *cross-slot*. Os primeiros compararam os resultados experimentais obtidos para três diferentes polietilenos com simulação numérica realizada com o modelo multimodo Pom-Pom (MCLEISH e LARSON, 1998), implementado no *software* flowSolve. Os autores mostraram que as simulações realizadas representaram os dados experimentais, porém, para a geometria *cross-slot*, as predições foram menos acuradas. Já, LORD *et al.* (2010) estudaram o escoamento de poliestireno em diferentes razões de aspecto das geometrias. Os resultados experimentais foram comparados com simulações numéricas realizadas em duas e três dimensões que mostraram boas predições das observações experimentais. O *solver* EUFLOW (HARLEN *et al.*, 2008) e o modelo constitutivo Rolie-Poly na forma multimodo (LIKHTMAN e GRAHAM, 2003), com 9 modos de relaxação, foram utilizados para as simulações. Esse modelo, assim como o Pom-Pom, é baseado na teoria da reptação ou modelo do tubo[2] (DE GENNES, 1971) e foi desenvolvido para descrever os entrelaçamentos da cadeia polimérica de forma linear, sendo uma versão simplificada do modelo Graham–Likhtman–Milner–McLeish (GRAHAM *et al.*, 2003). Os autores

[2] O modelo considera a cadeia polimérica dentro de um tubo imaginário, difundindo-se em uma rede tridimensional (gel polimérico), sendo que a cadeia é impedida de cruzar qualquer obstáculo imposto pelo gel. Dessa forma, considera-se que as propriedades reológicas dos fluidos poliméricos dependem da estrutura topológica das moléculas poliméricas, considerando que a interação de uma cadeia com a cadeia vizinha é modelada como um conjunto de obstáculos (entrelaçamentos) ao movimento de difusão. O movimento da cadeia polimérica nessas condições seria semelhante ao movimento de uma cobra. Assim, dessa ideia, surgiu o termo reptação, como derivação do termo *reptare* do latim.

mostraram ainda que para a geometria *slit-die* com razão de aspecto de 6,7:1, os resultados obtidos com a simulação 2D quanto com a 3D representaram os dados experimentais com boa acurácia.

HASSELL *et al.* (2011) observaram o efeito da curvatura da *slit-die* nos perfis de tensão durante o escoamento de diferentes tipos de polietilenos. Os estudos foram realizados utilizando as imagens de birrefringência obtidas experimentalmente e simulação computacional com os modelos multimodos Pom-Pom e Rolie-Poly, implementados no *software* flowSolve e contendo 11 e 5 modos de relaxação, respectivamente. Os autores mostraram que a introdução da curvatura da geometria resultou em maior facilidade tanto na observação experimental quanto na simulação numérica e que os dois modelos representaram com acurácia a evolução transiente do $|PSD|$ em todas as regiões de escoamento, porém não foram capazes de predizer com acurácia a queda de pressão durante o escoamento. Esse problema também foi observado e discutido por COLLIS e MACKLEY (2005) e HASSELL *et al.* (2008), o que indica que mais esforço deve ser necessário na área de modelagem matemática para garantir que tensão e queda de pressão sejam representadas de forma mais acurada.

ROBERTSON *et al.* (2017) estudaram o inchamento do extrudado para poliestirenos mono e bidispersos. Os autores realizaram experimentos de extrusão no MPR através de capilares com diferentes comprimentos e compararam o perfil de inchamento com simulação realizada no *software* flowSolve utilizando o modelo constitutivo Rolie-Poly (LIKHTMAN e GRAHAM, 2003). Os autores mostraram que o modelo foi capaz de representar quantitativamente o inchamento do extrudado para os fundidos mono e bidispersos e investigaram também a influência do número de *Weissenberg*.

Recentemente, REYNOLDS *et al.* (2018) investigaram a influência da pressão e taxa de cisalhamento na viscosidade e nos tempos de relaxação de poliestireno fundido. Os autores realizaram experimentos nos reômetros convencionais (rotacional e capilar) e também utilizaram o MPR4 para o processamento do material através da geometria *slit-die* e obtenção das imagens de birrefringência induzida pelo escoamento para a avaliação do decaimento da tensão. Dessa forma, os dados de relaxação após deformação em altas taxas de cisalhamento e pressões foram obtidos em condições mais semelhantes ao processamento industrial. Os autores conseguiram obter os tempos de relaxação do polímero a partir da análise das franjas de birrefringência, extraídas do vídeo do experimento.

Ainda, é válido destacar o trabalho de FARIAS (2014) como o primeiro trabalho do grupo de pesquisa que utilizou experimentos no Reômetro Multipasse (MPR4, em Cambridge) e simulação no OpenFOAM. A autora estudou o escoamento de duas amostras de poliestirenos através da geometria *slit-die* e obteve as

imagens de birrefringência e queda de pressão durante os experimentos. Os resultados experimentais foram comparados com simulação numérica, utilizando os modelos de Giesekus e Phan-Thien-Tanner (LPTT e EPTT), implementados no *solver* viscoelasticFluidFoam, no OpenFOAM. Esses modelos constitutivos foram capazes de representar o comportamento viscoelástico de maneira qualitativa e de capturar razoavelmente as observações experimentais de birrefringência induzida pelo escoamento. A autora ainda deu início ao desenvolvimento de uma metodologia para estimação de parâmetros dos termos não lineares, porém, a mesma não foi implementada e nem validada. Recentemente, DE CASTRO (2019), do mesmo grupo de pesquisa, estudou o escoamento de polietileno linear de baixa densidade através da geometria *slit-die* no MPR5S (UFRJ) e os padrões de franjas brilhantes e escuras observados nas imagens de birrefringência foram relacionados ao campo de tensões. Os dados experimentais foram comparados com a simulação realizada com o modelo de Giesekus no *solver* viscoelasticFluidFoam e os parâmetros dos termos não lineares do modelo estudado foram determinados com a metodologia que será descrita no presente trabalho.

Por fim, vale mencionar o trabalho de AGASSANT e MACKLEY (2015) que analisou o desenvolvimento industrial e laboratorial associado à modelagem do processamento de polímero fundido nos últimos cinquenta anos. Os autores destacaram técnicas experimentais, incluindo o reômetro multipasse e a birrefringência induzida pelo escoamento e também o uso de *softwares* comerciais para a simulação do escoamento. Para eles, a abordagem de "simulação caixa preta" utilizada nesses *softwares* pode ser apropriada em algumas situações, mas no caso de uma modelagem acurada do processo industrial utilizando material polimérico, parece ser desafiadora, tendo em vista que essa abordagem utiliza suposições e aproximações simplificadoras. O trabalho ainda menciona que o processamento isotérmico realizado em laboratório pode ser modelado de forma acurada, o que permite definir modelos constitutivos reológicos relevantes. Porém, o comportamento do escoamento elongacional, ainda é uma área em que a simulação não é acurada. Eles acrescentaram ainda que não existe um modelo constitutivo universalmente aceito que descreva o comportamento de todos os polímeros fundidos e das composições poliméricas cada vez mais complexas. Dessa forma, os autores concluem que ainda tem muito a ser feito em termos do desenvolvimento de modelos constitutivos e modelagem de fluidos reologicamente complexos, mas comercialmente importantes, sendo que o desafio para o futuro consiste em modelar a orientação da macromolécula e o desenvolvimento da estrutura formada para predizer as propriedades mecânicas do produto final produzido.

Assim, de acordo com todos os trabalhos citados, é possível verificar que há motivação para o estudo e entendimento do comportamento reológico do material

sob condições reais de processamento, mostrando que há interesse na utilização do reômetro multipasse. Em relação à simulação computacional, observa-se que a maioria dos trabalhos utilizam *softwares* comerciais, mas que alguns grupos de pesquisa estão investindo na utilização do OpenFOAM, o que mostra o início de uma tendência para a utilização de *softwares* livres. Ainda vale ressaltar que os trabalhos abordados não descrevem uma metodologia para a estimação de parâmetros dos termos não lineares dos modelos constitutivos, bem como seus respectivos erros. Na maioria dos trabalhos, esses parâmetros são obtidos por meio de ajustes de dados experimentais provenientes de ensaios dinâmico rotacional e transiente elongacional uniaxial, o que motiva a realização do presente trabalho, que busca contribuir tanto na obtenção de dados experimentais, utilizando o reômetro multipasse quanto para a melhoria do *solver* viscoelasticFluidFoam no OpenFOAM com a implementação da metodologia para a estimação de parâmetros dos modelos constitutivos.

Capítulo 3

Materiais e Métodos

De maneira geral, as etapas realizadas durante o desenvolvimento deste trabalho são mostradas no diagrama de bloco, conforme Figura 3.1.

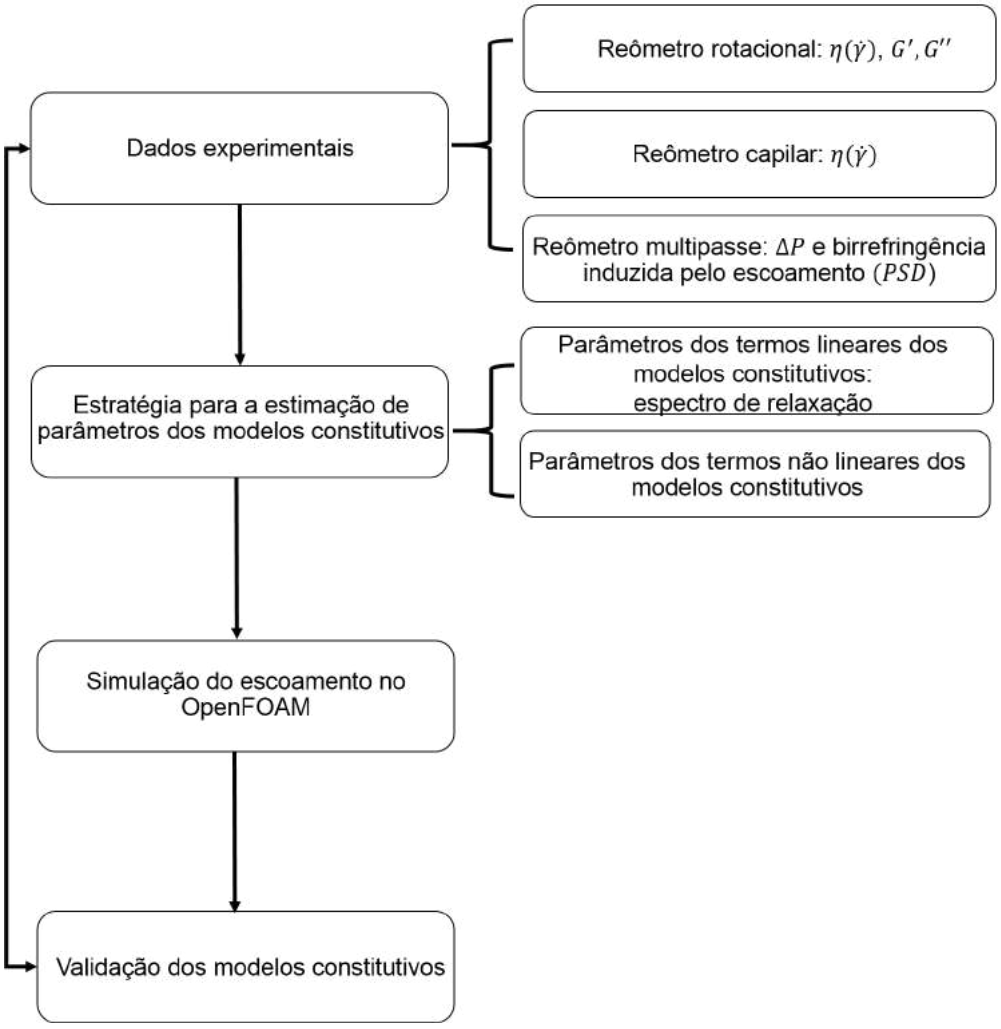


Figura 3.1: Diagrama de blocos contendo as etapas realizadas neste trabalho.

Dessa forma, neste capítulo é feita uma descrição dos materiais utilizados, dos procedimentos adotados para a caracterização reológica por meio da reometria rotacional e capilar e para a realização dos experimentos no reômetro multipasse (MPR5S), incluindo o processamento das imagens de birrefringência. Por fim, são apresentadas as metodologias numéricas para a estimação de parâmetros dos modelos constitutivos e simulação do escoamento no rêometro multipasse utilizando o OpenFOAM.

3.1 Material utilizado

Neste trabalho, foi utilizada uma amostra comercial de polietileno linear de baixa densidade (LLDPE), fornecida cordialmente pela BRASKEM. Algumas informações sobre o material foram fornecidas pela empresa e estão apresentadas na Tabela 3.1.

Tabela 3.1: Informações da amostra fornecidas pela BRASKEM.

Amostra	$\overline{M}_w$ $[g/mol]$	$\overline{M}_n$ $[g/mol]$	$\overline{M}_z$ $[g/mol]$	$\overline{M}_w/\overline{M}_n$	ρ $[kg/m^3]$
LLDPE	148.415	37.996	524.000	3,91	950

A escolha desse material se deve ao fato de estar disponível em grânulos incolores, o que possibilita seu uso para estudos de birrefringência e também ser um material com interesse industrial, utilizado principalmente em embalagens. Além disso, o processamento de polietileno no reômetro multipasse é bem referenciado na literatura (HASSELL *et al.*, 2008, 2011; LEE e MACKLEY, 2000, 2001; LEE *et al.*, 2001; SCELSI *et al.*, 2009) e essa amostra também foi utilizada em um trabalho do grupo de pesquisa (DE CASTRO, 2019). No trabalho de DE CASTRO (2019), a amostra foi caracterizada termicamente e as informações obtidas para as temperaturas de fusão e de cristalização estão mostradas na Tabela 3.2.

Tabela 3.2: Características térmicas da amostra. (DE CASTRO, 2019).

Amostra	T_m $[°C]$	T_c $[°C]$
LLDPE	123	109

3.2 Reometria rotacional e capilar

A viscosidade de cisalhamento $\eta(\dot{\gamma})$ para a amostra de polietileno foi obtida no reômetro rotacional AR-2000 da TA Instruments, localizado no Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano (IMA/UFRJ), para baixas taxas de cisalhamento e no reômetro capilar Ceast SR20 da Instron, localizado no Departamento de Engenharia Química da UFRGS, para altas taxas de cisalhamento,

de forma a obter a curva completa da viscosidade em função de taxas de cisalhamento que variam de 10^{-1} a 10^{3} 1/s. Os módulos de armazenamento ($G^{'}$) e de perda ($G^{''}$) foram obtidos no ensaio dinâmico de cisalhamento de pequena amplitude (*SAOS – Small-Amplitude Oscillatory Shear*), também realizado no reômetro rotacional AR-2000.

No reômetro rotacional foi utilizada a geometria placas paralelas e as medidas foram realizadas em atmosfera de nitrogênio. Para a obtenção dos módulos $G^{'}$ e $G^{''}$, ainda foram realizados ensaios preliminares de varredura da deformação para garantir que as medidas fossem obtidas na região de viscoelasticidade linear. Posteriormente, varreduras de frequências na faixa de 0,06 a 615,8 rad/s com 1% de deformação foram realizadas.

Para os experimentos no reômetro capilar, foram utilizados um capilar com 1 mm de diâmetro, com razão entre seu comprimento e diâmetro de 20/1, um transdutor de pressão de 140 MPa e uma célula de carga de 20000,0 N. Os experimentos, tanto de reometria rotacional como capilar, foram realizados com a amostra na forma de grânulos nas temperaturas de 140°C, 150°C e 160°C e em triplicata para cada temperatura.

3.3 Reômetro multipasse

3.3.1 Descrição do reômetro multipasse

O reômetro multipasse (MPR) foi projetado como um reômetro capilar com três seções: barris superior e inferior e a seção central de teste, inicialmente projetada para acomodar capilares de diferentes comprimentos e diâmetros, conforme mostrado na Figura 3.2.

Os pistões se movimentam com velocidade que pode variar de 0,05 mm/s a 200 mm/s, de forma a conduzir a amostra a fluir através da seção de teste. A diferença de pressão na seção de teste é medida por transdutores, sendo que a pressão máxima de operação é 200 bar (COLLIS e MACKLEY, 2005; MACKLEY e HASSELL, 2011; MACKLEY *et al.*, 1995). Os barris e a seção central são aquecidos com fluido térmico e as temperaturas do material fundido nas seções superior, central e inferior também são medidas por sensores de temperatura. O equipamento foi projetado para utilizar de 10 a 12 g de material, o suficiente para carregar as seções e permitir o movimento dos pistões.

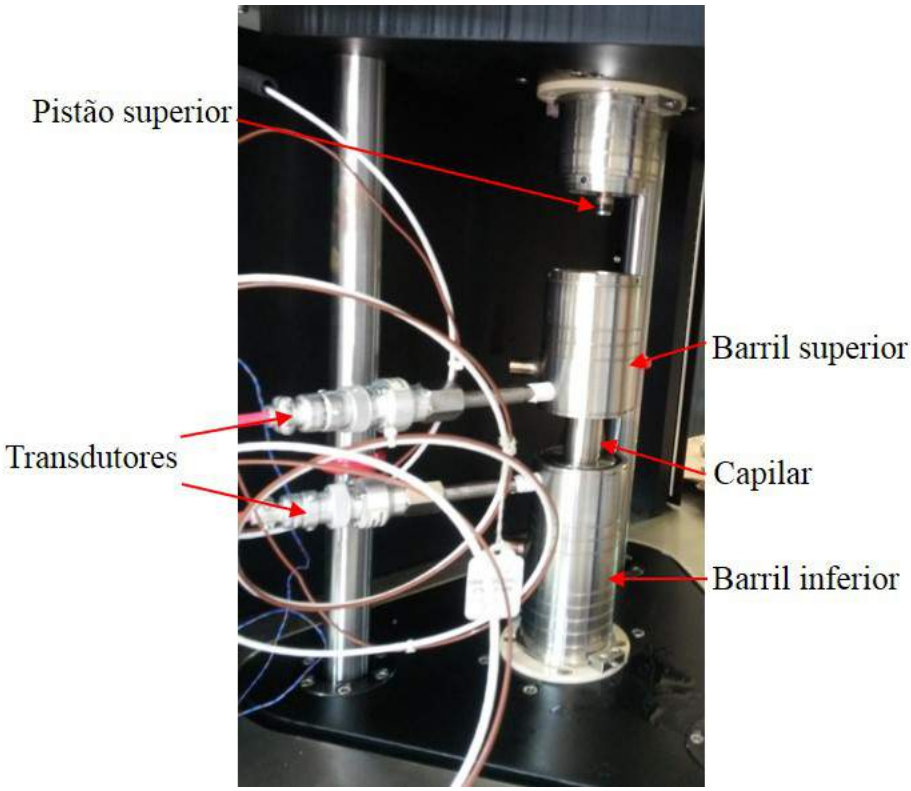


Figura 3.2: Componentes do MPR. Seção central de teste: capilar com 100 mm de comprimento e 1 mm de diâmetro. Fotografia obtida durante treinamento em *Omiga Techonology* (UK, 2014).

As modificações na seção central de teste permitiram a utilização de uma geometria *slit-die*, caracterizada por uma contração-expansão ou por uma seção de escoamento cruzado, geometria *cross-slot*, apresentadas com maiores detalhes na Seção 3.3.1.1. Na Figura 3.3 é mostrado o MPR5S com a seção óptica.

Segundo HASSELL *et al.* (2008), a seção central de teste modificada é composta por diferentes partes que são montadas em conjunto e se assemelha a um cubo com orifícios nas seis faces. O polímero flui através dos orifícios superior e inferior e as faces verticais são compostas por um par da geometria em uma direção e um par de janelas de quartzo em outra direção, conforme mostrada na Figura 3.4.

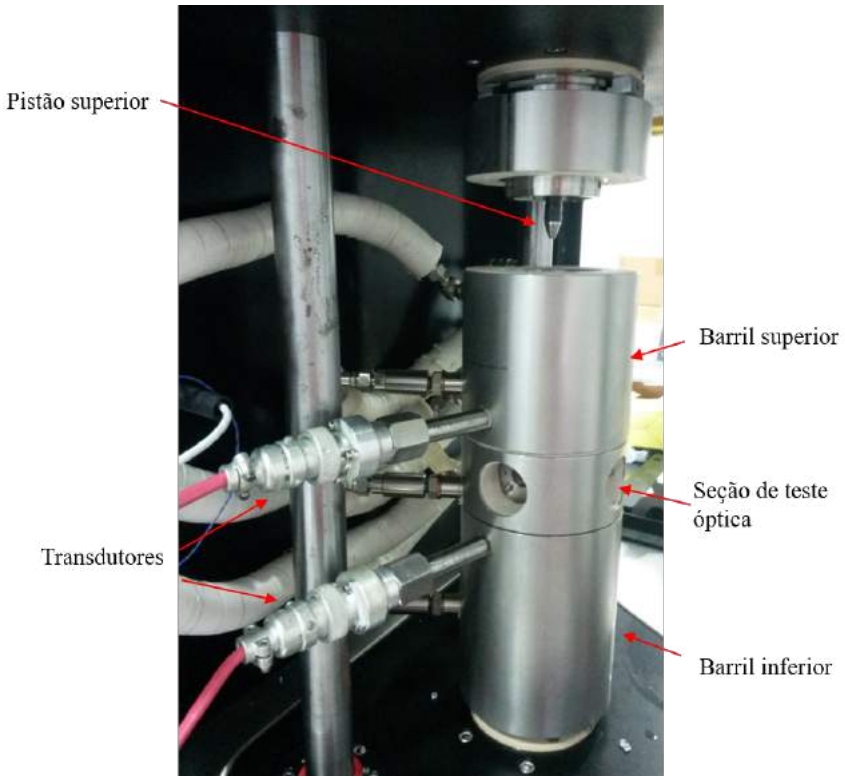


Figura 3.3: Componentes do MPR5S com seção óptica. Fotografia do MPR5S em LIAP/NIDF/UFRJ.

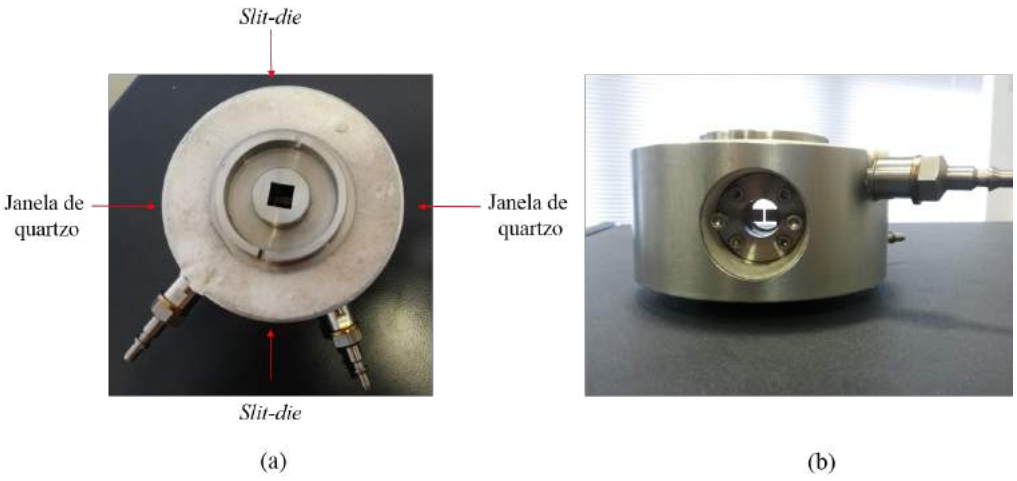


Figura 3.4: Seção óptica com *slit-die*. (a) Vista superior. (b) Vista lateral.

As modificações na seção de teste permitiram a inserção de um módulo óptico no MPR, mostrado na Figura 3.5, que permite a obtenção de imagens de birrefringência induzida pelo escoamento (Seção 2.4.1).

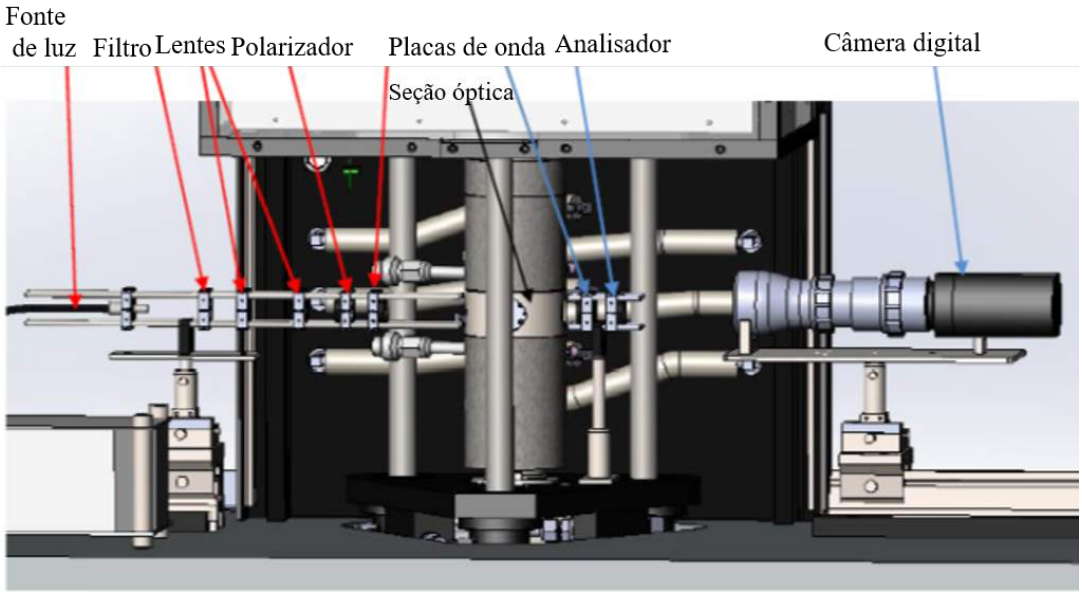


Figura 3.5: Esquema dos componentes do módulo óptico para estudos de birrefringência induzida pelo escoamento. Fonte: adaptado do Manual do MPR5S.

3.3.1.1 Geometrias disponíveis no MPR

A seção de teste modificada permite acomodar tipos diferentes de geometrias para estudos de birrefringência induzida em escoamento, como por exemplo, *slit-die* e *cross-slot*. Na geometria *slit-die*, mostrada na Figura 3.6, R = 0,375 mm, H = 1,5 mm, d = 1,5; 7 ou 10 mm. A abertura usada é Z ∼1,5 mm, de forma que a razão de aspecto da fenda $\frac{d}{Z}$, permita uma aproximação bidimensional do escoamento. De acordo com HASSELL *et al.* (2009) e LORD *et al.* (2010), essa geometria permite a obtenção de regiões com altas taxas de cisalhamento perto da parede e uma região de escoamento elongacional na linha de simetria do escoamento perto das regiões de entrada e saída, sendo preferível que essa geometria possua cantos arredondados na entrada e na saída para melhorar tanto a observação experimental quanto a simulação numérica.

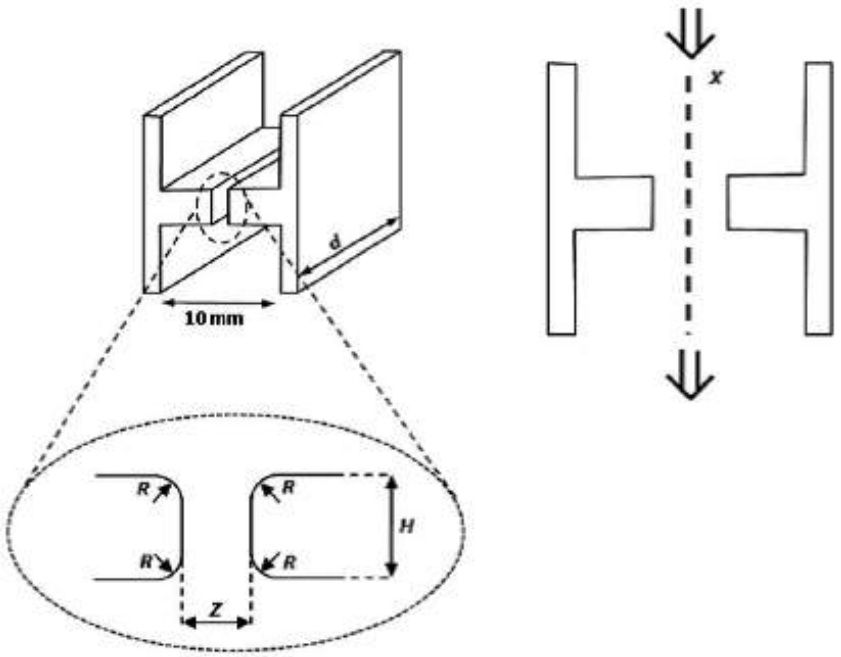


Figura 3.6: Geometria *slit-die*. Fonte: adaptada de LORD *et al.* (2010).

A geometria *cross-slot* para o MPR, representada na Figura 3.7 é capaz de criar um escoamento puramente elongacional com um ponto de estagnação na região central e escoamento simples por cisalhamento na região de saída próxima às paredes curvas.

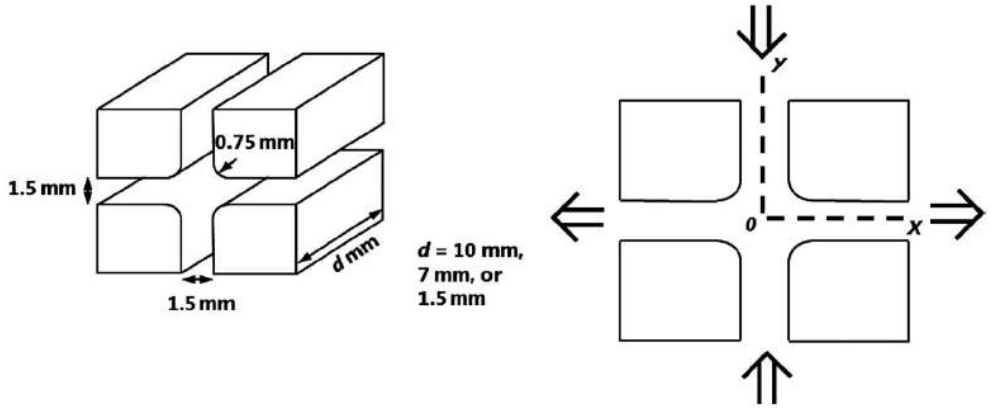


Figura 3.7: Geometria *cross-slot*. Fonte: adaptada de LORD *et al.* (2010).

3.3.1.2 Modos de operação do MPR

O MPR possui duas maneiras de controlar o experimento: aquela em que o controle do teste é feito pela posição do pistão e aquela em que o controle é combinado, utilizando tanto a posição do pistão como a pressão. Diferentes modos de operação podem ser encontrados: *MultiPass Mode*, *Single Shot Mode*,

Oscillatory Mode, *Extension*, *Extrusion*, *Cross Flow* e *Compressibility*, sendo que os três primeiros modos foram desenvolvidos inicialmente. Segundo MACKLEY e HASSELL (2011), para todos os modos de operação é possível mover um ou ambos os pistões e, ainda, a pressurização e despressurização podem ser alcançadas dentro de escalas de tempo de milissegundos.

No modo *MultiPass*, os pistões se movem juntos para cima e para baixo periodicamente a uma velocidade fixa. A velocidade dos pistões, a distância em que são movidos (amplitude) e o tempo de parada entre cada movimento são definidos pelo operador. Maiores detalhes sobre esse modo de operação podem ser encontrados em (LEE e MACKLEY, 2001).

O modo *Single Shot* é o modo de operação de interesse deste trabalho, em que os dois pistões se movimentam juntos em uma única direção, para cima ou para baixo em uma velocidade fixa. Tal como acontece no modo *MultiPass*, o operador determina a velocidade dos pistões, a distância percorrida e ainda é possível definir um tempo de atraso (*delay time*) para o ensaio começar. Nesse modo de operação, quando os pistões começam a se mover, a diferença de pressão através da seção de teste geralmente aumenta rapidamente para um nível de estado estacionário e permanece lá até o relaxamento do fundido após os pistões pararem. Maiores detalhes sobre esse modo de operação podem ser encontrados em COLLIS e MACKLEY (2005); DE CASTRO (2019); FARIAS (2014); SCELSI (2009).

No *Oscillatory Mode*, os dois pistões se movimentam em oscilação harmônica com frequência e amplitudes definidas pelo operador. Frequências na faixa de 0,1 a 50 Hz podem ser alcançadas (MACKLEY e HASSELL, 2011).

Além desses, outros modos de operação foram desenvolvidos mais recentemente: *extension*, no qual os pistões são movidos de forma a se afastarem um do outro; *extrusion*, no qual os pistões são movidos na direção um do outro; *compressibility*, similar ao modo *extrusion*, é usado para determinar a compressibilidade da amostra e *cross flow*, modo desenvolvido especificamente para o uso da seção de escoamento cruzado (*cross slot*). Nesse modo de operação, os pistões são movidos na direção um do outro (*extrusion*) e depois na direção contrária (*extension*), sendo que as velocidades de extrusão e extensão podem ser diferentes. Maiores detalhes sobre esse modo de operação podem ser encontrados em COVENTRY e MACKLEY (2008). Todos os modos de operação mencionados estão presentes no MPR5S, adquirido pela UFRJ. O equipamento foi produzido em 2015 pela *Strata Technology LTD*, UK e está localizado no LIAP/NIDF/UFRJ.

O *software* do equipamento, desenvolvido inicialmente por MACKLEY *et al.* (1995) em LabVIEW (*Laboratory Virtual Instrument Engineering Workbench*), permite que a velocidade e a distância em que os pistões são movidos (amplitude) sejam definidas pelo operador. Ainda, permite calcular as propriedades reológicas

G', G'', η^* e o ângulo de fase, obtidos em testes oscilatórios. Além disso, a partir dos dados estacionários de pressão, o *software* também é capaz de calcular a viscosidade aparente do material e a taxa de cisalhamento na parede. Porém, assume que o material é Newtoniano, sendo necessário aplicar fatores de correção.

3.3.2 Experimentos no reômetro multipasse

Os experimentos foram realizados no Reômetro Multipasse MPR5S, instalado no Laboratório de Instrumentação Aplicada a Petróleo (LIAP), localizado no Núcleo Interdisciplinar de Dinâmica dos Fluidos (NIDF) da UFRJ.

A primeira etapa do experimento consiste no carregamento da amostra de polímero no equipamento. Inicialmente, o pistão e o barril inferiores foram acoplados na plataforma e o circuito de aquecimento, juntamente com o transdutor de pressão e temperatura inferior e a válvula de purga foram conectados ao barril, conforme mostra a Figura 3.8.

Quando a temperatura do experimento foi alcançada, os grânulos foram gradualmente carregados no barril inferior, pressionados periodicamente com um bastão de metal para evitar a presença de bolhas de ar, que atrapalham a observação das imagens de birrefringência. Após o carregamento do barril inferior, o pistão superior e o espaçador foram aparafusados na parte superior da plataforma. Em seguida, a seção de teste óptica, montada previamente com a geometria *slit-die* e as janelas de quartzo, foi acoplada sobre o barril inferior e o circuito de aquecimento foi conectado nessa seção. Por último, o barril superior foi acoplado sobre a seção óptica e o circuito de aquecimento, juntamente com o transdutor de pressão e temperatura superior e a válvula de purga, foram conectados ao barril superior, conforme mostrado na Figura 3.9.

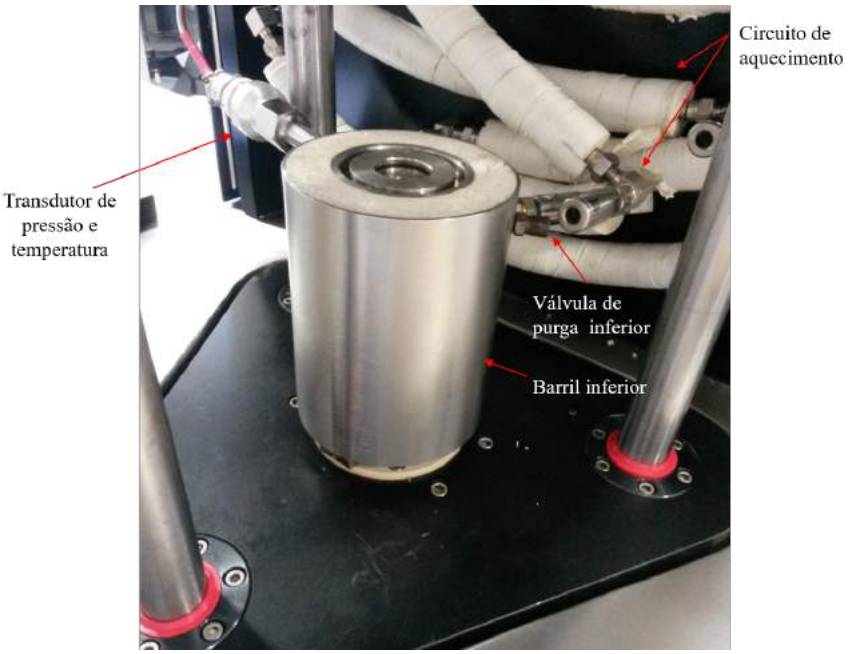


Figura 3.8: Montagem e carregamento do equipamento: pistão, barril, transdutor de pressão e temperatura e válvula de purga inferiores.

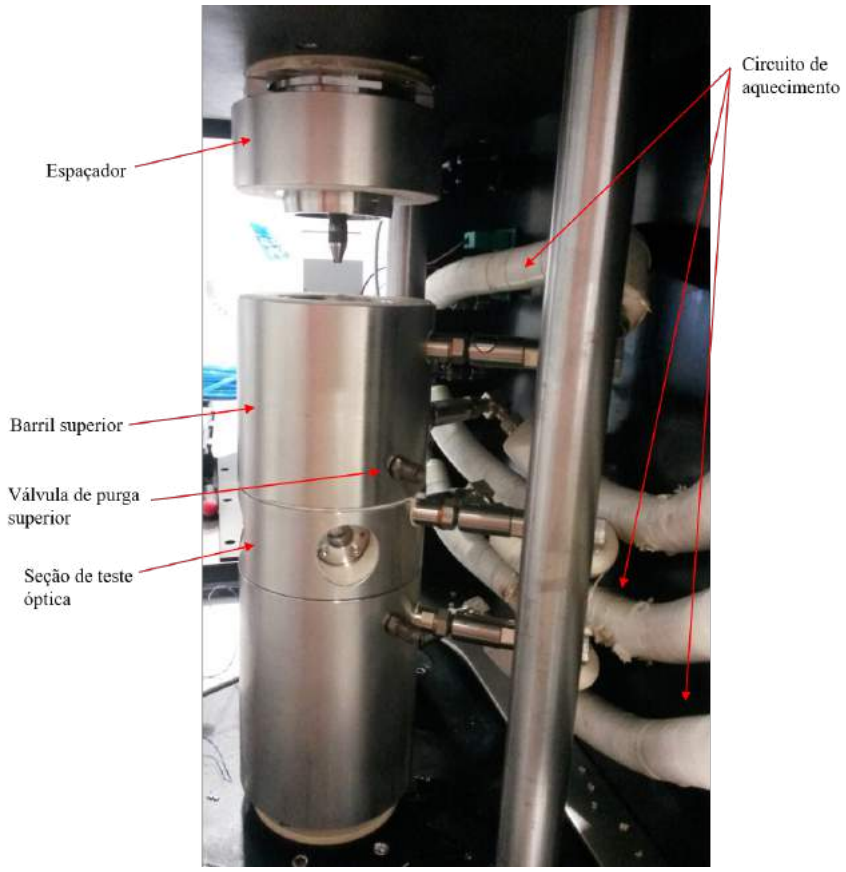


Figura 3.9: Montagem e carregamento do equipamento: seção de teste, barril, pistão e válvula de purga superiores e espaçador.

A geometria *slit-die*, que foi utilizada na seção óptica, possui 10,0 mm de profundidade, 1,5 mm de comprimento do canal, 0 mm de raio e 1,4 mm de abertura da fenda, conforme mostrado no esquema da Figura 3.10.

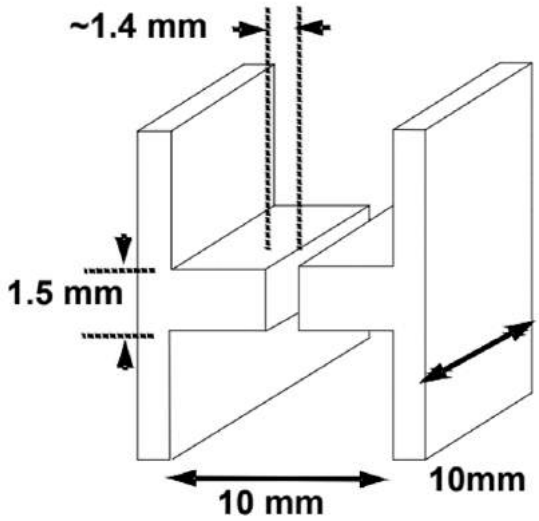


Figura 3.10: Esquema da geometria *slit-die*. Fonte: DE CASTRO (2019). Uso autorizado.

De acordo com o procedimento descrito no manual do MPR5S, o pistão inferior foi movido ascendentemente até a metade do seu curso máximo (20 mm), empurrando assim, o polímero fundido através da seção de teste óptica, preenchendo-a, e para o barril superior. Após essa etapa, mais grânulos foram adicionados ao barril superior, finalizando o seu carregamento e a plataforma hidráulica foi levantada, fechando o sistema. Dessa forma, a etapa de carregamento do equipamento, com duração de aproximadamente 6 horas, foi finalizada e o MPR ficou pronto para a realização do experimento.

O módulo óptico para a obtenção das imagens de birrefringência (fonte de luz, filtro, lentes, polarizador, placas de onda, analisador e câmera digital) foi acoplado ao equipamento antes do experimento e a configuração final do equipamento pode ser observada na Figura 3.11. Essa configuração consiste de um filtro que transforma a luz branca em luz monocromática, sendo neste caso, um filtro verde; um par de lentes que são capazes de deslizar para frente e para trás de modo a ajustar o feixe de luz; o polarizador alinhado verticalmente, ou seja, no sentido do escoamento (ângulo = 0°) e o analisador alinhado horizontalmente (ângulo = 90°), o que permite a obtenção de um campo escuro; as placas de ondas que devem ser posicionadas a um ângulo de 45° do polarizador e do analisador, ou seja, a placa de onda do polarizador deve ter um ângulo de 45° e a placa de onda do analisador 135°. O vídeo do escoamento foi obtido com auxílio de uma câmera digital de alta resolução, modelo Retiga-4000R, fabricada pela QImaging, com resolução de 2048 x 2048 *pixels*. As imagens

de birrefringência induzida por escoamento foram extraídas do vídeo com taxa de aquisição de 20 fps.



Figura 3.11: Módulo óptico para a obtenção das imagens de birrefringência induzida por escoamento acoplado ao MPR5S.

O modo de operação utilizado para o processamento da amostra foi o *Single Shot*, modo de passagem única em que os pistões se movem juntos para cima ou para baixo com velocidades iguais. No caso, o movimento ascendente dos pistões foi realizado em três velocidades diferentes: 0,1; 0,25 e 0,5 mm/s. O deslocamento dos pistões foi de 10 mm e os experimentos foram realizados em três temperaturas: 140°C, 150°C e 160°C. Os dados obtidos durante os experimentos foram a queda de pressão entre os dois pontos de monitoramento e as imagens de padrões de franjas brilhantes e escuras, extraídas do vídeo adquirido durante o experimento. Foi considerado $C = -2,2 \times 10^{-9}$ Pa^{-1} para o coeficiente de tensão óptico do polietileno (FULLER, 1995) e utilizada luz polarizada monocromática com comprimento de onda de 514 nm.

A aquisição de dados e as configurações do experimento foram especificadas usando o *software* desenvolvido na plataforma LabVIEW (*Laboratory Virtual Instrument Enginnering Workbench*), exceto para a temperatura, que foi controlada de forma independente, através de um sistema Julabo com circulação do fluido de aquecimento. Na Figura 3.12 é apresentada a *interface* para a especificação do experimento, sendo possível ajustar a direção do movimento dos pistões (para cima

ou para baixo), a velocidade dos pistões em mm/s, o deslocamento (amplitude) do pistão em mm, a duração do teste em segundos e a taxa de aquisição dos dados em Hz. Ainda é possível observar a temperatura nas três seções do equipamento e a pressão nos barris superior e inferior durante o escoamento do material.

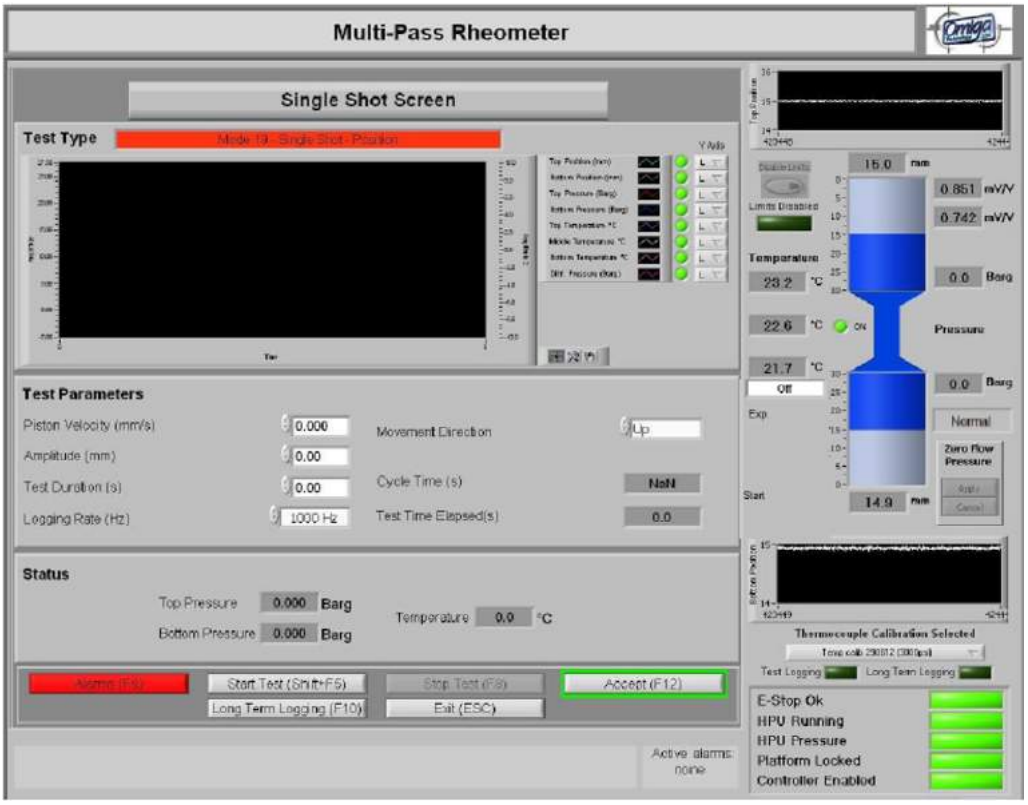


Figura 3.12: *Interface* para a especificação das condições do experimento.

3.4 Metodologias para o processamento das imagens de birrefringência

Nesta seção serão apresentadas as duas metodologias desenvolvidas durante este trabalho para a determinação do centro das franjas escuras, a partir das imagens de birrefringência, para a obtenção do perfil da diferença de tensões principais ao longo da linha central do escoamento.

3.4.1 *Software* GIMP (*GNU Image Manipulation Program*)

O *software* GIMP (versão 2.8.18, `http://www.gimp.org/`) é uma ferramenta de manipulação de fotos multiplataforma empregada em uma variedade de tarefas de manipulação de imagens, incluindo retoque de fotos, composição e construção de

imagens (Tutorial do GIMP). A metodologia de análise de imagens de birrefringência induzida por escoamento usando o *software* GIMP é utilizada no presente trabalho e mostrada com detalhes no trabalho de CASTRO *et al.* (2018).

As imagens de birrefringência obtidas por FARIAS (2014) durante o processamento de duas amostras de poliestireno (GPPS1 e GPPS2) no MPR4 (Cambridge, UK) foram utilizadas para a validação da metodologia proposta. O escoamento do material fundido foi realizado através da geometria *slit-die* com 10,0 mm de profundidade, 5,0 mm de comprimento do canal e 1,3 mm de abertura da fenda. O experimento *Single Shot* foi realizado com velocidade dos pistões de 0,1; 0,2; 0,5; 1 e 2 mm/s nos experimentos com a amostra GPPS1 e 0,05; 0,1; 0,2; 0,5 e 1 mm/s para a amostra GPPS2. Foi utilizado $C = -4,5 \times 10^{-9}$ Pa^{-1} para o coeficiente de tensão óptico do poliestireno (COLLIS e MACKLEY, 2005) e utilizada luz polarizada monocromática com comprimento de onda de 514 nm.

Para o desenvolvimento da metodologia, foi utilizado o experimento com a amostra GPPS1 a 1,0 mm/s e todas as imagens obtidas no intervalo de queda de pressão constante foram analisadas, totalizando 54 imagens. CASTRO *et al.* (2018) apresentaram a análise de 15 imagens obtidas no intervalo de queda de pressão constante para todos os experimentos realizados, de forma a validar a metodologia proposta.

Conforme descrito por CASTRO *et al.* (2018), inicialmente uma relação entre a dimensão real da geometria e a quantidade de *pixels* mostrados em cada imagem foi determinada. Para isso, as imagens receberam um tratamento inicial com a ferramenta "limiar" do *software* GIMP, que transforma a camada ativa ou seleção em uma imagem preto e branco, em que os *pixels* brancos representam os *pixels* da imagem cujo valor está dentro da faixa de tons selecionada e os *pixels* pretos representam os valores fora da faixa marcada, sendo possível delimitar a região de escoamento e a parede da geometria. Como a geometria *slit-die*, usada no experimento, possui 5 mm de comprimento do canal, usando a ferramenta "medida" foi possível encontrar a quantidade de *pixels* que representa tal região.

Em seguida, a determinação da linha central do escoamento é um ponto importante, pois nela o escoamento é elongacional e a diferença de tensões principais é obtida de acordo com a Equação 2.25. Para determinar a linha central do escoamento, foi encontrado o ponto médio entre as paredes do canal usando a ferramenta "medida". Posteriormente, as medidas foram realizadas ao longo da linha central, partindo do início da imagem até o centro das franjas escuras k ($k = 0, 1, 2, ...$). O centro das franjas escuras foi determinado usando a ferramenta "seleção por cor", que seleciona áreas de uma imagem com base na semelhança de cores, em que os *pixels* que são suficientemente similares em cor ao *pixel* que foi marcado são selecionados, independentemente de onde estejam localizados. Após

determinar as regiões de interesse, a ferramenta delimita os pontos onde essa cor está presente. Com isso, o processamento das imagens foi realizado e os resultados obtidos para cada *frame* foram agrupados em uma tabela, com o devido tratamento estatístico.

Assim, com as informações da distância dos centros de cada franja escura, sua respectiva ordem k e o coeficiente de tensão óptico, o perfil do módulo da diferença de tensões principais foi determinado ao longo da linha central do escoamento. Essa metodologia foi utilizada no presente trabalho para o processamento das imagens obtidas durante o escoamento da amostra de polietileno fundido no MPR5S.

3.4.2 Algoritmo baseado em morfologia matemática

Apesar do processamento das imagens de birrefringência utilizando o GIMP ser mais preciso, ainda continua sendo um procedimento bastante demorado de tratamento desses dados. Desta forma, em conjunto com o Laboratório de Sinais, Multimídia e Telecomunicações (SMT/COPPE), um código em MATLAB©(MATLAB, 2012) foi desenvolvido para o processamento das imagens de forma automatizada. As 54 imagens de birrefringência obtidas por FARIAS (2014), utilizadas para o processamento com o GIMP (CASTRO *et al.*, 2018), também foram utilizadas para a validação da metodologia proposta (THOMAZ *et al.*, 2016).

Para realizar a detecção dos centros das franjas escuras foram utilizadas técnicas baseadas em morfologia matemática (SOILLE, 2003), que visa transformar a imagem de seu estado bruto, em uma imagem simplificada, com estruturas triviais, através das quais se possa obter os resultados desejados. A metodologia, descrita brevemente a seguir, pode ser representada em 4 etapas (THOMAZ *et al.*, 2016), conforme o diagrama de blocos, mostrado na Figura 3.13.

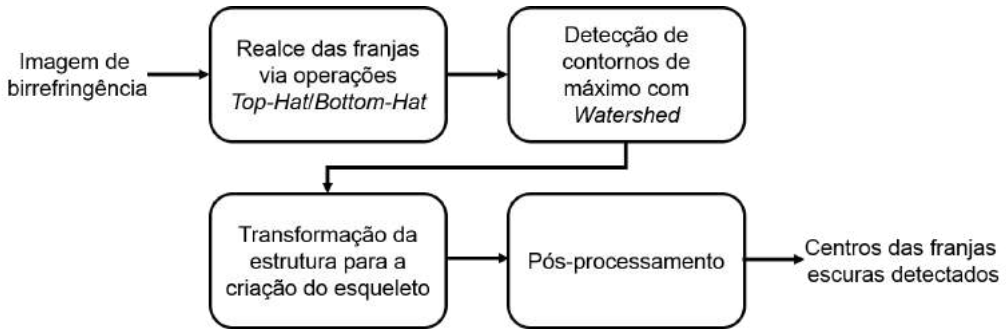


Figura 3.13: Diagrama de bloco da metodologia proposta para o processamento automatizado das imagens. Fonte: adaptado de THOMAZ *et al.* (2016).

As imagens de birrefringência são mal condicionadas, uma vez que as franjas não estão bem definidas, podendo aparecer falhas nas franjas mais claras, gerando

a possibilidade de conexão entre duas franjas escuras. Essas falhas prejudicam a detecção da posição das franjas e tornam os resultados menos confiáveis. Para diminuir o impacto desse tipo de erro, operações morfológicas foram aplicadas sobre a imagem visando destacar os contornos das franjas e, através disso reduzir os erros de detecção. Duas técnicas são aplicadas em sequência: *top-hat* e *bottom-hat*. A operação *top-hat* (MEYER, 1979) visa extrair da imagem os trechos de pico. Para isso, a imagem original é subtraída de uma versão sua modificada através do método de abertura. De maneira oposta, a operação de *bottom-hat* (MEYER, 1979) é responsável por extrair trechos de vale na imagem, sendo que a imagem modificada pelo processo de fechamento é subtraída da sua imagem original. Em seguida, para a detecção dos centros de cada uma das franjas escuras, um outro método de morfologia matemática foi utilizado. O *watershed* (BEUCHER e LANTUÉJ, 1979) busca encontrar os contornos dos máximos de uma imagem. Para isso, o método trabalha com a topologia da imagem como se ela fosse formada por picos e vales, e nos vales (posição de mínimo entre 2 máximos) houvesse perfurações. Se um líquido entrasse simultaneamente por cada um dos orifícios atingindo ao mesmo tempo as posições de mesma profundidade, haveria um momento em que líquidos de dois vales vizinhos se encontrariam, mostrando a posição da fronteira de máximos. A localização da posição de máximos pode ser utilizada para detecção do centro de cada uma das franjas escuras. Para isso, inicialmente faz-se o negativo da imagem, tornando cada pico um vale e vice-versa e o usuário do método deve selecionar pontos de mínimo no negativo da imagem (máximo na imagem original) para realizar a imposição dessas posições (THOMAZ *et al.*, 2016). Assim, sobre a versão da imagem modificada pelo processo de imposição de mínimos pelo usuário é aplicada a técnica de *watershed*. Note que a imposição dos mínimos deve ser realizada de forma manual, mas apenas para a primeira imagem da sequência a ser processada.

A imagem de segmentação das franjas geradas a partir do *watershed* pode apresentar uma espessura maior do que um *pixel*, consequência da união de várias linhas. Para eliminar esse efeito, utiliza-se uma técnica para obter o esqueleto de uma estrutura geométrica (ARCELLI e DI BAJA, 1993). O algoritmo é responsável por gerar linhas com o menor número de *pixels* conectados, o que facilita o processo de separação e interpretação de cada trecho.

Em seguida, uma etapa de pós-processamento é realizada eliminando os pontos espúrios e detectando o ponto central de cada franja. Por fim, é feita a média entre todos os pontos presentes no intervalo de interesse e, com isso, é determinada a posição de cada centro de franja escura, assim como, a incerteza associada.

Para maiores detalhes da metodologia, consultar THOMAZ *et al.* (2016). A análise de 15 imagens obtidas no intervalo de queda de pressão constante para

todos os experimentos realizados por FARIAS (2014), mencionados na Seção 3.4.1 também foi realizada com essa metodologia e está apresentada em DA SILVA *et al.* (2019). Essa metodologia foi desenvolvida em paralelo ao presente trabalho e não foi utilizada para o processamento das imagens de birrefringência obtidas para o escoamento da amostra de polietileno, pois durante a etapa de implementação e validação da metodologia, os experimentos do presente trabalho ainda não tinham sido realizados. Dessa forma, a metodologia foi validada com dados da literatura (FARIAS, 2014), ficando disponível para uso apenas quando o presente trabalho já se encontrava em fase de conclusão.

3.5 Simulação numérica do escoamento utilizando o OpenFOAM

Para o escoamento isotérmico, laminar e incompressível de fluidos viscoelásticos, a equação da continuidade e da equação do movimento são resolvidas, sendo o tensor das tensões representado como a soma das contribuições Newtoniana e viscoelástica:

$$\nabla \cdot (\mathbf{U}) = 0 \tag{3.1}$$

$$\frac{\partial (\rho \mathbf{U})}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \mathbf{U}\mathbf{U}) = -\nabla p + \nabla \cdot \boldsymbol{\tau_s} + \nabla \cdot \boldsymbol{\tau_p} \tag{3.2}$$

em que ρ é a massa específica, $\mathbf{U}$ é o vetor velocidade, p é a pressão, $\boldsymbol{\tau_s}$ é a contribuição Newtoniana do solvente e $\boldsymbol{\tau_p}$ é o tensor das tensões viscoelásticas, dado de acordo com o modelo constitutivo escolhido.

A simulação do escoamento da amostra de polietileno fundido no MPR5S com o modo de operação *Single Shot*, foi realizada com os modelos de Giesekus e Phan-Thien-Tanner exponencial (EPTT), descritos na Seção 2.2.1, disponíveis na formulação multimodo no *solver* viscoelasticFluidFoam (FAVERO, 2009). Para a geometria *slit-die* utilizada, mostrada na Figura 3.10, a taxa de cisalhamento apresenta valor máximo na parede, sendo definida de acordo com BIRD *et al.* (1987):

$$\dot{\gamma}_p = \left(\frac{6Q}{Z^2 d}\right)\left(\frac{2+a}{3}\right) \tag{3.3}$$

sendo Z a abertura da fenda (1,4 mm), d a profundidade da fenda (10 mm), Q a vazão volumétrica (mm^3/s), igual a velocidade do pistão U_p (mm/s) multiplicada pela área da seção transversal do reservatório $\frac{\pi D_p^2}{4}$, em que D_p é o diâmetro do pistão (10 mm), $a = \frac{1}{n}$ e n o fator de correção de Rabinowitsch, obtido pela Lei das Potências (BRETAS e D'ÁVILA, 2010).

O número de *Weissenberg* característico do escoamento e o tempo de relaxação

característico do polímero, $\bar{\lambda}$, são definidos pelas Equações 3.4 e 3.5, respectivamente (BIRD *et al.*, 1987):

$$We = \dot{\gamma}_p \bar{\lambda} \tag{3.4}$$

$$\bar{\lambda} = \frac{1}{\eta_P} \sum_{k=1}^{N_M} \lambda_k \eta_{P_k} \tag{3.5}$$

sendo $\dot{\gamma}_p$ a taxa de cisalhamento na parede, que corresponde à taxa de cisalhamento máxima, λ_k o tempo de relaxação para cada modo, η_{P_k} a viscosidade polimérica à taxa de cisalhamento nula para cada modo de relaxação e η_P dada por:

$$\eta_P = \sum_{k=1}^{N_M} \eta_{P_k}. \tag{3.6}$$

O número de *Reynolds* aparente Re_{ap} é calculado por:

$$Re_{ap} = \frac{D_H U \rho}{\eta(\dot{\gamma}_p)} \tag{3.7}$$

sendo ρ a massa específica, U a velocidade na linha central do escoamento, $\eta(\dot{\gamma}_p)$ a viscosidade à taxa de cisalhamento máxima e D_H o diâmetro hidráulico, calculado por:

$$D_H = 4\frac{A_t}{P_m} \tag{3.8}$$

sendo A_t a área transversal ao escoamento e P_m o perímetro molhado.

A primeira etapa para a simulação consiste na geração da malha do problema, de modo a transformar o domínio contínuo para um domínio discreto, definido pelos volumes de controle. Foi considerado o escoamento bidimensional e a descrição completa das geometrias e das malhas foram incluídas nos arquivos blockMeshDict e boundary, localizados no diretório constant/polyMesh, no *solver* viscoelasticFluidFoam, disponível no OpenFOAM (FOAM-extend-3.1). Para a geração da malha, somente elementos hexaédricos e a condição de simetria foram utilizados, conforme mostrado na Figura 3.14. Pode-se observar que as regiões de entrada e saída foram alongadas, de modo a garantir o escoamento desenvolvido e um maior refinamento foi realizado na região do canal.

A análise de convergência de malha foi realizada utilizando três malhas diferentes e a simulação do escoamento, com movimento ascendente dos pistões na velocidade de 0,5 mm/s, foi realizada com o modelo constitutivo de Giesekus contendo 4 modos de relaxação. Os parâmetros utilizados na simulação foram obtidos de AZAIEZ *et al.* (1996) e estão disponíveis no tutorial do *solver* viscoelasticFluidFoam.

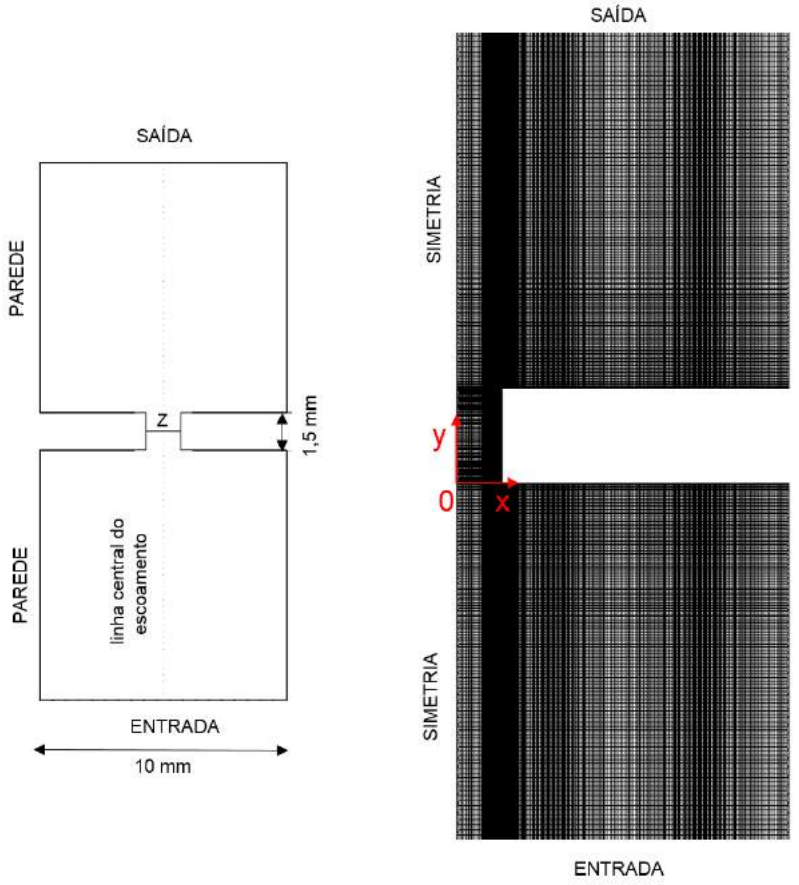


Figura 3.14: Esquema da geometria e malha computacional da *slit-die* utilizada.

A Tabela 3.3 mostra as condições de contorno utilizadas nas simulações. Condição inicial igual a zero foi especificada para todas as variáveis, exceto para a velocidade, que foi utilizada a velocidade dos experimentos.

Tabela 3.3: Condições de contorno utilizadas nas simulações.

Contorno	$\mathbf{U}$	$\boldsymbol{\tau}$	p
Entrada	Perfil uniforme: velocidade dos pistões	Valor igual a zero	Gradiente normal igual a zero
Saída	Gradiente normal igual a zero	Gradiente normal igual a zero	Valor igual a zero
Parede	Não escorregamento: valor igual a zero	Gradiente normal igual a zero	Gradiente normal igual a zero
Simetria	Gradiente normal igual a zero	Gradiente normal igual a zero	Gradiente normal igual a zero

O procedimento usado para resolver o problema de escoamento de fluidos viscoelásticos no *solver* pode ser resumido em 4 passos:

1. Considerando as estimativas dos campos de velocidade $\mathbf{U}$, pressão p e tensão $\boldsymbol{\tau}$, a equação de quantidade de movimento é resolvida implicitamente para cada componente do vetor velocidade, obtendo-se $\mathbf{U}^*$. O gradiente de pressão e o divergente da tensão são calculados explicitamente usando as estimativas de campo consideradas.

2. Com os novos valores de velocidade $\mathbf{U}^*$ calcula-se o novo campo de pressão p^* e posteriormente corrige-se a velocidade resultando em $\mathbf{U}^{**}$ que satisfaz a equação da continuidade. Esse procedimento de cálculo para o campo de pressão e a correção da velocidade é feito usando o algoritmo PISO (*Pressure Implicit Splitting of Operators*) que, diferente do PISO tradicional (MALISKA, 2004), permite n correções.

3. É feito o cálculo de cada componente do tensor das tensões $\boldsymbol{\tau}^*$ usando um modelo constitutivo.

4. Para soluções mais acuradas em escoamentos transientes pode-se iterar algumas vezes os passos 1, 2 e 3 dentro de um mesmo instante de tempo, sendo que para isto os valores de $\mathbf{U}$, p e $\boldsymbol{\tau}$ são atualizados com os valores de $\mathbf{U}^{**}$, pressão p^* e tensão $\boldsymbol{\tau}^*$.

Todas as simulações foram realizadas utilizando o método de Euler implícito para a resolução do termo temporal, com o passo de tempo adaptativo que foi controlado para manter o número máximo de Courant (Co) da malha abaixo de 0,8 e um passo de tempo máximo de 10^{-3} s. O valor do número de Courant é a base para o cálculo do incremento no viscoelasticFluidFoam. O método utilizado para a resolução do sistema linear discretizado foi o de gradientes conjugados (CG) (HEATH, 2018), com pré-condicionamento Cholesky (ALI e JENNINGS, 1984), para a pressão e método de gradientes biconjugados estabilizado (BiCGStab), com pré-condicionamento ILU0 (*Incomplete LU factorization*, sendo L e U matrizes *lower* e *upper triangular*, respectivamente) (MOUKALLED *et al.*, 2015), para a velocidade e tensão, conforme sugerido pelo tutorial do *solver* viscoelasticFluidFoam. As tolerâncias dos *solvers* do sistema linear foram definidas como 10^{-7} para pressão e 10^{-6} para a velocidade e tensão dentro de um mesmo passo de tempo. Os valores definidos para a relaxação das variáveis foram 0,3 para a pressão e tensão e 0,5 para a velocidade. Os termos advectivos foram interpolados com upwind (*Upwind Differencing Scheme*). Os demais termos foram interpolados com diferenças centrais (VERSTEEG e MALALASEKERA, 2007; WESSELING, 2004).

Após a determinação do espectro de relaxação do material, descrita a seguir na Seção 3.7.1, a simulação do escoamento do polímero fundido através da *slit-die* foi

realizada com os modelos estudados por 100 segundos para a obtenção da solução inicial em estado estacionário.

3.6 Determinação numérica das funções materiais $\eta(\dot{\gamma})$ e $\eta_u(\dot{\varepsilon_u})$

Para a determinação numérica das funções materiais viscosidade de cisalhamento ($\eta(\dot{\gamma})$) e viscosidade elongacional uniaxial ($\eta_u(\dot{\varepsilon_u})$), os modelos constitutivos de Giesekus e EPTT, apresentados na Seção 2.2.1, foram reescritos de acordo com a abordagem proposta por AL BALDAWI (2012), com simplificações que consideram o escoamento estacionário e homogêneo, como observado na geometria cone e placa do reômetro rotacional e também no reômetro elongacional. Dessa forma, foi possível reescrever os modelos constitutivos de interesse como sistemas de equações algébricas não lineares para o escoamento por cisalhamento e para o escoamento elongacional separadamente, apresentados nas Seções 3.6.1 e 3.6.2. As equações para o escoamento por cisalhamento foram implementadas em um arquivo em linguagem C, juntamente com a rotina de estimação, descrita na Seção 3.7.2, e os arquivos do viscoelasticFluidFoam para a simulação no OpenFOAM. O sistema de equações foi resolvido em estado estacionário utilizando o código DASSLC (*Differential-Algebraic System Solver*), com tolerâncias absolutas e relativas de 10^{-6} e 10^{-5}, respectivamente. DASSLC (SECCHI, 2007) está disponível em `www.enq.ufrgs.br/enqlib/numeric/numeric.html`.

Para maiores informações sobre o equacionamento dos modelos constitutivos, consultar AL BALDAWI (2012); FARIAS (2014).

3.6.1 Modelo de Giesekus

Para a análise dos modelos, foi considerado apenas um único modo de relaxação. Dessa forma, as equações não apresentam o sub-índice k.

Ao aplicar o tensor taxa de cisalhamento $\dot{\boldsymbol{\gamma}}$ e o tensor das tensões $\boldsymbol{\tau}$, apresentados nas Equações A.5 e A.6 e as simplificações descritas por AL BALDAWI (2012) no modelo de Giesekus (Equação 2.12), o sistema de equações para o escoamento por cisalhamento foi obtido:

$$\tau_{xx} + \alpha\frac{\lambda}{\eta_P}\left(\tau_{xx}^2 + \tau_{yx}^2\right) - 2\lambda\dot{\gamma}\tau_{yx} = 0 \tag{3.9}$$

$$\tau_{yy} + \alpha\frac{\lambda}{\eta_P}\left(\tau_{yy}^2 + \tau_{yx}^2\right) = 0 \tag{3.10}$$

$$\tau_{yx} + \alpha\frac{\lambda}{\eta_P}\left(\tau_{xx}\tau_{yx} + \tau_{yx}\tau_{yy}\right) - \lambda\dot{\gamma}\tau_{yy} = \eta_P\dot{\gamma} \tag{3.11}$$

De maneira análoga, ao aplicar o tensor taxa de cisalhamento $\dot{\boldsymbol{\gamma}}$ com $b = 0$ e o tensor das tensões $\boldsymbol{\tau}$, apresentados nas Equações A.18 e A.19, o sistema de equações para o escoamento elongacional uniaxial foi obtido:

$$\alpha\frac{\lambda}{\eta_P}\tau_{xx}^2 + \left(1 - 2\lambda\dot{\varepsilon}_u\right)\tau_{xx} = 2\eta_P\dot{\varepsilon}_u \tag{3.12}$$

$$\alpha\frac{\lambda}{\eta_P}\tau_{yy}^2 + \left(1 + \lambda\dot{\varepsilon}_u\right)\tau_{yy} = -\eta_P\dot{\varepsilon}_u \tag{3.13}$$

$$\alpha\frac{\lambda}{\eta_P}\tau_{zz}^2 + \left(1 + \lambda\dot{\varepsilon}_u\right)\tau_{zz} = -\eta_P\dot{\varepsilon}_u \tag{3.14}$$

A obtenção das funções materiais pode ser feita resolvendo o sistema para cada taxa de cisalhamento ou elongação e aplicando as definições de N_1, N_2, $\eta\left(\dot{\gamma}\right)$ e $\eta_u\left(\dot{\varepsilon}_u\right)$, apresentadas nas Equações 3.15, 3.16, 3.17 e 3.18, respectivamente.

$$N_1 = \tau_{xx} - \tau_{yy} \tag{3.15}$$

$$N_2 = \tau_{yy} - \tau_{zz} \tag{3.16}$$

$$\eta\left(\dot{\gamma}\right) = \tau_{yx}/\dot{\gamma}_{yx} \tag{3.17}$$

$$\eta_u\left(\dot{\varepsilon}_u\right) = \left(\tau_{zz} - \tau_{xx}\right)/\dot{\varepsilon} \tag{3.18}$$

3.6.2 Modelo de Phan-Thien-Tanner Exponencial

Seguindo o mesmo procedimento descrito na seção anterior, para o modelo PTT-Exponencial (Equação 2.15), o sistema de equações para o escoamento por cisalhamento foi obtido:

$$\tau_{xx}\left[exp\left(\alpha\frac{\lambda}{\eta_P}\left(\tau_{xx} + \tau_{yy}\right) - 1\right) + 1\right] + \left(\xi - 2\right)\lambda\dot{\gamma}\tau_{yx} = 0 \tag{3.19}$$

$$\tau_{yy}\left[exp\left(\alpha\frac{\lambda}{\eta_P}\left(\tau_{xx} + \tau_{yy}\right) - 1\right) + 1\right] + \xi\lambda\dot{\gamma}\tau_{yx} = 0 \tag{3.20}$$

$$\tau_{yx}\left[exp\left(\alpha\frac{\lambda}{\eta_P}\left(\tau_{xx} + \tau_{yy}\right) - 1\right) + 1\right] + \lambda\dot{\gamma}\left(-\tau_{yy} + \frac{\xi}{2}\left(\tau_{xx} + \tau_{yy}\right)\right) = \eta_P\dot{\gamma} \tag{3.21}$$

De maneira análoga, o sistema de equações para o escoamento elongacional uniaxial foi obtido:

$$\tau_{xx}\left[exp\left(\alpha\frac{\lambda}{\eta_P}\left(\tau_{xx}+\tau_{yy}+\tau_{zz}\right)-1\right)-\left(\xi-2\right)\lambda\dot{\varepsilon}_u+1\right]=2\eta_P\dot{\varepsilon}_u \tag{3.22}$$

$$\tau_{yy}\left[exp\left(\alpha\frac{\lambda}{\eta_P}\left(\tau_{xx}+\tau_{yy}+\tau_{zz}\right)-1\right)-\left(\xi-1\right)\lambda\dot{\varepsilon}_u+1\right]=\eta_P\dot{\varepsilon}_u \tag{3.23}$$

$$\tau_{zz}\left[exp\left(\alpha\frac{\lambda}{\eta_P}\left(\tau_{xx}+\tau_{yy}+\tau_{zz}\right)-1\right)-\left(\xi-1\right)\lambda\dot{\varepsilon}_u+1\right]=\eta_P\dot{\varepsilon}_u \tag{3.24}$$

3.7 Procedimento para a estimação de parâmetros

Nesta seção serão apresentados o procedimento para estimação do espectro de relaxação do material, a partir dos módulos dinâmicos e a metodologia para estimação de parâmetros dos termos não lineares dos modelos constitutivos, a partir da viscosidade de cisalhamento e diferença de tensões principais.

3.7.1 Espectro de relaxação

A metodologia para a estimação de parâmetros dos termos lineares (η_{P_k} e λ_k) e a determinação do número de modos de relaxação (N_M) do modelo de *Maxwell* necessários para descrever o comportamento do polímero, foi utilizada por FARIAS (2009, 2014), baseada em MUSTAPHA e PHILLIPS (2000). Uma técnica de regressão não linear para a estimação de λ_k e g_k, sendo λ_k o tempo de relaxação, g_k o módulo de relaxação e $\eta_{P_k}=\lambda_k g_k$, foi utilizada para determinar o espectro de relaxação de maneira indireta, a partir dos módulos de armazenamento $G'(\omega)$ e de perda $G''(\omega)$ e a técnica da Máxima Verossimilhança foi utilizada. A função objetivo a ser minimizada está apresentada na Equação 3.25.

$$\chi^2=\min_{(N_M,\lambda_k,g_k)}\sum_{i=1}^{2N_E}\left\{\frac{1}{(\sigma_0^{'})^2}\left[\frac{\sum_{i=1}^{N_M}K_{i,k}^{'}g_k}{G_i^{'}}-1\right]^2+\frac{1}{(\sigma_0^{''})^2}\left[\frac{\sum_{i=1}^{N_M}K_{i,k}^{''}g_k}{G_i^{''}}-1\right]^2\right\} \tag{3.25}$$

sendo N_E o número de experimentos, $G_i^{'}$ e $G_i^{''}$ são os dados experimentais de $G^{'}$ e $G^{''}$, obtidos nas frequências $\omega_i(i=1,2,3...N_E)$, $\sigma_i^{'}=\sigma_0^{'}G_i^{'}$ e $\sigma_i^{''}=\sigma_0^{''}G_i^{''}$

representam o erro experimental em cada ponto experimental i, $\sum_{i=1}^{N_M} K_{i,k}^{'} g_k$ e $\sum_{i=1}^{N_M} K_{i,k}^{''} g_k$ representam, respectivamente, os módulos dinâmicos $G^{'}(\omega_i)$ e $G^{''}(\omega_i)$ estimados, dados por:

$$G_i^{'}(\omega_i) = \sum_{i=1}^{N_M} K_{i,k}^{'} g_k = \sum_{i=1}^{N_M} \frac{\omega_i^2 \lambda_k^2}{1 + \omega_i^2 \lambda_k^2} g_k, \qquad 1 \leq i \leq N_E \tag{3.26}$$

$$G_i^{''}(\omega_i) = \sum_{i=1}^{N_M} K_{i,k}^{''} g_k = \sum_{i=1}^{N_M} \frac{\omega_i \lambda_k}{1 + \omega_i^2 \lambda_k^2} g_k, \qquad 1 \leq i \leq N_E \tag{3.27}$$

Os $2N_M$ parâmetros η_{P_k} e λ_k foram estimados para diferentes valores de número de modos de relaxação (N_M) por meio da minimização da Equação 3.25 utilizando o Método de Newton com a modificação de Levenberg-Marquadt na matriz Hessiana, implementado na função lsqnonlin do *software* MATLAB (*The MathWorks, Inc.*). De acordo com FARIAS (2014), tal método é adequado para resolver o problema de mínimos quadrados, uma vez que assegura a positividade da matriz Hessiana através da adição de um fator ajustável na diagonal dessa matriz ou da sua inversa, garantindo a obtenção de um mínimo da função objetivo.

Os resultados do problema de estimação foram expressos em termos da variação da função objetivo χ^2, do valor máximo do desvio padrão percentual observado para o conjunto de parâmetros estimados e do coeficiente de correlação calculado, considerando a contribuição simultânea de cada módulo $G'(\omega_i)$ e $G''(\omega_i)$, conforme a Equação 3.28, sendo $\overline{G_i^{'}}(\omega_i)$ e $\overline{G_i^{''}}(\omega_i)$ a média dos valores experimentais para os módulos de armazenamento e de perda, respectivamente.

$$R_{G^{'},G^{''}} = \sum_{i=1}^{N_E} 1 - \left\{ \frac{\left| G_i^{'}(\omega_i) - G^{'}(\omega_i) \right|^2}{\left| G_i^{'}(\omega_i) - \overline{G_i^{'}}(\omega_i) \right|^2} + \frac{\left| G_i^{''}(\omega_i) - G^{''}(\omega_i) \right|^2}{\left| G_i^{''}(\omega_i) - \overline{G_i^{''}}(\omega_i) \right|^2} \right\} \tag{3.28}$$

3.7.2 Parâmetros dos termos não lineares dos modelos constitutivos

A metodologia para a estimação de parâmetros dos termos não lineares dos modelos constitutivos foi inicialmente proposta por FARIAS (2014), mas não foi utilizada em seu trabalho. FARIAS (2014) propôs uma função objetivo contendo três termos: PSD (diferença de tensões principais), $\eta(\dot{\gamma})$ (viscosidade dependente da taxa de cisalhamento) e $\eta_u(\dot{\varepsilon})$ (viscosidade elongacional). Porém, como não foi possível a obtenção de dados experimentais para a viscosidade elongacional, o presente trabalho busca a obtenção dos parâmetros a partir de duas propriedades reológicas não lineares: PSD (diferença de tensões principais) e $\eta(\dot{\gamma})$ (viscosidade dependente da taxa de cisalhamento). Dessa forma, a seguinte função objetivo foi definida:

$$F_{obj} = \min_{(\boldsymbol{p})} \sum_{i=1}^{N_E} \left[(|PSD_i^{exp}| - |PSD_i^{sim}|)^2 + (\eta(\dot{\gamma})_i^{exp} - \eta(\dot{\gamma})_i^{sim})^2 \right] \tag{3.29}$$

em que $\boldsymbol{p}$ representa o vetor contendo os parâmetros dos modelos constitutivos, sendo $\boldsymbol{p} = \{\alpha_k | k = 1, 2, ..., N_M\}$ para o modelo de Giesekus e $\boldsymbol{p} = \{\alpha_k, \xi_k | k = 1, 2, ..., N_M\}$ para o modelo de EPTT.

A estratégia para a minimização da função objetivo proposta pode ser visualizada no diagrama de blocos, mostrado na Figura 3.15.

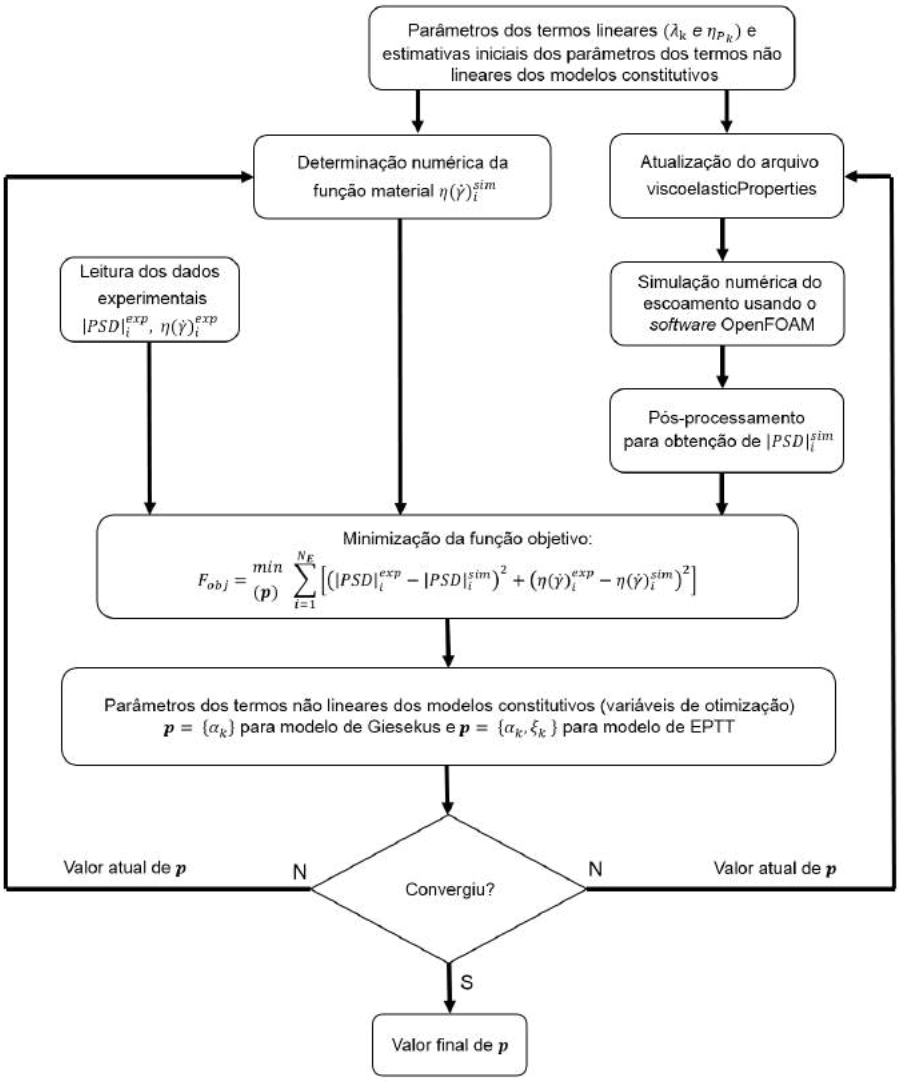


Figura 3.15: Diagrama de blocos da metodologia proposta para a estimação de parâmetros dos termos não lineares dos modelos constitutivos.

Neste estudo, os dados experimentais ($i = 1, 2, ...N_E$) do módulo da diferença de tensões principais ($|PSD_i^{exp}|$) foram obtidos ao longo da linha central de escoamento, por meio dos padrões de franjas observadas nas imagens de birrefringência,

adquiridas durante o processamento do polímero fundido no reômetro multipasse MPR5S (Seção 3.3.2) e da Equação 2.25. Os dados de viscosidade dependente da taxa de cisalhamento ($\eta(\dot{\gamma})_i^{exp}$) foram obtidos experimentalmente por meio de técnicas de reometria rotacional e capilar, descritas na Seção 3.2. Após a leitura dos arquivos contendo os dados experimentais (PSD_exp.dat e gama_dot_exp.dat), os parâmetros dos termos lineares, determinados previamente (Seção 3.7.1) e as estimativas iniciais para os parâmetros dos termos não lineares ($\alpha_k = 0,5$ e $\xi_k = 0,25$) foram inseridos no arquivo viscoelasticProperties do *solver* viscoelasticFluidFoam, na rotina para a determinação numérica da função material $\eta(\dot{\gamma})_i^{sim}$ com a DASSLC (modelo.c), conforme apresentado na Seção 3.6 e na rotina para a estimação de parâmetros (objective.c). Em seguida, a simulação do escoamento foi realizada no *software* OpenFOAM por um tempo de 100 segundos para obter uma solução inicial em estado estacionário (Seção 3.5), sendo que para as demais iterações, partindo da solução obtida na iteração anterior, foram necessários tempos de simulação de 10 segundos para o modelo de Giesekus e 20 segundos para o modelo de EPTT. Esses tempos foram definidos a partir de testes realizados para determinar o tempo de simulação necessário para que a nova solução alcance o estado estacionário após a atualização dos parâmetros dos termos não lineares de cada modelo estudado. Ao final de cada simulação, operações de pós-processamento foram executadas para a obtenção do valor numérico de $|PSD_i^{sim}|$.

Por fim, a minimização da função objetivo (Equação 3.29) foi realizada com o método RComplex, implementado em linguagem C (rcomplex.c), contendo as seguintes restrições: $0 < \alpha_k < 1$ e $0 < \xi_k < 0,4$. RComplex é um método de busca multivariável para a otimização com restrições, baseado no método dos poliedros flexíveis, em que o pior vértice de um poliedro é substituído por um novo vértice colinear com o vértice antigo e o centróide (SECCHI, 2015) e está disponível em `(http://www.enq.ufrgs.br/enqlib/numeric/)`. A ideia básica do método consiste em deformar um poliedro a cada iteração, de modo que este caminhe em uma direção descendente. Para isso, quatro operações são realizadas: reflexão, expansão, redução e contração. O RComplex é um método de otimização local e mínimos globais foram verificados estimando novamente os parâmetros a partir de estimativas iniciais completamente diferentes.

A cada iteração do algoritmo de otimização, os parâmetros dos termos não lineares obtidos são atualizados para a próxima simulação do escoamento no OpenFOAM e para a determinação numérica da função material viscosidade dependente da taxa de cisalhamento. Esse procedimento é repetido até que a distância entre o melhor vértice e os demais vértices seja menor que a tolerância estabelecida de 10^{-4} e quando a diferença absoluta do valor da função objetivo entre o pior e o melhor vértice seja menor que a tolerância definida em 10^{-4}. Os arquivos

utilizados na rotina para a estimação de parâmetros dos termos não lineares acoplada à simulação CFD no OpenFOAM são mostrados na Figura 3.16 em correspondência com as etapas apresentadas no diagrama de blocos (Figura 3.15).

O conteúdo dos arquivos modelo.c, objective.c e otimiza.c, implementados em linguagem C, está apresentado no Apêndice D para os dois modelos estudados.

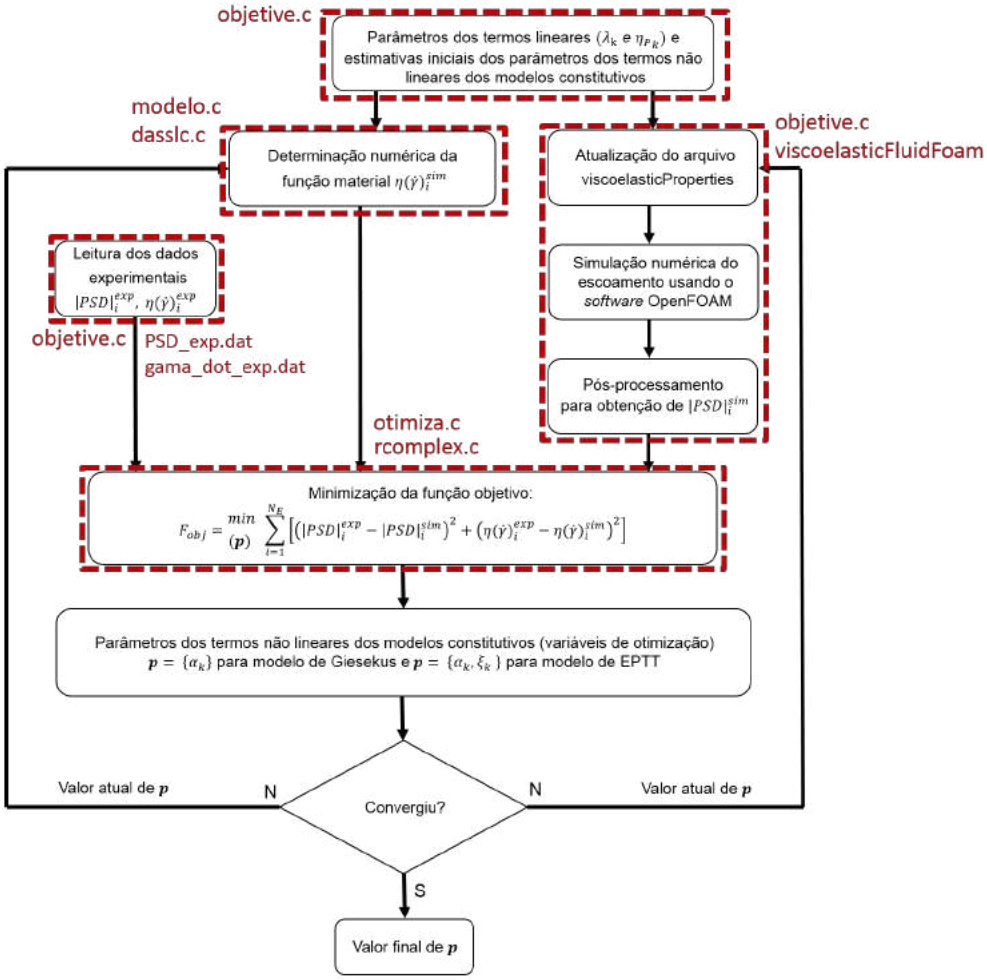


Figura 3.16: Etapas da metodologia para a estimação de parâmetros dos termos não lineares dos modelos constitutivos associadas aos arquivos.

Em relação ao *solver* viscoelasticFluidFoam, o <0> é o diretório do tempo que contém os arquivos individuais com as condições iniciais para os campos das variáveis tratadas no caso (velocidade, pressão, tensão). O <100> é o diretório do tempo que contém os arquivos individuais para as variáveis após a simulação realizada previamente, para a obtenção da solução em estado estacionário. É a partir desse tempo que a rotina de estimação inicia a simulação com os parâmetros atualizados. O diretório <constant> contém o arquivo de propriedades físicas e parâmetros, pertinente ao modelo estudado, viscoelasticProperties. A descrição completa da malha deve ser incluída no diretório constant/polyMesh, nos arquivos

blockMeshDict e boundary. Já o diretório <system> contém os arquivos associados ao procedimento de solução do caso: o controlDict, fvSolution e o fvSchemes. No controlDict, define-se os parâmetros de controle da simulação tais como início e término da simulação, passo de tempo da simulação e intervalo de escrita de dados. No fvSolution, são definidos os métodos para a resolução do sistema de equações lineares, parâmetros de controle do algoritmo de solução do campo de escoamento e fatores de relaxação. O fvSchemes seleciona as aproximações de discretização dos termos derivativos por volumes finitos usados na solução do problema. As etapas de pós-processamento são realizadas no próprio OpenFOAM e as variáveis a serem processadas, assim como suas posições na malha são inseridas no arquivo sampleDict no diretório system. A Figura 3.17 ilustra os diretórios básicos para a solução de um caso no *solver* viscoelasticFluidFoam. O conteúdo dos principais arquivos são mostrados no Apêndice D, Seção D.1.

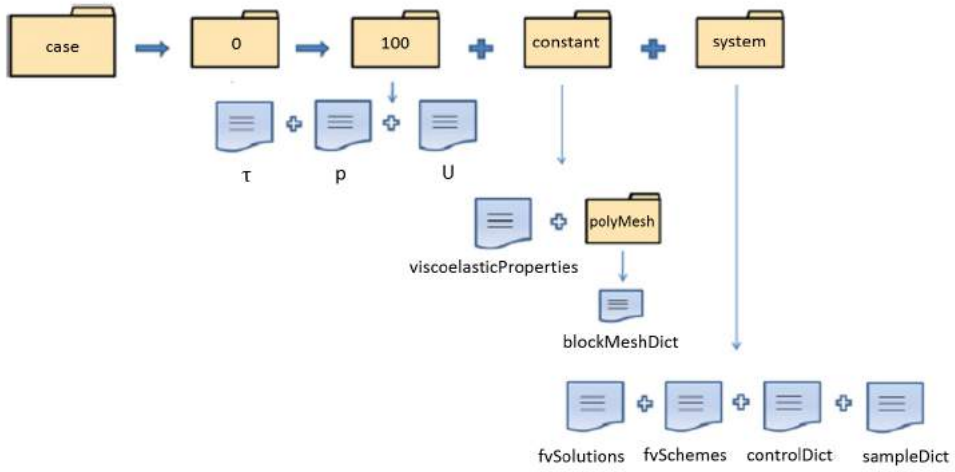


Figura 3.17: Diretórios básicos do viscoelasticFluidFoam. Fonte: adaptada de HOLMES *et al.* (2012a).

3.8 Análise de sensibilidade dos parâmetros dos termos não lineares dos modelos constitutivos

Para avaliar a influência dos parâmetros dos termos não lineares nos modelos constitutivos estudados e determinar a amplitude das perturbações nesses parâmetros para obtenção de derivadas numéricas, define-se a sensibilidade normalizada da variável f em relação ao parâmetro p, W_p, conforme a Equação 3.30, (PERLINGEIRO, 2005):

$$W_p = \frac{\partial \left[f(p)/f(\bar{p}) \right]}{\partial (p/\bar{p})} = \frac{\partial f(p)}{\partial p} \cdot \frac{\bar{p}}{f(\bar{p})} \tag{3.30}$$

Aplicando o método das diferenças finitas em $\frac{\partial f(p)}{\partial p}$ para $p = \bar{p}$:

$$\frac{\partial f(p)}{\partial p} \approx \frac{f(\bar{p} + \Delta\bar{p}) - f(\bar{p} - \Delta\bar{p})}{2 \cdot \Delta\bar{p}} \tag{3.31}$$

Dessa forma, a matriz sensibilidade paramétrica é obtida por:

$$W_p \approx \frac{f(\bar{p} + \Delta\bar{p}) - f(\bar{p} - \Delta\bar{p})}{2 \cdot \Delta\bar{p}} \cdot \frac{\bar{p}}{f(\bar{p})} \tag{3.32}$$

em que $\bar{p}$ é o pârametro estimado para os termos não lineares (α_k para o modelo de Giesekus e α_k, ξ_k para o modelo de EPTT), $\Delta\bar{p}$ é a variação do parâmetro estimado para os termos não lineares, $f(\bar{p})$ é o valor das variáveis $\eta(\dot{\gamma})$ e $|PSD|$ calculado com os parâmetros estimados e $f(\bar{p} \pm \Delta\bar{p})$ representa o valor das variáveis $\eta(\dot{\gamma})$ e $|PSD|$ calculado com a variação do parâmetro. As simulações foram realizadas com as perturbações $\Delta\bar{p} = 10^{-1}$, 10^{-2} e 10^{-3}, definidas baseadas na ordem de grandeza dos parâmetros e de modo que a resolução e acurácia sejam asseguradas.

3.9 Cálculo da matriz de covariância e erro dos parâmetros

Para estimar os parâmetros dos termos lineares foi utilizada a técnica da Máxima Verossimilhança (Seção 3.7.1), enquanto que, para os parâmetros dos termos não lineares, a técnica de Mínimos Quadrados foi utilizada (Seção 3.7.2). O desvio do modelo em relação aos dados experimentais é mostrado pelas Equações 3.33 e 3.34 para os dois casos, respectivamente.

$$e = \frac{ln(y) - ln(f)}{ln(\sigma_0)} \tag{3.33}$$

$$e = y - f \tag{3.34}$$

sendo σ_0 o erro experimental, y os valores medidos experimentalmente e f os valores preditos pelo modelo. Para o caso dos parâmetros dos termos lineares, $y = \left\{ G_i'(\omega_i), G_i''(\omega_i) \right\}$ e $f = \left\{ G'(\omega_i), G''(\omega_i) \right\}$, enquanto que, para o caso dos parâmetros dos termos não lineares, $y = \{\eta(\dot{\gamma})_i^{exp}, |PSD|_i^{exp}\}$ e $f = \{\eta(\dot{\gamma})^{sim}, |PSD|^{sim}\}$. Os vetores e, y e f possuem dimensão N_E, número de experimentos. A função objetivo (S) é dada por:

$$S = e^T e \tag{3.35}$$

A matriz de covariância de um determinado conjunto de parâmetros estimados $\bar{p} = [\bar{p}_1, \bar{p}_2, ..., \bar{p}_{N_P}]^T$ pode ser definida como:

$$V_{\bar{p}} = \begin{bmatrix} \sigma^2_{\bar{p}_1} & \sigma^2_{\bar{p}_1,\bar{p}_2} & \cdots & \sigma^2_{\bar{p}_1,\bar{p}_{N_P}} \\ \sigma^2_{\bar{p}_1,\bar{p}_2} & \sigma^2_{\bar{p}_2} & \cdots & \sigma^2_{\bar{p}_2,\bar{p}_{N_P}} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \sigma^2_{\bar{p}_1,\bar{p}_{N_P}} & \sigma^2_{\bar{p}_2,\bar{p}_{N_P}} & \cdots & \sigma^2_{\bar{p}_{N_P}} \end{bmatrix} \tag{3.36}$$

em que N_P é o número de parâmetros. De acordo com PINTO e SCHWAAB (2007); SECCHI (1997), analisando o problema de estimação para um modelo genérico (não linear nos parâmetros) e admitindo que as variáveis independentes não estão sujeitas a erros, a matriz de covariância pode ser obtida linearizando a equação do modelo em torno dos valores esperados dos parâmetros, sendo dada por:

$$V_{\bar{p}} = H^{-1}_{\bar{p}} G V_y G^T \left(H^{-1}_{\bar{p}}\right)^T \tag{3.37}$$

sendo:

$$V_y = \begin{bmatrix} \sigma^2_{y_1} & \sigma^2_{y_1,y_2} & \cdots & \sigma^2_{y_1,y_{N_E}} \\ \sigma^2_{y_1,y_2} & \sigma^2_{y_2} & \cdots & \sigma^2_{y_2,y_{N_E}} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \sigma^2_{y_1,y_{N_E}} & \sigma^2_{y_2,y_{N_E}} & \cdots & \sigma^2_{y_{N_E}} \end{bmatrix} \tag{3.38}$$

$$G = \frac{\partial}{\partial y} \nabla_{\bar{p}} S(\bar{p}, x, y) = \begin{bmatrix} \frac{\partial^2 S}{\partial \bar{p}_1 \partial y_1} & \frac{\partial^2 S}{\partial \bar{p}_1 \partial y_2} & \cdots & \frac{\partial^2 S}{\partial \bar{p}_1 \partial y_{N_E}} \\ \frac{\partial^2 S}{\partial \bar{p}_2 \partial y_1} & \frac{\partial^2 S}{\partial \bar{p}_2 \partial y_2} & \cdots & \frac{\partial^2 S}{\partial \bar{p}_2 \partial y_{N_E}} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \frac{\partial^2 S}{\partial \bar{p}_{N_P} \partial y_1} & \frac{\partial^2 S}{\partial \bar{p}_{N_P} \partial y_2} & \cdots & \frac{\partial^2 S}{\partial \bar{p}_{N_P} \partial y_{N_E}} \end{bmatrix} \tag{3.39}$$

$$H_{\bar{p}} = \frac{\partial^2 S(\bar{p}, x, y)}{\partial \bar{p}^2} = \begin{bmatrix} \frac{\partial^2 S}{\partial \bar{p}_1^2} & \frac{\partial^2 S}{\partial \bar{p}_1 \partial \bar{p}_2} & \cdots & \frac{\partial^2 S}{\partial \bar{p}_1 \partial \bar{p}_{N_P}} \\ \frac{\partial^2 S}{\partial \bar{p}_2 \partial \bar{p}_1} & \frac{\partial^2 S}{\partial \bar{p}_2^2} & \cdots & \frac{\partial^2 S}{\partial \bar{p}_2 \partial \bar{p}_{N_P}} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \frac{\partial^2 S}{\partial \bar{p}_{N_P} \partial \bar{p}_1} & \frac{\partial^2 S}{\partial \bar{p}_{N_P} \partial \bar{p}_2} & \cdots & \frac{\partial^2 S}{\partial \bar{p}_{N_P}^2} \end{bmatrix} \tag{3.40}$$

V_y é a matriz de covariança dos erros experimentais. $H_{\bar{p}}$, G e V_y são, respectivamente, matrizes de dimensões $N_P \times N_P$, $N_P \times N_E$ e $N_E \times N_E$. A Equação 3.37 mostra que a incerteza experimental (V_y) se transforma em incerteza nos parâmetros ($V_{\bar{p}}$) após ser filtrada pela função objetivo (S) e modelo (f) utilizados, através das matrizes

das derivadas $H_{\bar{p}}$ e G (SECCHI, 1997).

Para os parâmetros dos termos lineares (Equação 3.33), temos:

$$\frac{\partial S}{\partial \bar{p}} = \nabla_{\bar{p}} \left[e^T e \right] = 2 \left(\nabla_{\bar{p}}^T e \right) e = -2 \left(\nabla_{\bar{p}}^T \frac{ln(f)}{ln(\sigma_0)} \right) e = \frac{-2}{ln(\sigma_0)} \left(\frac{1}{f} \frac{\partial f}{\partial \bar{p}} \right)^T e \tag{3.41}$$

$$G^T = \frac{\partial}{\partial y} (\nabla_{\bar{p}}^T S) = \frac{-2}{(ln(\sigma_0))^2} \left[\frac{1}{yf} \frac{\partial f}{\partial \bar{p}} \right] \tag{3.42}$$

$$\frac{\partial f}{\partial \bar{p}} = \begin{bmatrix} \frac{\partial G^{'}(\omega_i)}{\partial g_k} & \frac{\partial G^{'}(\omega_i)}{\partial \lambda_k} \\ \frac{\partial G^{''}(\omega_i)}{\partial g_k} & \frac{\partial G^{''}(\omega_i)}{\partial \lambda_k} \end{bmatrix} \tag{3.43}$$

$$G = (G^T)^T \tag{3.44}$$

sendo $i = 1, ..., N_E$ e $k = 1, ..., N_M$.

A matriz Jacobiana ($J_{\bar{p}}$) possui dimensão $N_E \times N_P$, sendo definida como a derivada da função erro em relação a cada parâmetro, dada por:

$$J_{\bar{p}} = \frac{-1}{ln(\sigma_0)} \begin{bmatrix} \frac{1}{G^{'}(\omega_i)} \frac{\partial G^{'}(\omega_i)}{\partial g_k} & \frac{1}{G^{'}(\omega_i)} \frac{\partial G^{'}(\omega_i)}{\partial \lambda_k} \\ \frac{1}{G^{''}(\omega_i)} \frac{\partial G^{''}(\omega_i)}{\partial g_k} & \frac{1}{G^{''}(\omega_i)} \frac{\partial G^{''}(\omega_i)}{\partial \lambda_k} \end{bmatrix} \tag{3.45}$$

A matriz Hessiana ($H_{\bar{p}}$) dada por:

$$H_{\bar{p}} = \begin{bmatrix} \frac{\partial^2 S}{\partial g_k^2} & \frac{\partial^2 S}{\partial g_k \partial \lambda_k} \\ \frac{\partial^2 S}{\partial \lambda_k \partial g_k} & \frac{\partial^2 S}{\partial \lambda_k^2} \end{bmatrix} \tag{3.46}$$

e a aproximação $H_{\bar{p}} = 2 \cdot J_{\bar{p}}^T \cdot J_{\bar{p}}$ (SECCHI, 2015) foi utilizada, resultando em:

$$\frac{\partial^2 S}{\partial g_k^2} \approx \frac{2}{(ln(\sigma_0))^2} \left\{ \left(\frac{1}{G^{'}(\omega_i)} \frac{\partial G^{'}(\omega_i)}{\partial g_k} \right)^2 + \left(\frac{1}{G^{''}(\omega_i)} \frac{\partial G^{''}(\omega_i)}{\partial g_k} \right)^2 \right\} \tag{3.47}$$

$$\frac{\partial^2 S}{\partial g_k \partial \lambda_k} \approx \frac{2}{(ln(\sigma_0))^2} \left\{ \left(\frac{1}{G^{'}(\omega_i)} \right)^2 \frac{\partial G^{'}(\omega_i)}{\partial g_k} \frac{\partial G^{'}(\omega_i)}{\partial \lambda_k} + \left(\frac{1}{G^{''}(\omega_i)} \right)^2 \frac{\partial G^{''}(\omega_i)}{\partial g_k} \frac{\partial G^{''}(\omega_i)}{\partial \lambda_k} \right\} \tag{3.48}$$

$$\frac{\partial^2 S}{\partial \lambda_k \partial g_k} \approx \frac{2}{(ln(\sigma_0))^2} \left\{ \left(\frac{1}{G^{'}(\omega_i)} \right)^2 \frac{\partial G^{'}(\omega_i)}{\partial \lambda_k} \frac{\partial G^{'}(\omega_i)}{\partial g_k} + \left(\frac{1}{G^{''}(\omega_i)} \right)^2 \frac{\partial G^{''}(\omega_i)}{\partial \lambda_k} \frac{\partial G^{''}(\omega_i)}{\partial g_k} \right\} \tag{3.49}$$

$$\frac{\partial^2 S}{\partial \lambda_k^2} \approx \frac{2}{(ln(\sigma_0))^2} \left\{ \left(\frac{1}{G'(\omega_i)} \frac{\partial G'(\omega_i)}{\partial \lambda_k} \right)^2 + \left(\frac{1}{G''(\omega_i)} \frac{\partial G''(\omega_i)}{\partial \lambda_k} \right)^2 \right\} \tag{3.50}$$

Para os parâmetros dos termos não lineares (Equação 3.34), tem-se:

$$\frac{\partial S}{\partial \bar{p}} = \nabla_{\bar{p}} \left[e^T e \right] = 2 \left(\nabla_{\bar{p}}^T e \right) e = 2 \left(\nabla_{\bar{p}}^T (y - f) \right) e = -2 \left(\frac{\partial f}{\partial \bar{p}} \right)^T e \tag{3.51}$$

$$G^T = \frac{\partial}{\partial y} (\nabla_{\bar{p}}^T S) = -2 \left[\frac{\partial f}{\partial \bar{p}} \right] \tag{3.52}$$

Por se tratar de modelos complexos para a obtenção de $\eta(\dot{\gamma})^{sim}$ e $|PSD|^{sim}$, as matrizes G^T e $H_{\bar{p}}$ foram calculadas via perturbação.

As derivadas de primeira e segunda ordem foram aproximadas por:

$$\frac{\partial f}{\partial \bar{p}_k} \approx \frac{f_{(\bar{p}_k + \Delta \bar{p}_k)} - f_{(\bar{p}_k - \Delta \bar{p}_k)}}{2 \cdot \Delta \bar{p}_k} \tag{3.53}$$

$$\frac{\partial^2 S}{\partial \bar{p}_k^2} \approx \frac{S_{(\bar{p}_k + \Delta \bar{p}_k)} - 2 \cdot S_{\bar{p}_k} + S_{(\bar{p}_k - \Delta \bar{p}_k)}}{(\Delta \bar{p}_k)^2} \tag{3.54}$$

$$\frac{\partial^2 S}{\partial \bar{p}_k \partial \bar{p}_j} \approx \frac{S_{(\bar{p}_k + \Delta \bar{p}_k, \bar{p}_j + \Delta \bar{p}_j)} - S_{(\bar{p}_k + \Delta \bar{p}_k, \bar{p}_j - \Delta \bar{p}_j)} - S_{(\bar{p}_k - \Delta \bar{p}_k, \bar{p}_j + \Delta \bar{p}_j)} + S_{(\bar{p}_k - \Delta \bar{p}_k, \bar{p}_j - \Delta \bar{p}_j)}}{(4 \cdot \Delta \bar{p}_k \cdot \Delta \bar{p}_j)} \tag{3.55}$$

sendo $j = k+1, ..., N_M$, $\Delta \bar{p}$ definido a partir da análise de sensibilidade dos modelos e $\frac{\partial^2 S}{\partial \bar{p}_k \partial \bar{p}_j} = \frac{\partial^2 S}{\partial \bar{p}_j \partial \bar{p}_k}$.

A partir da matriz de covariância, $V_{\bar{p}}$ (Equação 3.37), foi possível obter a variância dos parâmetros ($Var_{\bar{p}}$) a partir da diagonal principal de $V_{\bar{p}}$ e o desvio padrão dos parâmetros foi calculado por:

$$\sigma_{\bar{p}} = \sqrt{Var_{\bar{p}}} \tag{3.56}$$

Capítulo 4

Resultados e Discussão

Este capítulo tem como objetivo apresentar os resultados experimentais e computacionais. Apresentam-se os resultados de reometria rotacional, capilar e os experimentos realizados no reômetro multipasse MPR5S, com destaque para as imagens de birrefringência obtidas durante o escoamento da amostra de polietileno fundida através da geometria *slit-die*. Os resultados para o processamento das imagens de birrefringência com a metodologia proposta usando o *software* GIMP também são mostrados. Em relação à simulação computacional, destacam-se os resultados de convergência de malha, estimação de parâmetros e a comparação dos resultados obtidos por simulação realizada no OpenFOAM com os dados experimentais.

4.1 Experimentos de reometria rotacional e capilar

Conforme mencionado na Seção 3.2, técnicas convencionais de reometria rotacional e capilar foram realizadas. A amostra de polietileno de baixa densidade linear (LLDPE) foi analisada utilizando-se um reômetro rotacional AR-2000 da TA-Instrument e um reômetro capilar Ceast SR20 da Instron. Os experimentos foram realizados a 140, 150 e 160°C.

A Figura 4.1 apresenta os valores médios dos módulos de armazenamento $G'(\omega)$ e perda $G''(\omega)$ em função da frequência angular, obtidos no experimento de cisalhamento de pequena amplitude (*SAOS – Small-Amplitude Oscillatory Shear*) realizados no reômetro rotacional para as três temperaturas estudadas. Os ensaios foram realizados em triplicata e os valores obtidos em cada experimento, juntamente com o erro normal associado, estão apresentados no Apêndice B, Seção B.1.1. Esses valores foram utilizados para a estimação do espectro de relaxação do material, conforme metodologia descrita na Seção 3.7.1.

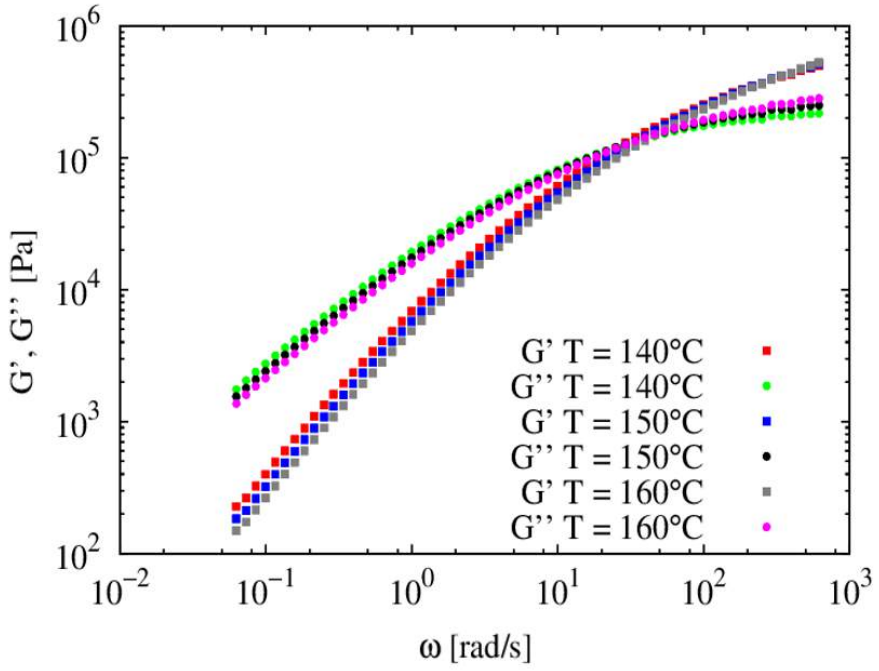


Figura 4.1: Módulos $G'(\omega)$ e $G''(\omega)$ obtidos no reômetro AR-2000.

De acordo com a Figura 4.1, é possível observar o comportamento dos módulos dinâmicos. Para baixas frequências, o módulo de perda se mostra superior ao módulo de armazenamento, existindo a predominância do caráter viscoso. Após o ponto de cruzamento (*crossover point*), onde $G'(\omega) = G''(\omega)$, observa-se a inversão desse comportamento e o módulo de armazenamento passa a ser superior ao de perda, existindo a predominância do efeito elástico. É válido observar um deslocamento do ponto de cruzamento entre $G'(\omega)$ e $G''(\omega)$ com o aumento da temperatura. Para 140°C, o ponto de cruzamento ocorre na frequência de *crossover* $\omega_c = 25{,}01\ rad/s$, a 150°C, o encontro das curvas ocorreu em $\omega_c = 34{,}00\ rad/s$ e a 160°C, em $\omega_c = 53{,}89\ rad/s$, sinalizando o aumento do comportamento viscoso com o aumento da temperatura.

A Figura 4.2 apresenta a curva completa de viscosidade $\eta(\dot{\gamma})$ obtida a baixas e altas taxas de cisalhamento. Os valores obtidos em cada experimento, juntamente com o desvio padrão, estão apresentados no Apêndice B, Seção B.1.2. Os valores médios foram utilizados para a estimação de parâmetros dos termos não lineares dos modelos constitutivos, conforme metodologia descrita na Seção 3.7.2.

Para baixas taxas de cisalhamento (10^{-1} a 10^{0} 1/s), o experimento foi realizado em placas paralelas no reômetro rotacional para a obtenção do platô Newtoniano, enquanto que as medidas a altas taxas de cisalhamento (10^{1} a 10^{3} 1/s), foram obtidas por reometria capilar. As medidas foram limitadas a essas faixas de taxas de cisalhamento para evitar a ocorrência de deslizamento nas paredes.

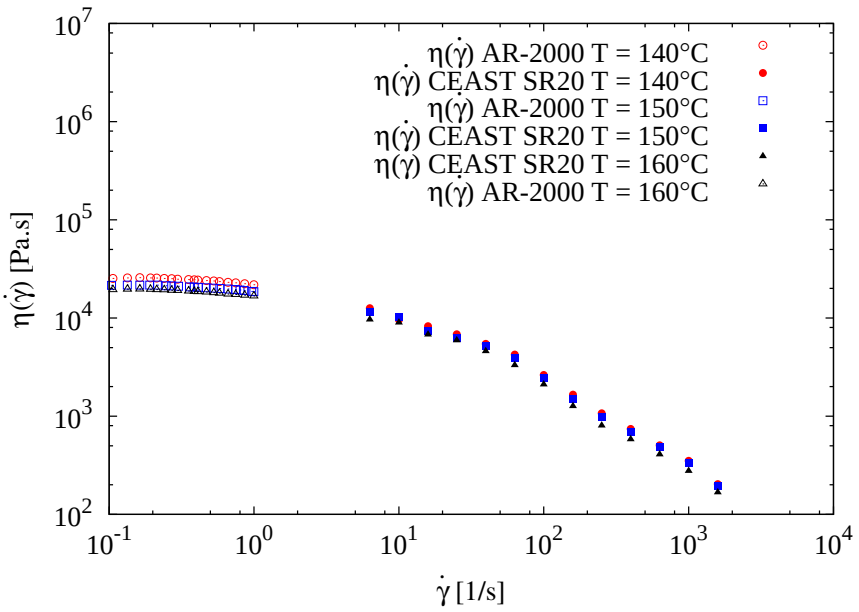


Figura 4.2: Viscosidade em função da taxa de cisalhamento $\eta(\dot{\gamma})$.

Observa-se a diminuição da viscosidade com o aumento da taxa de cisalhamento, o que caracteriza o comportamento *shear thinning*, mostrado na literatura para amostras de polietileno de baixa densidade (BIRD *et al.*, 1987; COVENTRY e MACKLEY, 2008; MACKLEY e HASSELL, 2011; SOULAGES *et al.*, 2008b). Observa-se também que a sensibilidade ao cisalhamento é mais pronunciada à medida que a temperatura aumenta.

4.2 Experimentos no reômetro multipasse MPR5S

Como descrito anteriormente na Seção 3.3.2, a amostra de LLDPE fundida foi forçada a escoar através da *slit-die* pelo movimento ascendente dos dois pistões em diferentes velocidades. O escoamento estacionário é atingido quando a queda de pressão através da *slit-die* torna-se contante.

A evolução temporal da queda de pressão nas diferentes velocidades e temperaturas utilizadas nos experimentos é apresentada na Figura 4.3. A evolução da queda de pressão observada é semelhante à encontrada nos trabalhos de FARIAS *et al.* (2014); MACKLEY e HASSELL (2011); REYNOLDS *et al.* (2018). Ainda, verifica-se um aumento da queda de pressão através da *slit-die* com o aumento da velocidade do escoamento, enquanto que, para uma mesma velocidade testada, observa-se uma diminuição da queda de pressão com o aumento da temperatura, como esperado, devido à diminuição da viscosidade do fundido.

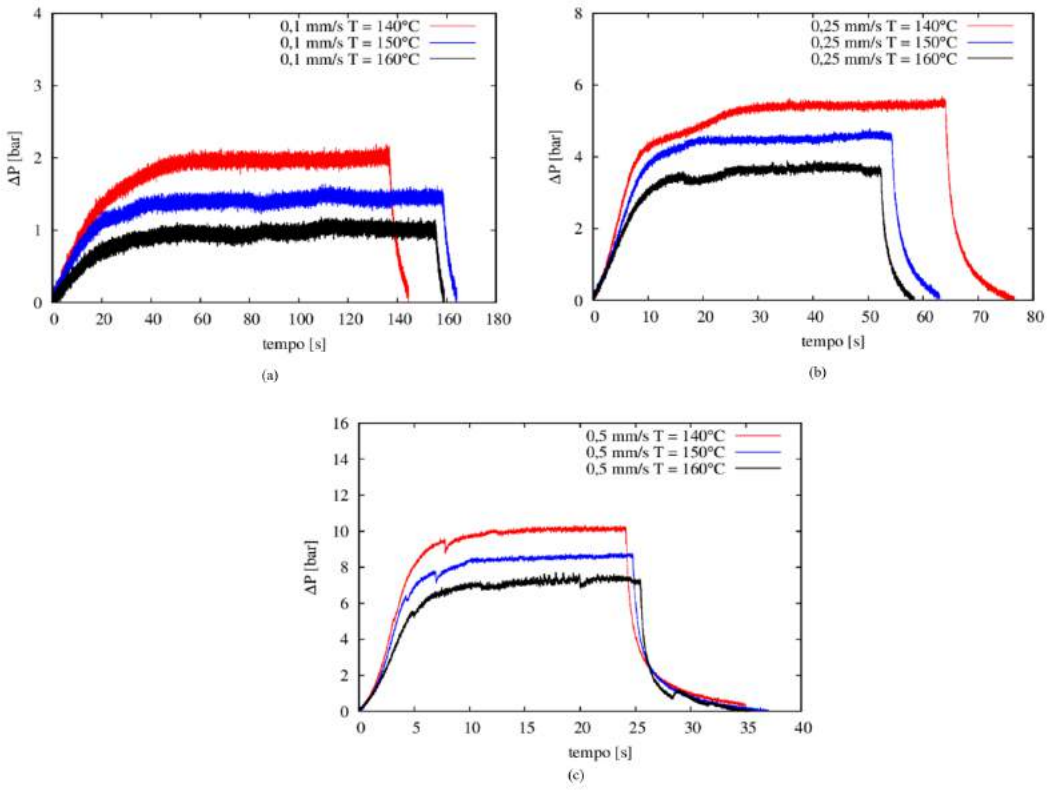


Figura 4.3: Evolução temporal da queda de pressão durante os experimentos a 140, 150 e 160°C. (a) 0,1 mm/s. (b) 0,25 mm/s. (c) 0,5 mm/s.

As Tabelas 4.1 e 4.2 apresentam o intervalo de cada experimento em que o estado estacionário foi atingido e a queda de pressão nessa condição, respectivamente. É possível observar que o escoamento em estado estacionário foi obtido em todas as velocidades testadas. No entanto, como o tempo total do experimento está limitado pelo deslocamento máximo do pistão e o aumento da velocidade utilizada implica na redução do mesmo, a obtenção de dados em estado estacionário deixaria de ser viável em velocidades mais elevadas.

Tabela 4.1: Intervalo do estado estacionário.

Velocidade $[mm/s]$	Início do estado estacionário $[s]$			Término do estado estacionário $[s]$			Duração do estado estacionário $[s]$		
	140 °C	150°C	160°C	140°C	150°C	160°C	140°C	150°C	160°C
0,1	60	50	50	135	155	155	75	105	105
0,25	30	25	30	60	55	50	30	30	20
0,5	10	10	10	25	25	25	15	15	15

Tabela 4.2: Queda de pressão no estado estacionário.

Velocidade	ΔP $[bar]$		
$[mm/s]$	140°C	150°C	160°C
0,1	2,18	1,43	0,92
0,25	5,70	4,50	3,73
0,5	10,33	8,57	7,20

A evolução temporal das imagens de birrefringência induzida pelo escoamento, obtida para cada uma das velocidades utilizadas no experimento realizado a 140°C, está apresentada nas Figuras 4.4, 4.5 e 4.6. As imagens mostradas representam a evolução do campo de tensões antes, durante e após o estado estacionário ser atingido. Para os experimentos realizados a 150 e 160°C, a evolução temporal das imagens encontra-se no Apêndice B, Seção B.1.2.3.

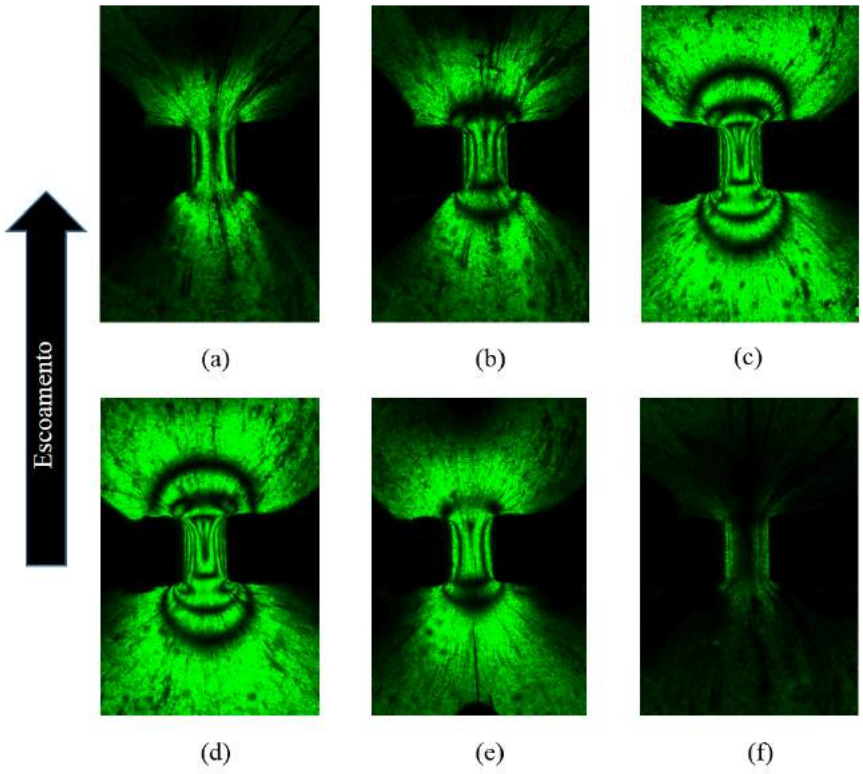


Figura 4.4: Evolução temporal das imagens de birrefringência induzida pelo escoamento obtida a 140°C e 0,1 mm/s. (a) Início do experimento. (b) Antes do estado estacionário. (c) e (d) Durante o estado estacionário. (e) Após o estado estacionário. (f) Término do experimento.

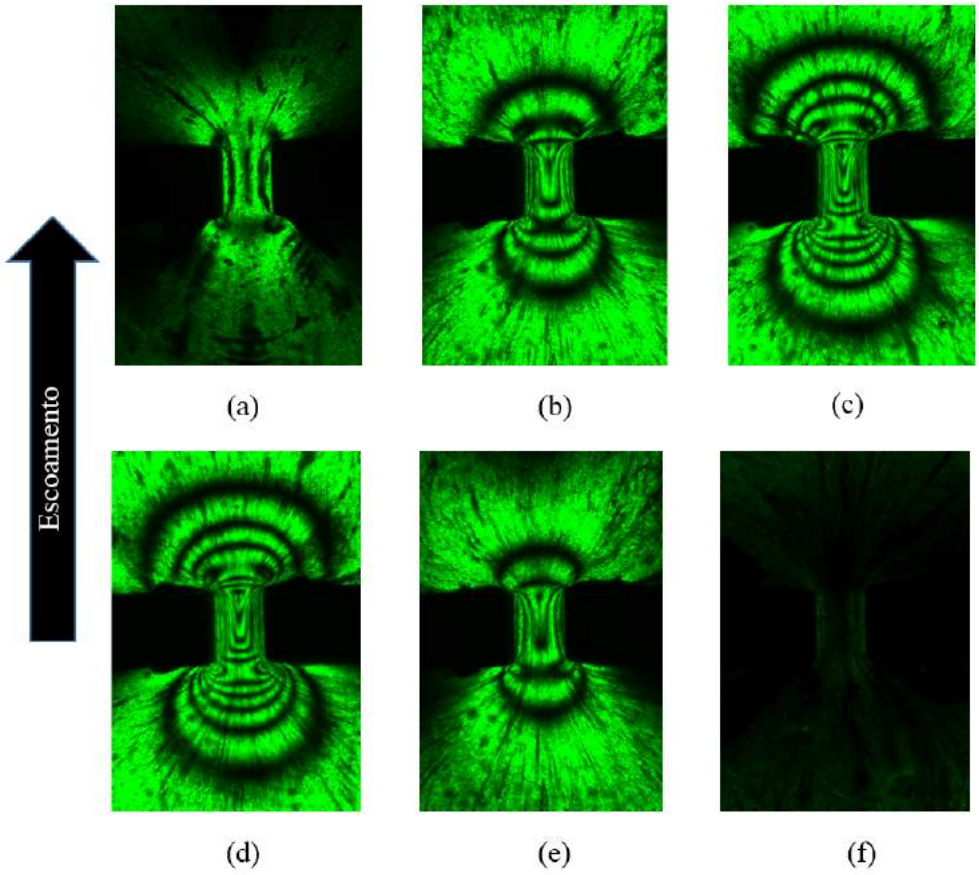


Figura 4.5: Evolução temporal das imagens de birrefringência induzida pelo escoamento obtida a 140°C e 0,25 mm/s. (a) Início do experimento. (b) Antes do estado estacionário. (c) e (d) Durante o estado estacionário. (e) Após o estado estacionário. (f) Término do experimento.

Embora a etapa de carregamento do material no MPR5S tenha sido feita cuidadosamente, com os grânulos sendo pressionados periodicamente com um bastão de metal, observa-se nas imagens, a presença de bolhas de ar durante os experimentos, mas que não prejudicou a visualização do padrão de franjas obtido.

A direção do escoamento através da *slit-die* é de baixo para cima da página. Na região da *slit-die*, as franjas possuem a tendência de serem perpendiculares à direção do escoamento. Além disso, observa-se um aumento da tensão nas regiões de entrada, onde o material é forçado a passar pela contração, e na saída da *slit-die*. Os níveis máximos de tensão podem ser encontrados nas paredes da fenda. Ainda, houve uma diminuição da tensão ao longo da linha central do escoamento dentro do canal, o que ocorreu devido ao relaxamento do fundido. Nessa região, o escoamento é predominantemente elongacional.

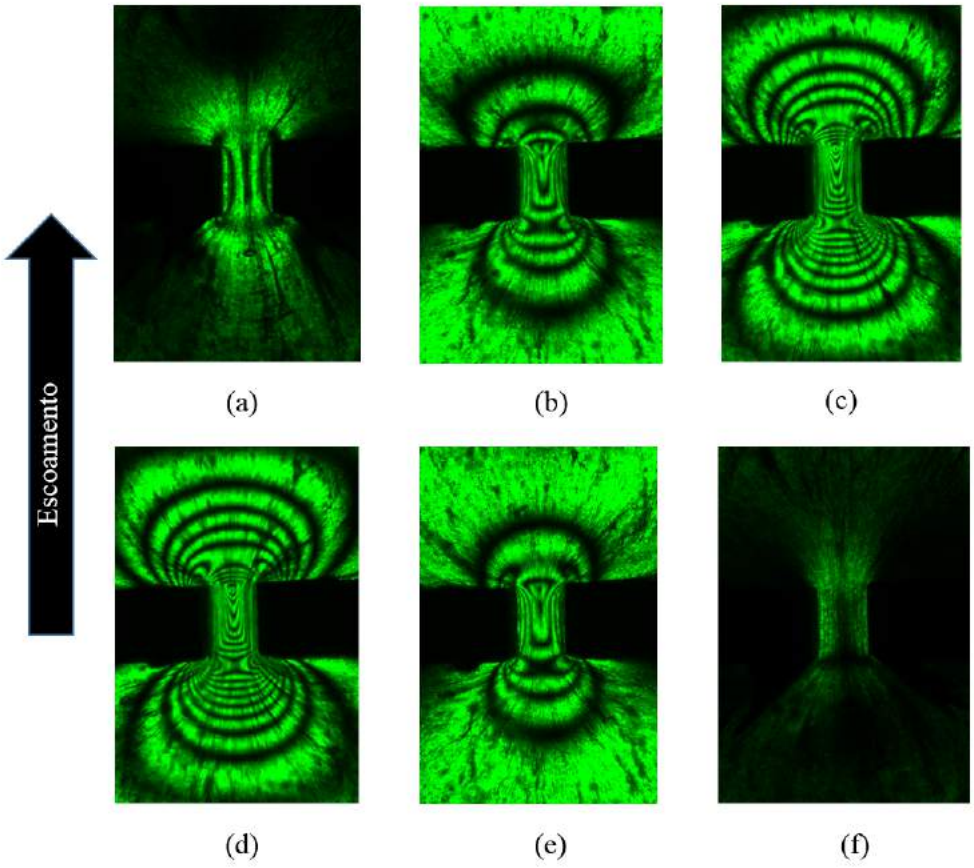


Figura 4.6: Evolução temporal das imagens de birrefringência induzida pelo escoamento obtida a 140°C e 0,5 mm/s. (a) Início do experimento. (b) Antes do estado estacionário. (c) e (d) Durante o estado estacionário. (e) Após o estado estacionário. (f) Término do experimento.

Verifica-se ainda, um aumento na quantidade de franjas nas imagens de birrefringência com o aumento da velocidade dos pistões, o que era esperado, tendo em vista que maiores velocidades implicam em maiores tensões no material durante o escoamento. Além disso, como o canal possui 1,5 mm de comprimento, as macromoléculas submetidas a uma velocidade maior não possuem tempo suficiente para a relaxação das cadeias, pois permanecem no canal por um tempo inferior ao maior tempo do espectro de tempos de relaxação, resultando no aumento da quantidade de franjas observadas.

As Figuras 4.7, 4.8 e 4.9 mostram a influência da temperatura nas imagens de birrefringência induzida por escoamento obtidas em estado estacionário para uma mesma velocidade utilizada nos experimentos.

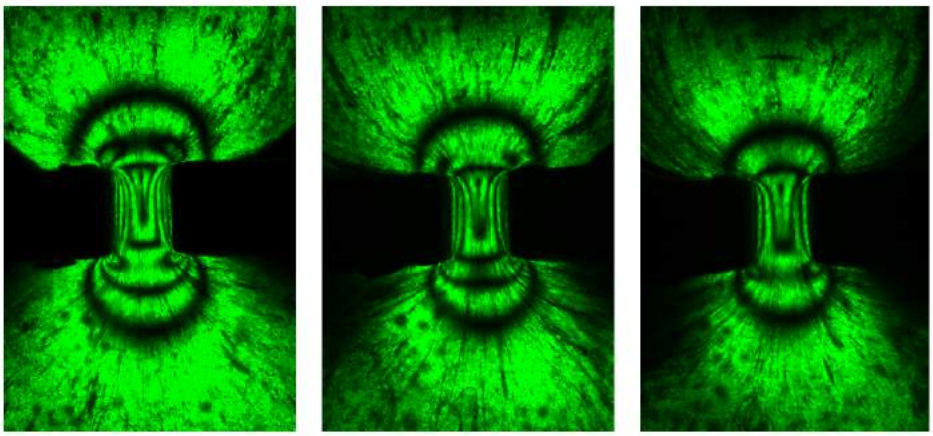


Figura 4.7: Imagens de birrefringência obtidas a 0,1 mm/s. (a) 140°C. (b) 150°C. (c) 160°C.

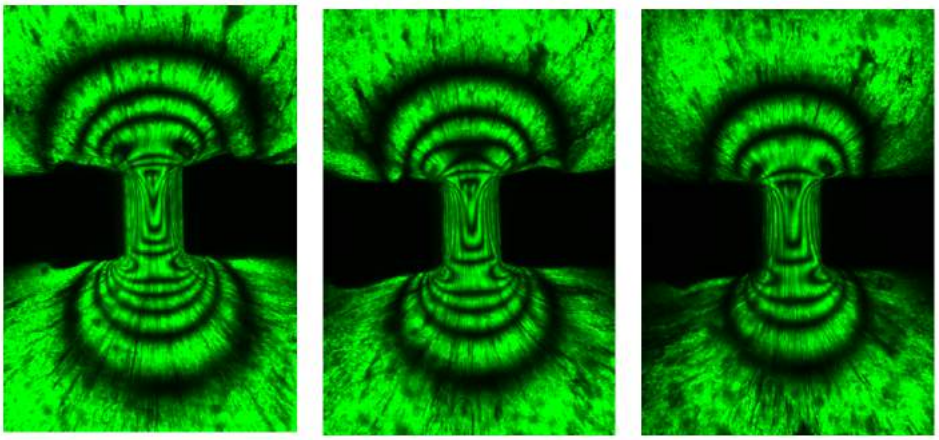


Figura 4.8: Imagens de birrefringência obtidas a 0,25 mm/s. (a) 140°C. (b) 150°C. (c) 160°C.

Uma redução da quantidade das franjas com o aumento da temperatura é observada, tendo em vista que a redução da viscosidade do fluido implica em tensões menores durante o escoamento, para uma mesma velocidade. Ainda, o aumento da temperatura contribui para uma maior mobilidade das cadeias poliméricas, e, consequentemente, uma diminuição do módulo de relaxação, que está relacionada às mudanças conformacionais de grupos ou segmentos da cadeia polimérica, resultantes de rotações em torno das ligações químicas que são favorecidas com o aumento da temperatura.

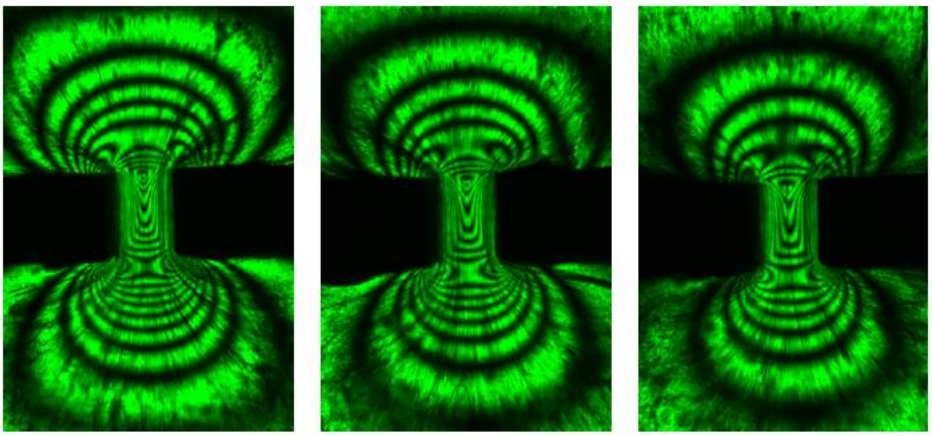


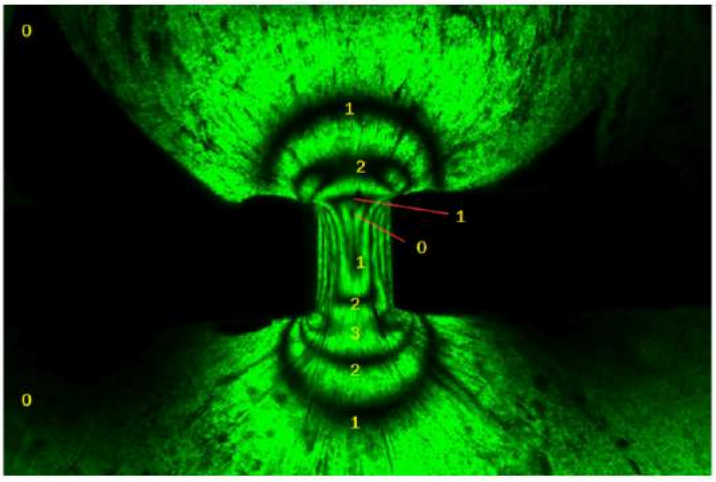
Figura 4.9: Imagens de birrefringência obtidas a 0,5 mm/s. (a) 140°C. (b) 150°C. (c) 160°C.

Além disso, em todos os experimentos realizados, observa-se uma assimetria no padrão de franjas nas regiões de entrada, saída e na *slit-die*. Esse comportamento foi definido por COLLIS e MACKLEY (2005) como viscoelasticidade assimétrica, o que caracteriza maior efeito elástico durante o escoamento. Observa-se que com o aumento da taxa de cisalhamento, caracterizado pelo aumento da velocidade dos pistões, as bandas isocromáticas dentro da fenda vão se deslocando a jusante. Esse efeito também foi observado por FARIAS (2014) para amostras de poliestireno.

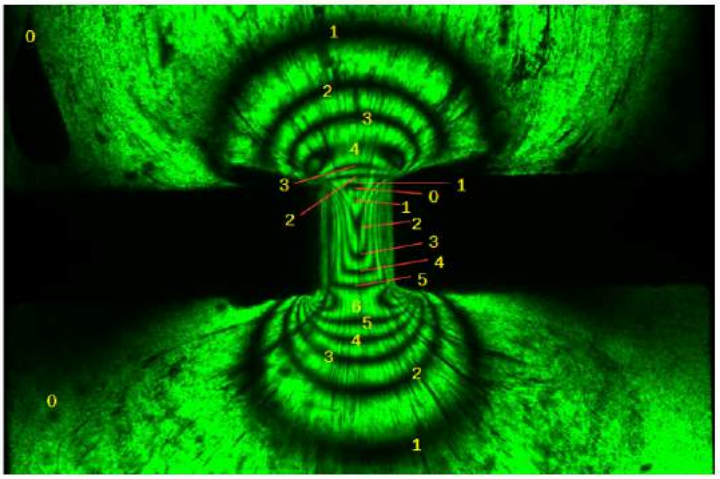
Por fim, é válido mencionar que os resultados experimentais obtidos no MPR5S corroboram com os trabalhos de COLLIS e MACKLEY (2005); FARIAS (2014); SCELSI (2009).

4.2.1 Identificação da ordem das franjas

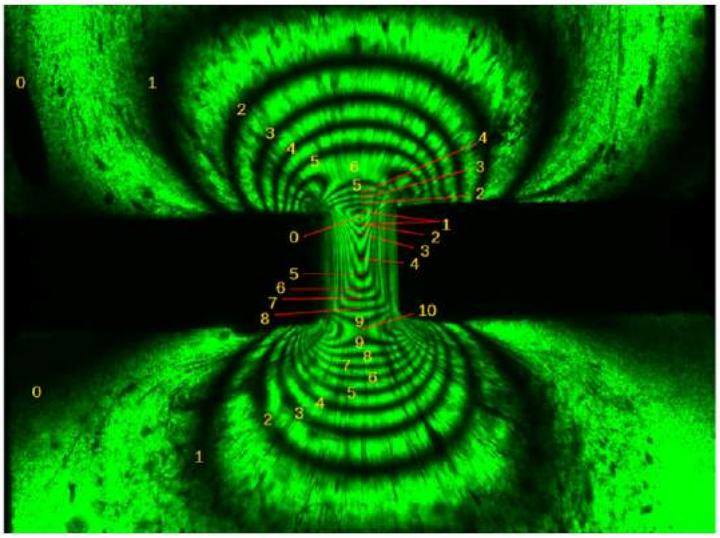
A partir das imagens de birrefringência é possível obter informações sobre o campo de tensões do escoamento. A primeira etapa para a determinação do perfil do módulo da diferença de tensões principais ($|PSD|$) ao longo da linha central do escoamento consiste na identificação das franjas, observadas nas imagens de birrefringência induzida pelo escoamento, obtidas em estado estacionário. As Figuras 4.10, 4.11 e 4.12 apresentam as imagens obtidas para as velocidades e temperaturas testadas, contendo a identificação da ordem das franjas.



(a)



(b)



(c)

Figura 4.10: Identificação da ordem das franjas para as imagens obtidas a 140°C. (a) 0,1 mm/s. (b) 0,25 mm/s. (c) 0,5 mm/s.

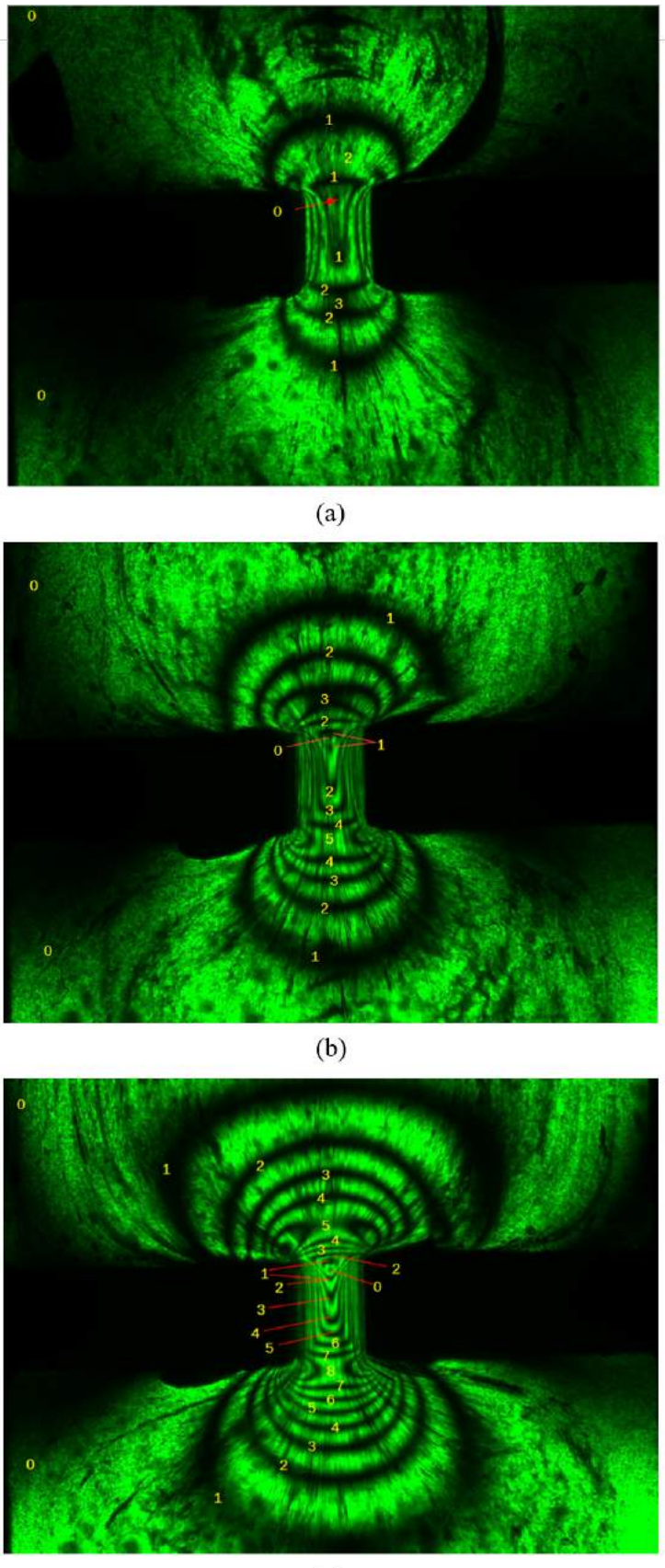


Figura 4.11: Identificação da ordem das franjas para as imagens obtidas a 150°C. (a) 0,1 mm/s. (b) 0,25 mm/s. (c) 0,5 mm/s.

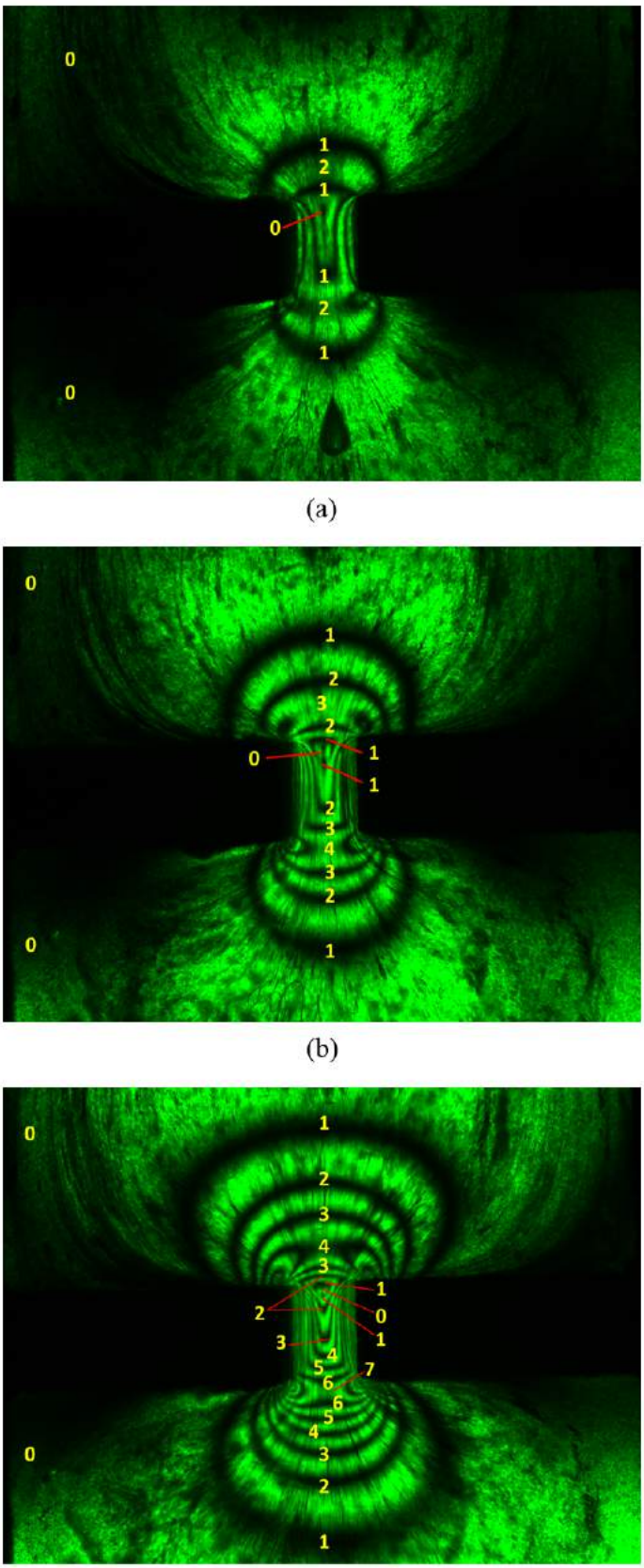


Figura 4.12: Identificação da ordem das franjas para as imagens obtidas a 160°C. (a) 0,1 mm/s. (b) 0,25 mm/s. (c) 0,5 mm/s.

A determinação da ordem das franjas (k) foi realizada de acordo com SCELSI (2009) e orientações do Prof. Malcom Mackley. A contagem das franjas foi iniciada de baixo para cima nas regiões mais distantes do canal, em que cada franja escura corresponde a um incremento na diferença de tensões principais. Na região longe da entrada, o nível mais baixo de tensão foi marcado como zero e a contagem foi realizada em ordem crescente até a entrada da *slit-die*, que corresponde a um ponto de máximo. A partir desse ponto, ocorre a relaxação das tensões ao longo da fenda e a contagem é realizada em ordem decrescente até a saída da *slit-die*. Nesse ponto, que corresponde a um círculo preto na imagem, τ_{xx} e τ_{yy} são iguais e PSD é zero. A contagem é reiniciada a partir dele em ordem crescente até o novo ponto de máximo que ocorre devido ao efeito de saída do canal. A partir desse ponto, a contagem passa a ser decrescente novamente.

4.2.2 Determinação de $|PSD|$ ao longo da linha central do escoamento

O valor de $|PSD|$ ao longo da linha central do escoamento pode ser determinado pela Equação 2.25, pois a ordem das franjas (k) está definida, a luz polarizada utilizada no experimento possui comprimento de onda (Λ) de 514 nm, a *slit-die* possui a profundidade (d) de 10 mm e o coeficiente de tensão óptico (C) para o polietileno foi considerado $-2,2 \times 10^{-9} Pa^{-1}$ (FULLER, 1995). As Tabelas apresentadas no Apêndice B, Seção B.1.2.4 mostram os valores de $|PSD|$ obtidos para cada experimento realizado.

Para a obtenção do perfil de $|PSD|$ ao longo da linha central do escoamento, é necessário determinar a posição dos centros das franjas escuras nessa região. Para isso, uma metodologia usando o *software* GIMP foi desenvolvida ao longo deste trabalho, como descrita na Seção 3.4.1 e validada com imagens de birrefringência, obtidas durante o processamento de amostras de poliestireno, no trabalho de FARIAS (2014), resultando na publicação CASTRO *et al.* (2018). O mesmo procedimento foi aplicado para o processamento das imagens de birrefringência obtidas nos experimentos com a amostra de polietileno.

Inicialmente, a imagem de birrefringência foi processada com a ferramenta "limiar", de forma que as paredes da geometria fossem apresentadas, conforme a Figura 4.13, onde a região clara corresponde ao caminho do escoamento do fundido, enquanto que a região escura representa as paredes da *slit-die*. Dessa forma, o número de *pixels* correspondente ao comprimento do canal foi determinado com a ferramenta "medida", resultando em 160 *pixels*. Como o comprimento do canal da *slit-die* é de 1,5 mm, a razão entre essa distância e o número de *pixels* foi determinada, sendo 0,009375 mm/*pixels*. Esse número é importante para a conversão das demais

distâncias medidas em *pixels* para mm.

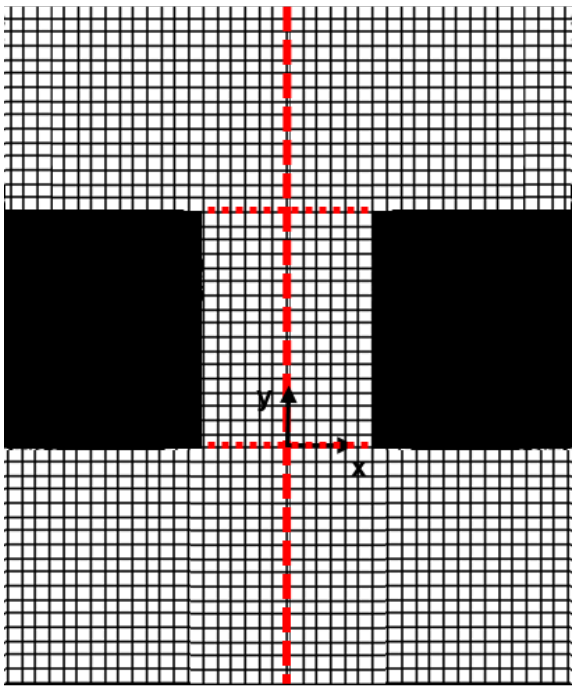
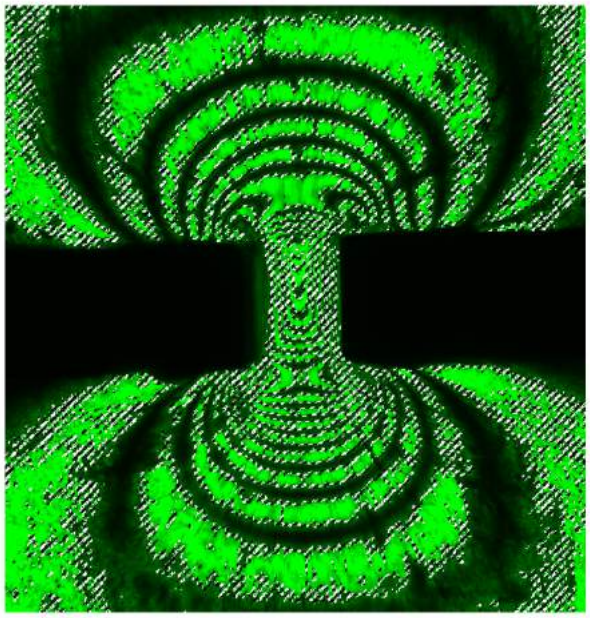


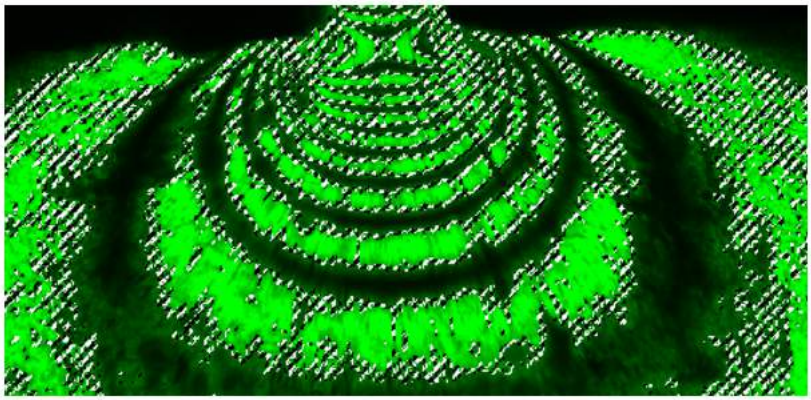
Figura 4.13: Determinação do comprimento do canal da *slit-die* com a ferramenta "limiar" do *software* GIMP.

Em seguida, o ponto médio entre as paredes da *slit-die* foi identificado com a ferramenta "medida" para a determinação da linha central do escoamento. A linha central intercepta a imagem no plano xy no *pixel* número x = 556, sendo esse valor usado como referência para as demais medidas, realizadas ao longo do eixo y, partindo do início da imagem até o centro de cada franja escura. Para melhorar a visualização dos limites de cada uma das franjas, a ferramenta "seleção por cor" foi utilizada, conforme mostrado na Figura 4.14.

As Tabelas apresentadas no Apêndice B, Seção B.1.2.4, mostram os valores médios da distância dos centros das franjas escuras, com o respectivo desvio padrão, obtidos após o processamento de 15 imagens, adquiridas durante o escoamento em estado estacionário para cada experimento realizado.



(a)



(b)

Figura 4.14: (a) Demarcação dos limites das franjas escuras com a ferramenta "seleção por cor". (b) Destaque na entrada da *slit-die*.

O perfil de $|PSD|$ ao longo da linha central do escoamento obtido para cada velocidade a 140, 150 e 160°C está apresentado na Figura 4.15. É válido ressaltar que os pontos de máximo, apesar de existirem, não estão representados na Figura 4.15, uma vez que essas franjas não estão localizadas ao longo da linha central do escoamento, mas sim próximas aos cantos da *slit-die*. Os pontos de máximo próximos a y = 0 mm, região onde o polímero fundido atinge a entrada do canal, correspondem à $k = 3$, $k = 6$ e $k = 10$ na Figura 4.10 (a), (b) e (c), respectivamente, $k = 3$, $k = 5$ e $k = 8$ na Figura 4.11 (a), (b) e (c), respectivamente e $k = 2$, $k = 4$ e $k = 7$ na Figura 4.12 (a), (b) e (c), respectivamente. A distância entre o referido ponto de máximo e o ponto mínimo, que corresponde a $k = 0$, é aproximadamente o comprimento do canal (y = 1,5 mm).

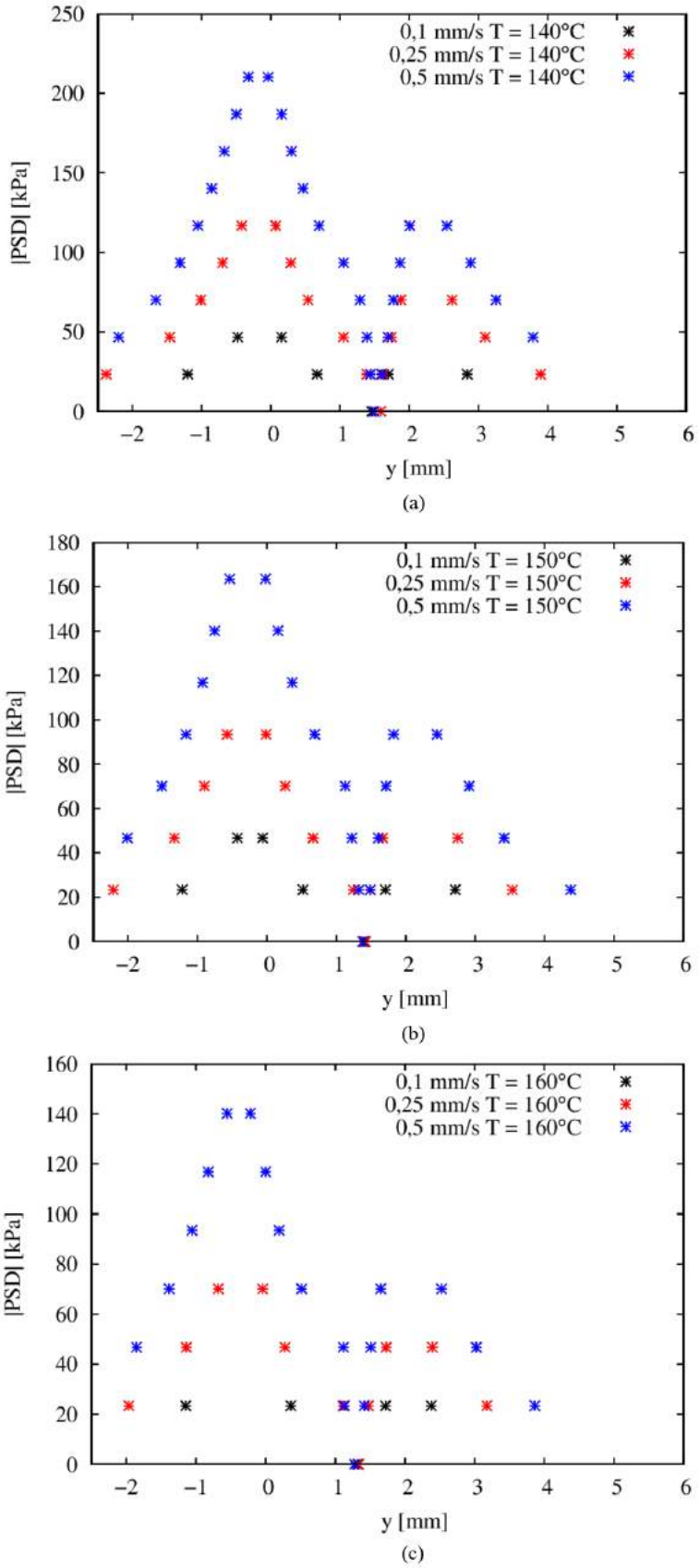


Figura 4.15: $|PSD|$ ao longo da linha central do escoamento. (a) 140°C. (b) 150°C. (c) 160°C.

Observa-se um segundo ponto de máximo após a saída da *slit-die*, que corresponde à $k = 2$, $k = 4$ e $k = 6$ na Figura 4.10 (a), (b) e (c), respectivamente, $k = 2$, $k = 3$ e $k = 5$ na Figura 4.11 (a), (b) e (c), respectivamente e $k = 2$, $k = 3$ e $k = 4$ na Figura 4.12 (a), (b) e (c), respectivamente. A ocorrência desse ponto pode ser atribuída ao efeito de saída do canal, onde o estiramento das moléculas na direção horizontal contribui para o aumento do módulo da diferença das tensões normais. Esse mesmo comportamento foi observado nos trabalhos de HASSELL *et al.* (2008); LORD *et al.* (2010).

É válido mencionar ainda que a Figura 4.15 apresenta a influência da velocidade e temperatura no módulo da diferença de tensões principais. Como discutido anteriormente, o aumento da velocidade dos pistões implica em maiores tensões no material durante o escoamento para uma mesma temperatura utilizada, resultando no aumento da quantidade de franjas e, consequentemente no aumento do incremento de k, resultando em valores maiores para $|PSD|$. Já para uma mesma velocidade estudada, o aumento da temperatura contribui para uma maior mobilidade das cadeias poliméricas, o que implica na redução da viscosidade do fluido e, consequentemente, em tensões menores durante o escoamento. Com isso, ocorre uma redução da quantidade de franjas, contribuindo para a diminuição do incremento de k, resultando em valores menores para $|PSD|$.

4.3 Determinação numérica das funções materiais $\eta(\dot{\gamma})$ e $\eta_u(\dot{\varepsilon_u})$

Um estudo paramétrico dos modelos de Giesekus e Phan-Thien-Tanner Exponencial (EPTT) foi realizado, de forma a validar a implementação das equações, apresentadas nas Seções 3.6.1 e 3.6.2, em linguagem C. A validação foi realizada por meio da comparação com os resultados obtidos por FARIAS (2014), que implementou essas equações no *software* MATLAB. Para o estudo realizado, foi considerado um único modo de *Maxwell* e o valor 1 foi atribuído aos parâmetros lineares (η_P e λ).

A Figura 4.16 apresenta os resultados para a viscosidade de cisalhamento ($\eta(\dot{\gamma})$) e a viscosidade elongacional ($\eta_u(\dot{\varepsilon_u})$), obtidos com o modelo de Giesekus. As curvas mostradas foram simuladas com três valores para $\alpha = 0{,}01$; 0,1 e 1.

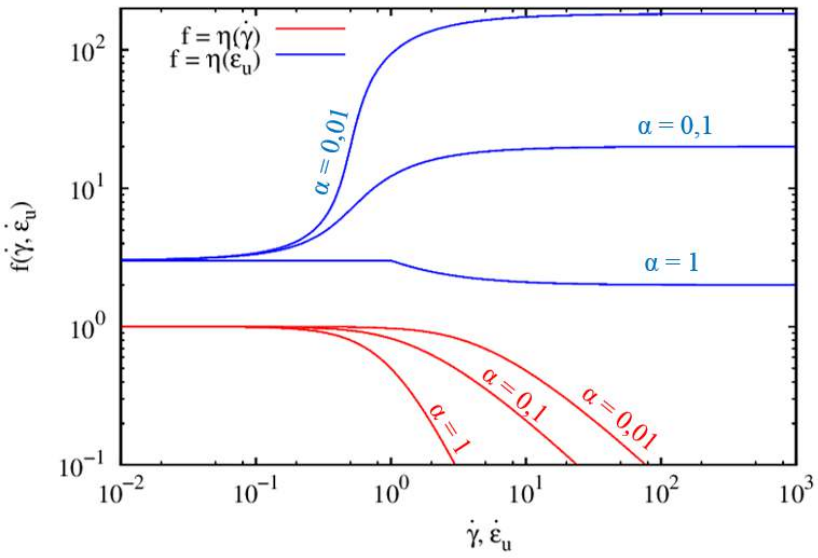


Figura 4.16: Funções materiais preditas pelo modelo de Giesekus para diferentes valores de α.

Observa-se que o modelo de Giesekus consegue reproduzir o comportamento viscoelástico *shear thinning*, caracterizado pela dimuinuição da viscosidade com o aumento da taxa de cisalhamento. Porém, conforme mencionado por FARIAS (2014) e FAVERO (2009), o modelo não produz bons resultados para a predição de escoamento elongacional, pois a viscosidade elongacional atinge um patamar permanente com o aumento da taxa de elongação. Ainda, de acordo com BRETAS e D'ÁVILA (2010), as medidas experimentais de viscosidade elongacional mostram que, em poliolefinas e poliestireno, a viscosidade aumenta até um valor máximo e depois diminui, o que não foi observado na simulação.

Os resultados para a viscosidade de cisalhamento ($\eta(\dot{\gamma})$) e a viscosidade elongacional ($\eta_u(\dot{\varepsilon_u})$), obtidos com o modelo de EPTT, estão representados nas figuras a seguir. A Figura 4.17 mostra as curvas simuladas com $\xi = 0$ e três valores para $\alpha = 0{,}01$; 0,1 e 2, enquanto que a Figura 4.18 avalia a influência do parâmetro ξ, para um $\alpha = 0{,}1$. Para isso, as curvas foram obtidas com três valores para $\xi = 0{,}05$; 0,5 e 1.

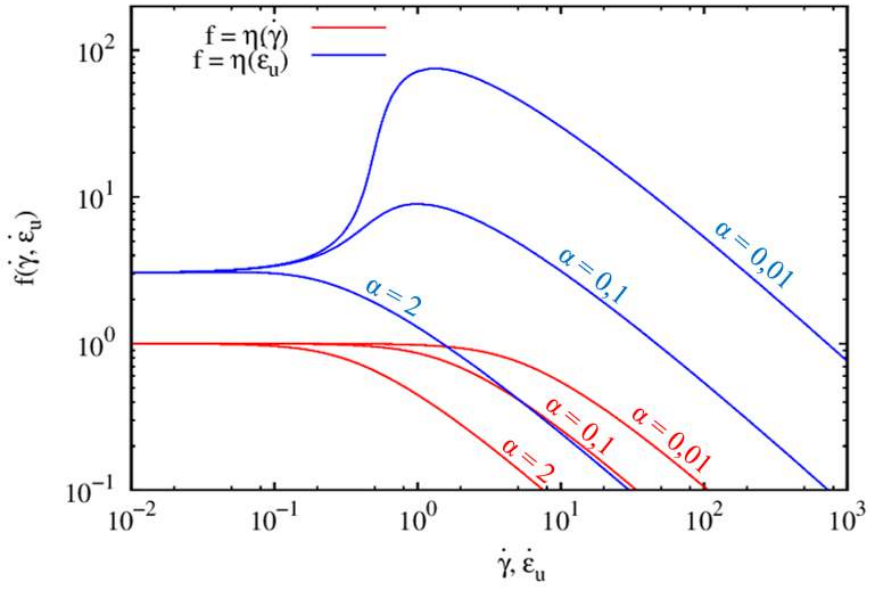


Figura 4.17: Funções materiais preditas pelo modelo de EPTT para diferentes valores de α e $\xi = 0$.

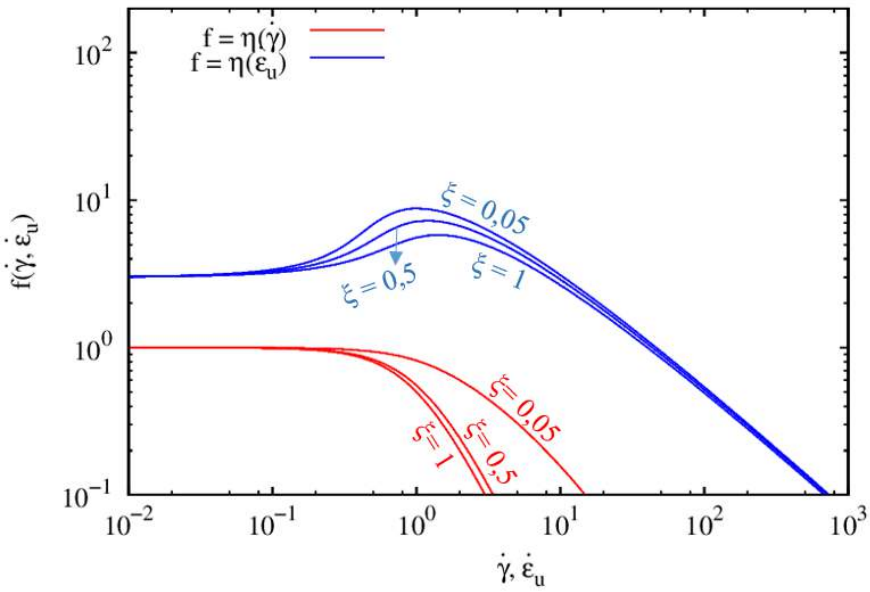


Figura 4.18: Funções materiais preditas pelo modelo de EPTT para diferentes valores de ξ e $\alpha = 0{,}1$.

Como esperado, o modelo EPTT também reproduz o comportamento *shear thinning* para a viscosidade de cisalhamento e consegue predizer o enrijecimento do material até uma dada taxa de elongação e o posterior amolecimento com o aumento dessa taxa, caracterizado pelo aumento da viscosidade elongacional até um valor máximo, seguido da sua diminuição. Como já mencionado, o parâmetro

α está relacionado com a predição das propriedades elongacionais, sendo que um α maior corresponde a um fluido com uma viscosidade elongacional menor, para uma mesma taxa de elongação, como mostrado na Figura 4.17. Já o parâmetro ξ está relacionado à predição da diferença de tensões normais, apresentando pouca influência sobre a viscosidade elongacional.

É válido ressaltar que as curvas apresentadas para os dois modelos estudados são equivalentes aos resultados obtidos por FARIAS (2014), o que mostra que a implementação dos modelos em linguagem C foi adequada e encontra-se válida para ser inserida na rotina de estimação de parâmetros dos termos não lineares.

4.4 Determinação do espectro de relaxação do material

O número de modos de relaxação do modelo de *Maxwell* (N_M) e os parâmetros dos termos lineares (η_{P_k} e λ_k) foram determinados de acordo com a metodologia apresentada na Seção 3.7.1. Na Figura 4.19, os critérios de avaliação são mostrados em função de N_M para as três temperaturas estudadas, de modo a determinar o número de modos de relaxação necessários para representar o comportamento da amostra de polietileno. A Figura 4.19 (a) apresenta a variação da função objetivo χ^2, definida na Equação 3.25. O valor máximo do desvio padrão percentual (σ_{max}) para os parâmetros estimados é mostrado na Figura 4.19 (b) e o coeficiente de correlação de *Pearson* (R), com a contribuição simultânea de cada módulo $G'(\omega_i)$ e $G''(\omega_i)$, está representado na Figura 4.19 (c).

Observa-se uma redução dos valores da função objetivo com o aumento do número de modos de relaxação. Com quatro modos, os valores da função objetivo são 0,026; 0,041; 0,023 para 140, 150 e 160°C, respectivamente. Com cinco modos, os valores são 0,0047; 0,0076; 0,0043 para cada uma das temperaturas estudadas. A partir de seis modos, esse valor é da ordem de 10^{-4} e não ocorre mais uma diminuição significativa de χ^2.

Em relação aos valores máximo do desvio padrão percentual, verifica-se que ocorre um aumento desses valores para maiores número de modos, sendo superiores a 10% a partir de 6 modos de relaxação para as temperaturas 140 e 150°C. Isso ocorre porque o erro associado aos parâmetros estimados aumenta com o incremento no número de modos, comprometendo a qualidade dos resultados da estimação. O mesmo efeito foi verificado por FARIAS (2014) na estimação do espectro de relaxação para amostras de poliestireno. Por fim, a partir de 4 modos de relaxação, o coeficiente de correlação ($R_{G',G''}$) atinge o valor máximo, indicando que é possível obter um bom ajuste dos dados experimentais.

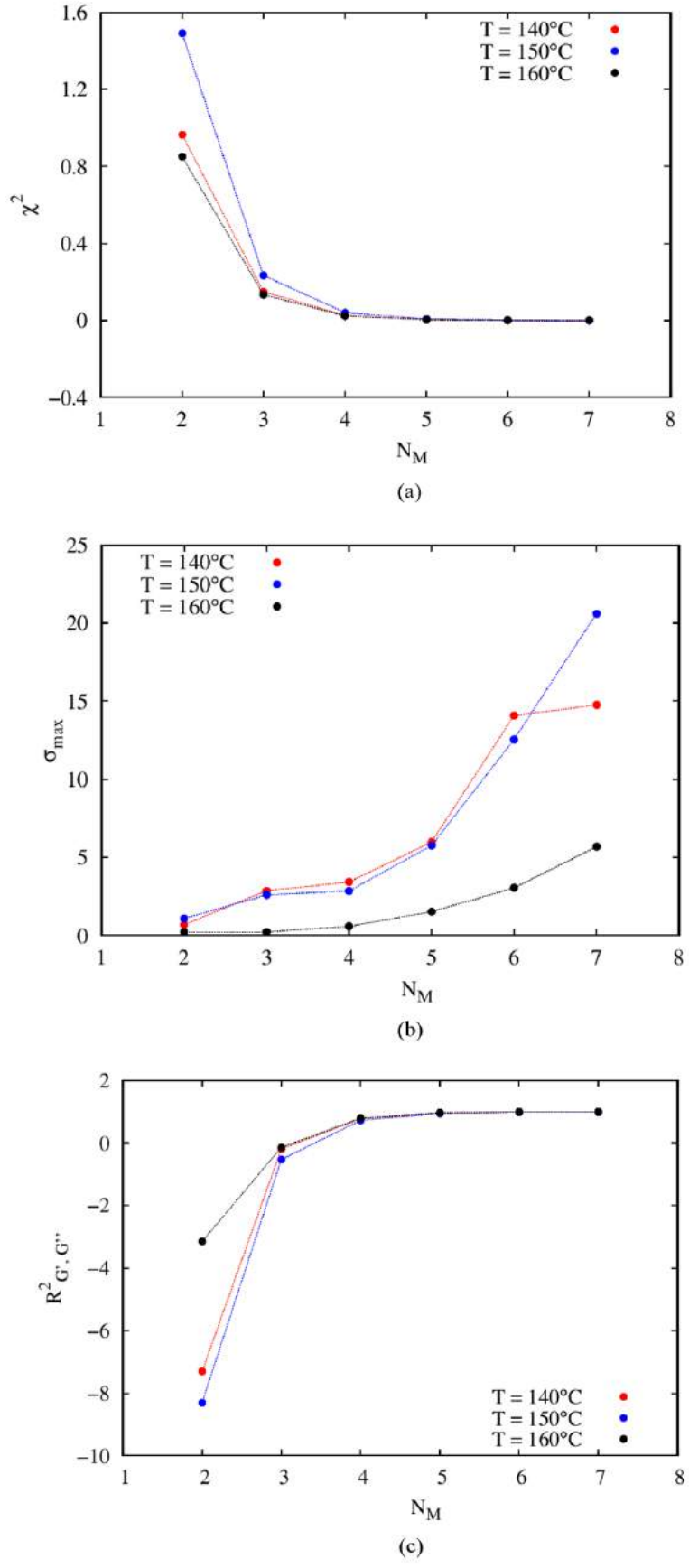


Figura 4.19: (a) χ^2 *versus* N_M. (b) σ_{max} *versus* N_M. (c) $R_{G',G''}$ *versus* N_M.

Nas Figuras 4.20, 4.21 e 4.22, é mostrada a comparação dos módulos de armazenamento $G'(\omega)$ e de perda $G''(\omega)$ experimentais e preditos pelo modelo de *Maxwell* com diferentes número de modos de relaxação. Quanto maior o número de modos, melhor é o ajuste. Porém, observa-se um ajuste aceitável dos módulos dinâmicos a partir de quatro modos de relaxação.

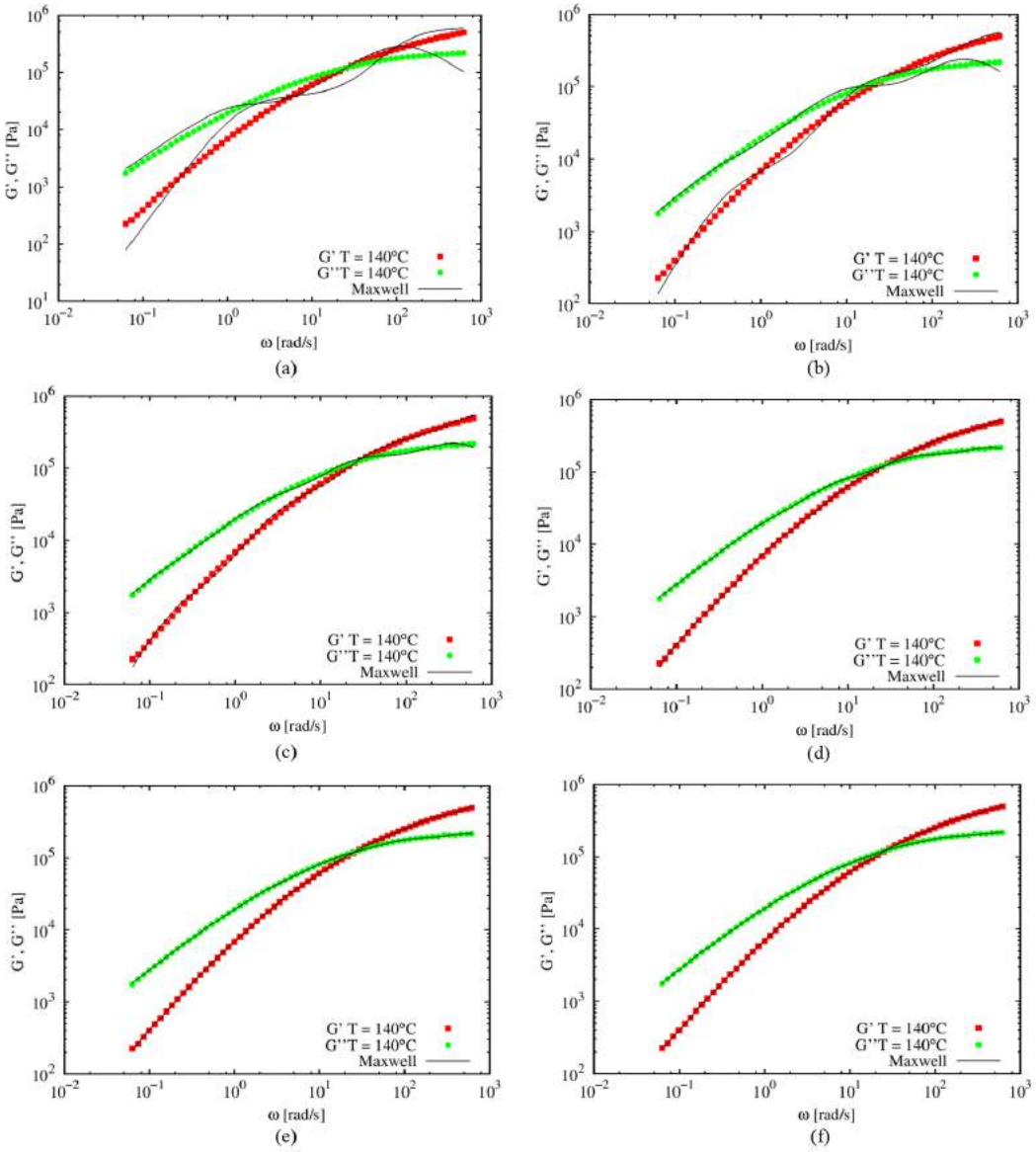


Figura 4.20: Valores experimentais e previstos de G' e G'' para a amostra de LLDPE a 140°C. (a) N_M=2. (b) N_M=3. (c) N_M=4. (d) N_M=5. (e) N_M=6. (f) N_M=7.

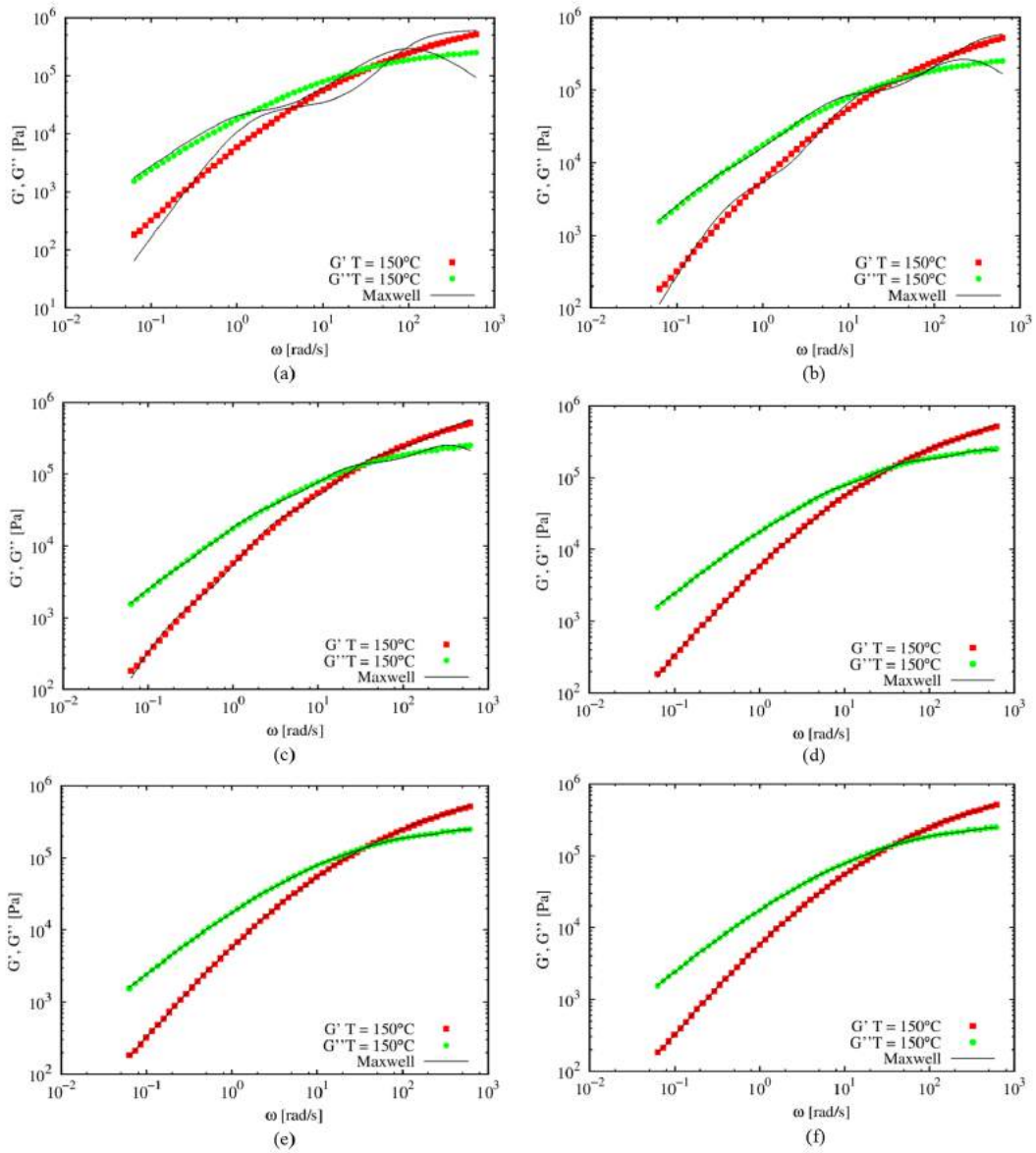


Figura 4.21: Valores experimentais e previstos de G' e G'' para a amostra de LLDPE a 150°C. (a) N_M=2. (b) N_M=3. (c) N_M=4. (d) N_M=5. (e) N_M=6. (f) N_M=7.

Ainda é válido destacar a influência da temperatura no número de modos de relaxação. Quanto maior a temperatura, menor o número de modos de relaxação necessários para descrever o comportamento do fluido viscoelástico. Isso ocorre devido ao aumento da mobilidade das cadeias poliméricas, o que favorece o movimento das macromoléculas para recuperarem as suas conformações mais estáveis.

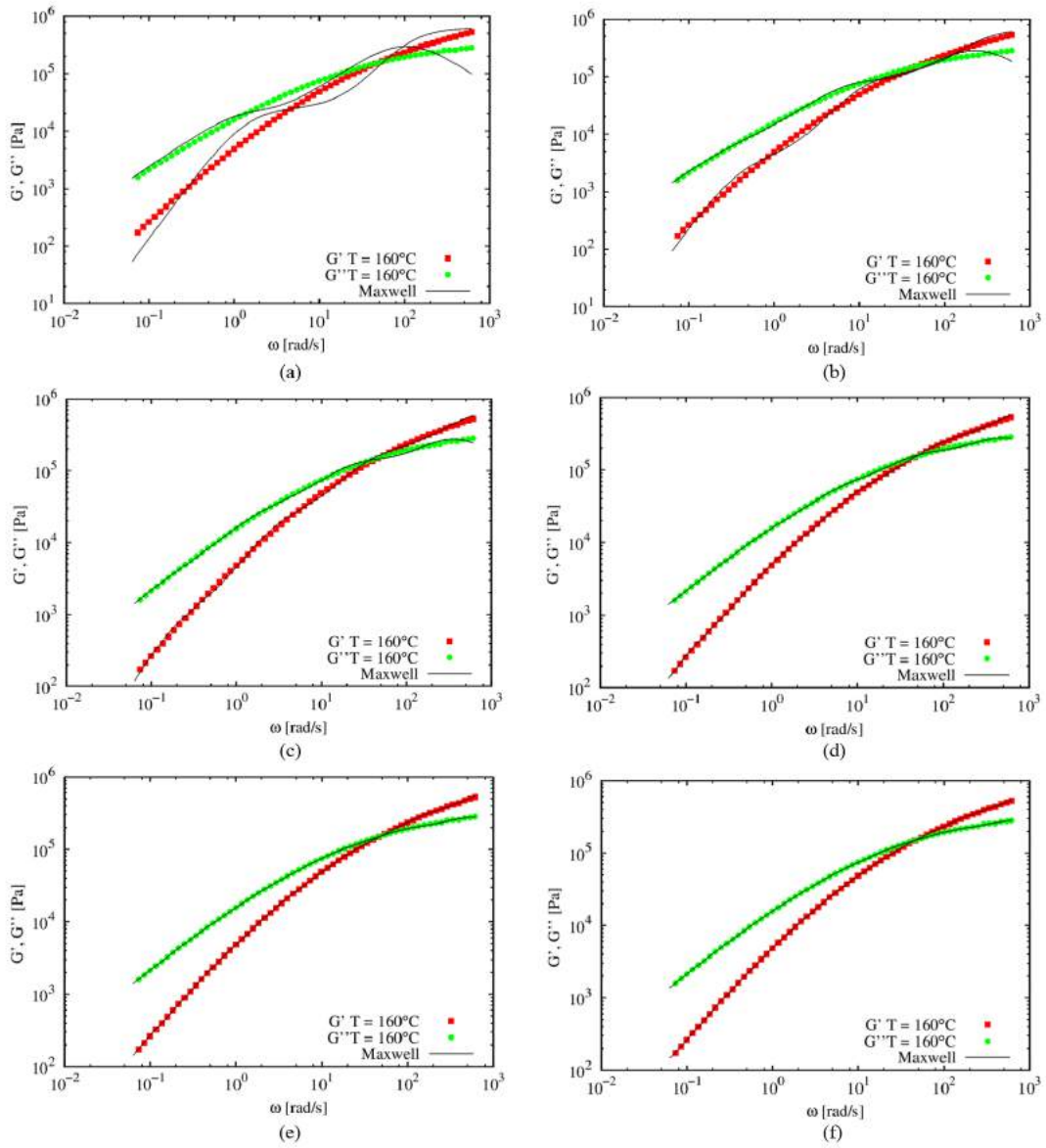


Figura 4.22: Valores experimentais e previstos de G' e G'' para a amostra de LLDPE a 160°C. (a) N_M=2. (b) N_M=3. (c) N_M=4. (d) N_M=5. (e) N_M=6. (f) N_M=7.

Os resultados apresentados nas Figuras 4.19, 4.20, 4.21 e 4.22 devem ser considerados para a determinação do número de modos de relaxação capaz de representar o comportamento viscoeslástico do material. Porém, é válido mencionar que o aumento do número de modos exige um maior esforço computacional, pois o modelo constitutivo é resolvido para cada modo. Dessa forma, quatro e cinco modos de relaxação foram definidos para as simulações no OpenFOAM e para a estimação de parâmetros dos termos não lineares. As Tabelas 4.3 e 4.4 apresentam os parâmetros estimados para os termos lineares (λ_k, g_k e $\eta_{P_k} = g_k\lambda_k$), com os respectivos valores de desvio padrão, obtidos para as três temperaturas utilizadas.

Tabela 4.3: Espectro de relaxação com N_M=4 a 140, 150 e 160°C.

k	λ_k $[s]$	g_k $[Pa]$	η_{P_k} $[Pa.s]$
		140°C	
1	0,00255 ± 0,00009	406762,62863 ± 7150,92286	1036,24688 ± 53,72944
2	0,03014 ± 0,00068	206091,73299 ± 2504,32995	6211,86126 ± 215,59651
3	0,34438 ± 0,00736	39502,45579 ± 862,91178	13603,68461 ± 588,05200
4	4,76353 ± 0,07211	1950,14320 ± 50,97037	9289,56513 ± 383,42934
		150°C	
1	0,00272 ± 0,00008	469437,30236 ± 6238,80666	1274,83774 ± 53,37461
2	0,03387 ± 0,00058	187620,96588 ± 3205,67819	6354,98452 ± 216,54426
3	0,37137 ± 0,00420	30666,85048 ± 508,50256	11388,61904 ± 317,69672
4	4,85742 ± 0,08735	1502,91533 ± 41,84812	7300,29290 ± 334,55213
		160°C	
1	0,00262 ± 0,00002	519472,33035 ± 1695,18358	1361,93649 ± 12,91335
2	0,03349 ± 0,00011	178855,30920 ± 751,34443	5990,22256 ± 43,97148
3	0,37324 ± 0,00071	26258,21320 ± 108,45326	9800,72678 ± 59,01915
4	4,88766 ± 0,01269	1203,92547 ± 6,57642	5884,37678 ± 47,42338

Tabela 4.4: Espectro de relaxação com N_M=5 a 140, 150 e 160°C.

k	λ_k $[s]$	g_k $[Pa]$	η_{P_k} $[Pa.s]$
		140°C	
1	0,00181 ± 0,00011	375428,90704 ± 11071,51852	680,45881 ± 60,82539
2	0,01518 ± 0,00043	218388,16367 ± 4290,43629	3315,49086 ± 158,91949
3	0,10936 ± 0,00251	82245,49942 ± 1581,81632	8994,59617 ± 379,10496
4	0,83323 ± 0,01181	12967,11414 ± 316,51811	10804,61711 ± 4416,83822
5	7,57203 ± 0,02592	877,08184 ± 3,16064	6641,29437 ± 46,66981
		150°C	
1	0,00190 ± 0,00011	441051,66237 ± 9272,50060	837,31898 ± 65,83299
2	0,01677 ± 0,00058	214674,78848 ± 6778,16271	3599,78578 ± 238,26047
3	0,12119 ± 0,00198	67943,07304 ± 1703,11819	8233,72698 ± 340,99256
4	0,89852 ± 0,01306	9793,55464 ± 239,40521	8799,70173 ± 343,00879
5	8,01003 ± 0,16338	639,06937 ± 19,72410	5118,96685 ± 262,39956
		160°C	
1	0,00184 ± 0,00007	499491,57901 ± 2748,30868	917,59270 ± 40,74643
2	0,01654 ± 0,00076	211799,01847 ± 4713,34943	3502,39668 ± 238,48902
3	0,12125 ± 0,00411	60824,08753 ± 2242,45354	7374,61941 ± 521,96688
4	0,90393 ± 0,02347	8117,13702 ± 253,51166	7337,34367 ± 419,70310
5	8,06905 ± 0,28180	511,99213 ± 27,12902	4131,29052 ± 363,18295

4.5 Simulação numérica do escoamento utilizando o OpenFOAM

4.5.1 Convergência de malha

Conforme mencionado na Seção 3.5, três malhas foram obtidas para a análise de convergência e as informações estão mostradas na Tabela 4.5.

Tabela 4.5: Número de elementos hexaédricos das malhas e sua respectiva razão de aspecto.

Malha	Número de elementos	Razão de aspecto
1	36.000	133,94
2	81.000	153,91
3	182.250	230,00

A simulação do escoamento foi realizada com o modelo constitutivo de Giesekus com 4 modos de relaxação. Os parâmetros utilizados na simulação, mostrados na Tabela 4.6, foram obtidos da literatura e encontram-se no tutorial do *solver* viscoelasticFluidFoam.

Tabela 4.6: Parâmetros do modelo de Giesekus com 4 modos de relaxação. (AZAIEZ *et al.*, 1996)

N_M	λ_k	η_{P_k}	η_S	α_k
1	0,6855	0,0400	0,002	0,5
2	0,1396	0,2324	0,002	0,2
3	0,0389	0,5664	0,002	0,3
4	0,0059	0,5850	0,002	0,2

Os perfis de pressão (P), velocidade (U_x) e módulo da diferença de tensões principais ($|PSD|$) foram avaliados ao longo da linha central do escoamento, eixo y da Figura 4.23 (b), enquanto que os perfis de tensão de cisalhamento (τ_{yx}) e velocidade (U_x) foram obtidos ao longo da distância entre a linha central do escoamento e a parede da *slit-die*, eixo x da Figura 4.23 (b), para um y = 0,75 mm. A Figura 4.23 representa um esquema da *slit-die* utilizada para uma melhor visualização da posição onde as variáveis foram obtidas.

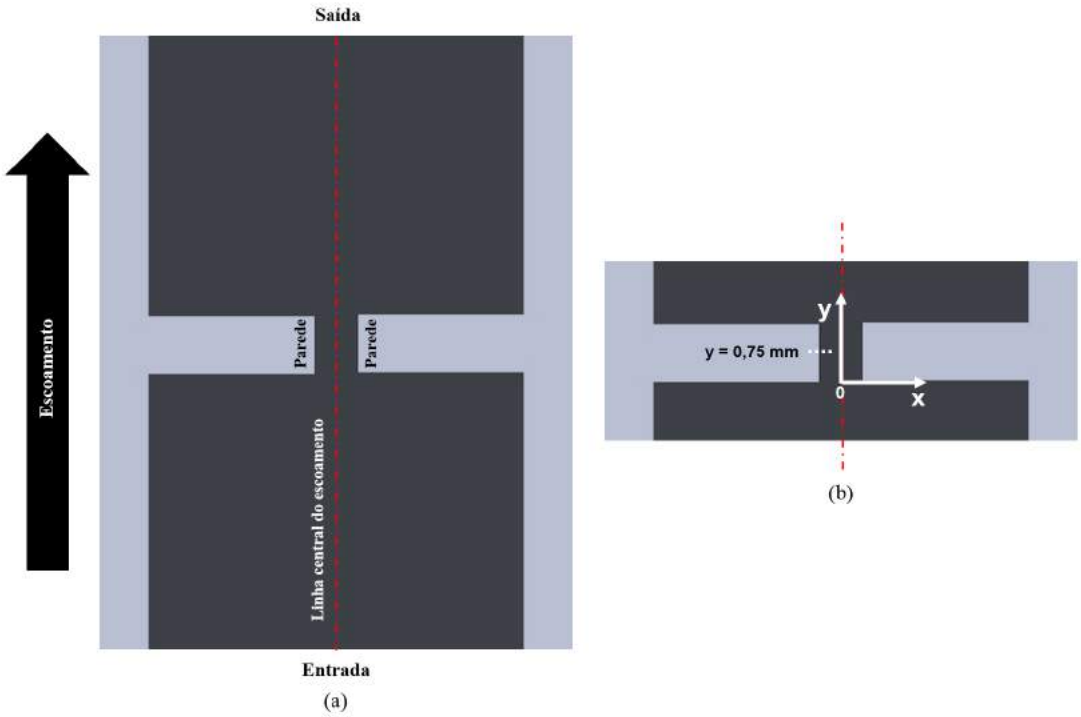


Figura 4.23: (a) Esquema da geometria utilizada mostrando as regiões de interesse. (b) Destaque na *slit-die* com os eixos.

As Figuras 4.24 e 4.25 apresentam uma comparação das variáveis obtidas na simulação com as três malhas.

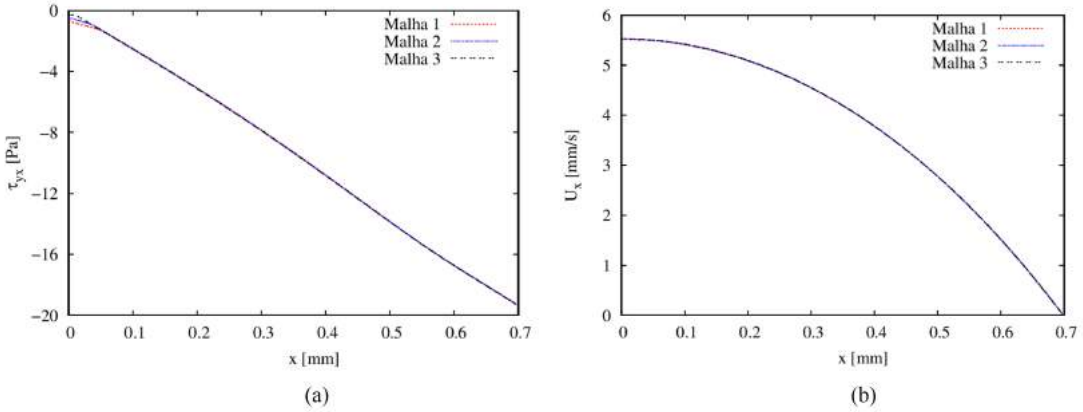


Figura 4.24: Perfis obtidos ao longo da distância entre a linha central e a parede da *slit-die*. (a) Tensão de cisalhamento. (b) Velocidade.

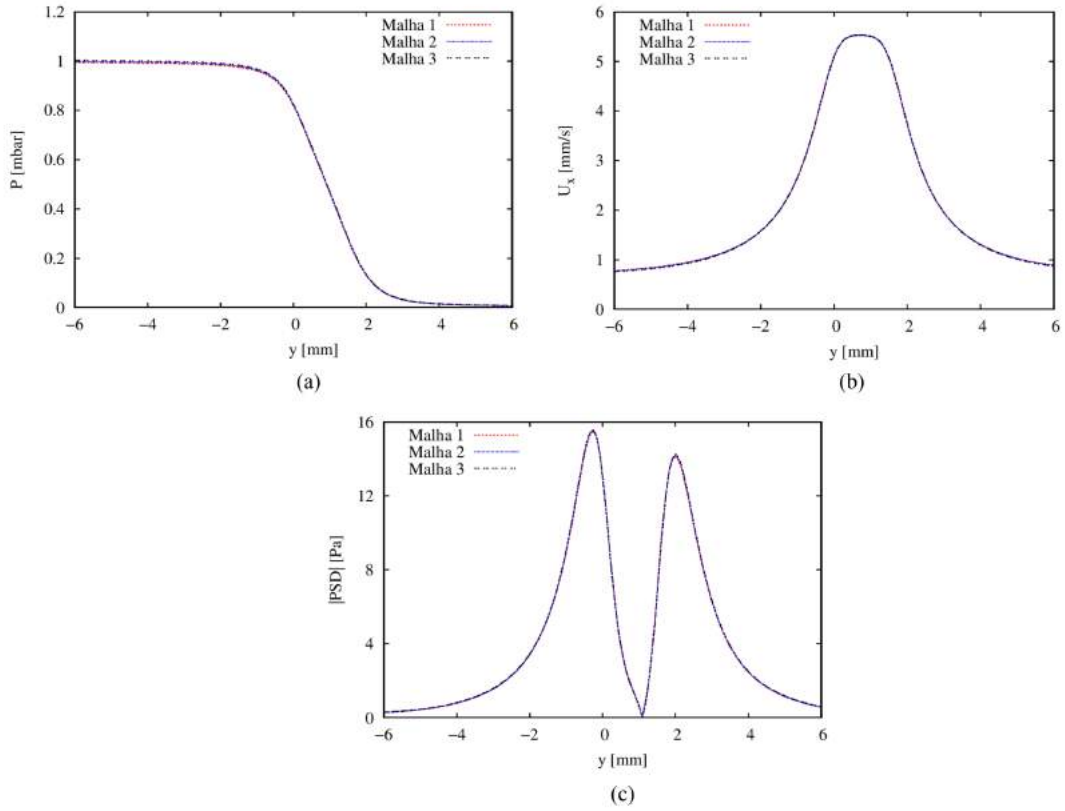


Figura 4.25: Perfis obtidos ao longo da linha central de escoamento. (a) Pressão. (b) Velocidade. (c) Diferença de tensões principais.

Visualmente, as variáveis estudadas praticamente não apresentaram variação significativa na predição com as três malhas. A diferença mais perceptível pode ser observada no início das curvas de tensão de cisalhamento, Figura 4.24 (a). Para analisar a variação entre as malhas de forma quantitativa, a Tabela 4.7 apresenta uma comparação do erro relativo máximo em percentual entre as malhas 1 e 2 em relação à malha 3, calculado pela Equação 4.1 para as variáveis estudadas (FAVERO *et al.*, 2010a).

$$\%ERMax = max_{j=1}^{N} \left(\frac{\left| X_j^i - X_j^{ref} \right|}{max \left| X^{ref} \right|} \right) \times 100 \tag{4.1}$$

sendo X o valor da variável (P, U_x, $|PSD|$ e τ_{xy}), i corresponde às malhas 1 ou 2, j corresponde aos pontos da malha que vão de 1 a N, N é o número de pontos de discretização (5000), X_j^{ref} representa os valores das variáveis na malha de referência, neste caso, a malha 3. O termo $max \left| X^{ref} \right|$ representa o valor máximo do módulo de X^{ref} e $max_{j=1}^{N}$ retorna o desvio máximo obtido entre todos os pontos analisados.

Tabela 4.7: Erro relativo máximo (%) entre as malhas 1 e 2 em relação à malha 3.

Malha	Na linha central do escoamento			Entre a linha central e a parede da *slit-die*	
	U_x	P	$\|PSD\|$	U_x	τ_{yx}
1	0,57	0,91	1,77	0,24	2,65
2	0,35	0,48	0,71	0,11	1,53

A partir das informações apresentadas, observa-se que os maiores desvios foram obtidos para a tensão de cisalhamento. Percebe-se que o desvio entre a malha 2 e 3 é menor que 1% para a velocidade, pressão e diferença de tensões principais, chegando a 1,53% para a tensão de cisalhamento. Dessa forma, a malha com 81.000 elementos (Malha 2) foi selecionada para ser utilizada nas demais simulações e na estimação de parâmetros dos termos não lineares, pois combina a acurácia desejada com o menor esforço computacional, quando comparada à malha mais refinada, que contém 182.250 elementos.

4.5.2 Simulação no OpenFOAM para a obtenção do estado estacionário

Os valores de We e $\dot{\gamma}_p$, calculados pelas Equações 3.3 e 3.4, estão apresentados na Tabela 4.8 para 4 e 5 modos de relaxação e para as três velocidades utilizadas nos experimentos. O fator de correção de Rabinowitsch (n) também é mostrado para cada temperatura estudada. O tempo de relaxação característico do polímero ($\bar{\lambda}$) foi calculado pela Equação 3.5. Observa-se que o experimento realizado a 0,5 mm/s possui o maior número de We, o que representa a maior resposta não linear do material estudado, sendo a condição experimental que apresenta o comportamento elástico mais pronunciado, exigindo maior capacidade de predição do modelo constitutivo.

As simulações foram realizadas até o tempo 100 s, para assegurar a obtenção do escoamento em estado estacionário. Os modelos de Giesekus, contendo 4 modos de relaxação e de EPTT, com 5 modos de relaxação, foram avaliados. Os parâmetros estimados para os termos lineares (Tabelas 4.3 e 4.4) foram utilizados e uma estimativa inicial foi dada para os parâmetros dos termos não lineares, $\alpha_k = 0,5$ para o modelo de Giesekus e $\alpha_k = 0,5$ e $\xi_k = 0,25$, para o EPTT. As Figuras 4.26, 4.27 e 4.28 apresentam os resultados obtidos em estado estacionário para a pressão, velocidade e módulo da diferença de tensões principais preditas com os dois modelos para cada condição experimental.

Tabela 4.8: Condições do escoamento.

140°C ($n = 0,41$)			
U_x $[mm/s]$	$\dot{\gamma}_p$ $[1/s]$	$We_{N_M=4}$ ($\bar{\lambda} = 1,63s$)	$We_{N_M=5}$ ($\bar{\lambda} = 1,98s$)
0,1	3,56	5,81	7,06
0,25	8,91	14,52	17,64
0,5	17,82	29,05	35,33
150°C ($n = 0,43$)			
U_x $[mm/s]$	$\dot{\gamma}_p$ $[1/s]$	$We_{N_M=4}$ ($\bar{\lambda} = 1,52s$)	$We_{N_M=5}$ ($\bar{\lambda} = 1,88s$)
0,1	3,46	5,25	6,51
0,25	8,66	13,13	16,27
0,5	17,31	26,25	32,54
160°C ($n = 0,45$)			
U_x $[mm/s]$	$\dot{\gamma}_p$ $[1/s]$	$We_{N_M=4}$ ($\bar{\lambda} = 1,42s$)	$We_{N_M=5}$ ($\bar{\lambda} = 1,76s$)
0,1	3,37	4,78	5,94
0,25	8,44	11,95	14,85
0,5	16,87	23,89	29,68

A partir da solução em estado estacionário, foi dada uma perturbação nos parâmetros, $\alpha_k = 0,4$ para o modelo de Giesekus e $\alpha_k = 0,4$ e $\xi_k = 0,35$, para o EPTT. A simulação foi realizada por mais 60 s, com o objetivo de determinar o tempo de simulação necessário para que a nova solução alcance o estado estacionário após a atualização dos parâmetros dos termos não lineares de cada modelo estudado. As Figuras 4.29 e 4.30 apresentam as variáveis pressão e velocidade ao longo do tempo para as três velocidades utilizadas no experimento a 140 °C. As variáveis foram obtidas na posição y = 0,75 mm e x = 0,035 mm. Dessa forma, foi definido o tempo de simulação de 10 s para o modelo de Giesekus e 20 s para o modelo de EPTT, durante a rotina de estimação de parâmetros dos termos não lineares, necessário para alcançar um novo estado estacionário para cada modelo.

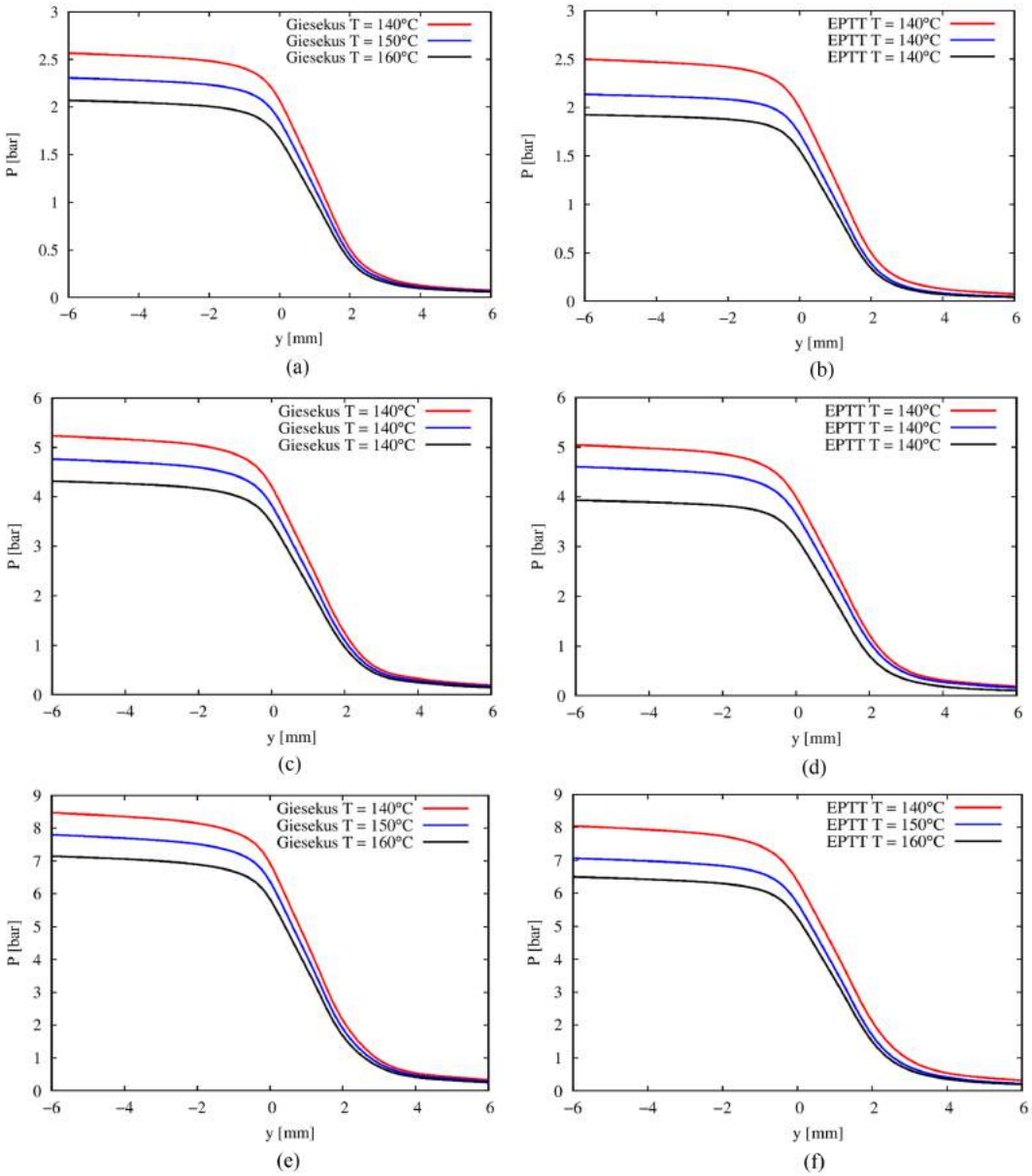


Figura 4.26: Perfis de pressão obtidos em estado estacionário ao longo da linha central de escoamento. (a) Giesekus a 0,1 mm/s. (b) EPTT a 0,1 mm/s. (c) Giesekus a 0,25 mm/s. (d) EPTT a 0,25 mm/s. (e) Giesekus a 0,5 mm/s. (f) EPTT a 0,5 mm/s.

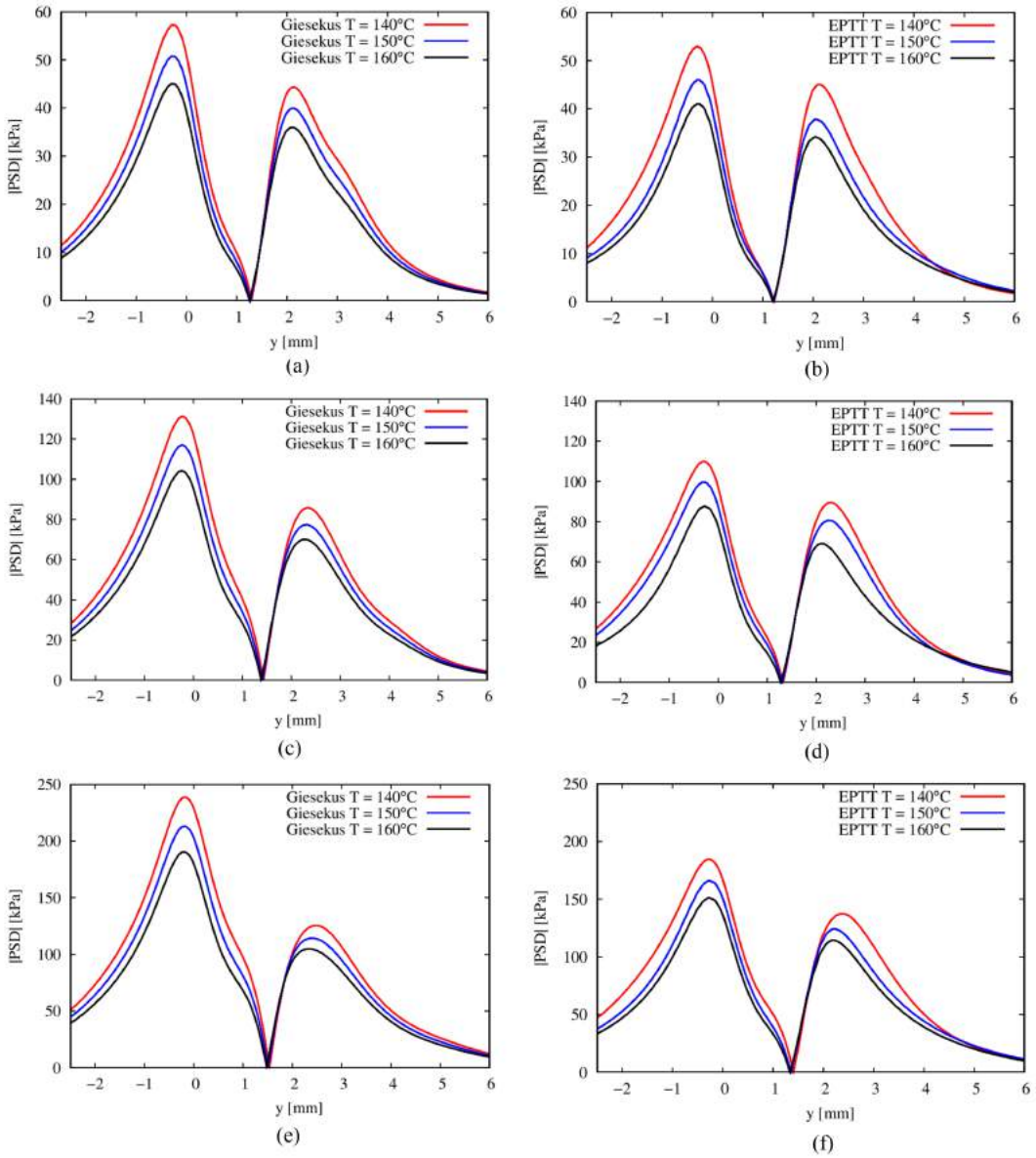


Figura 4.27: Perfis do módulo da diferença de tensões principais obtidos em estado estacionário ao longo da linha central de escoamento. (a) Giesekus a 0,1 mm/s. (b) EPTT a 0,1 mm/s. (c) Giesekus a 0,25 mm/s. (d) EPTT a 0,25 mm/s. (e) Giesekus a 0,5 mm/s. (f) EPTT a 0,5 mm/s.

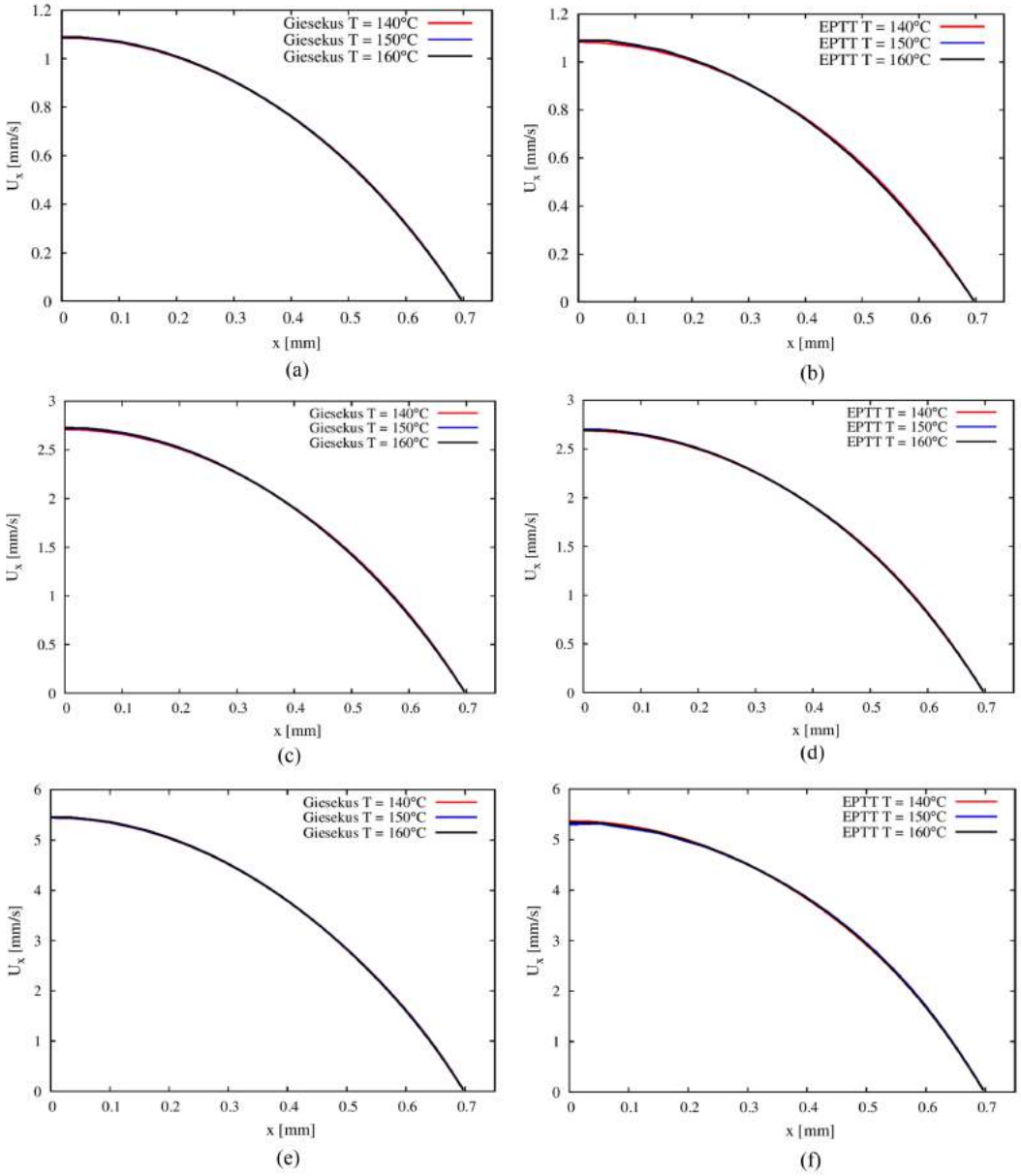


Figura 4.28: Perfis de velocidade obtidos em estado estacionário ao longo da distância entre a linha central e a parede da *slit-die* em y = 0,75 mm. (a) Giesekus a 0,1 mm/s. (b) EPTT a 0,1 mm/s. (c) Giesekus a 0,25 mm/s. (d) EPTT a 0,25 mm/s. (e) Giesekus a 0,5 mm/s. (f) EPTT a 0,5 mm/s.

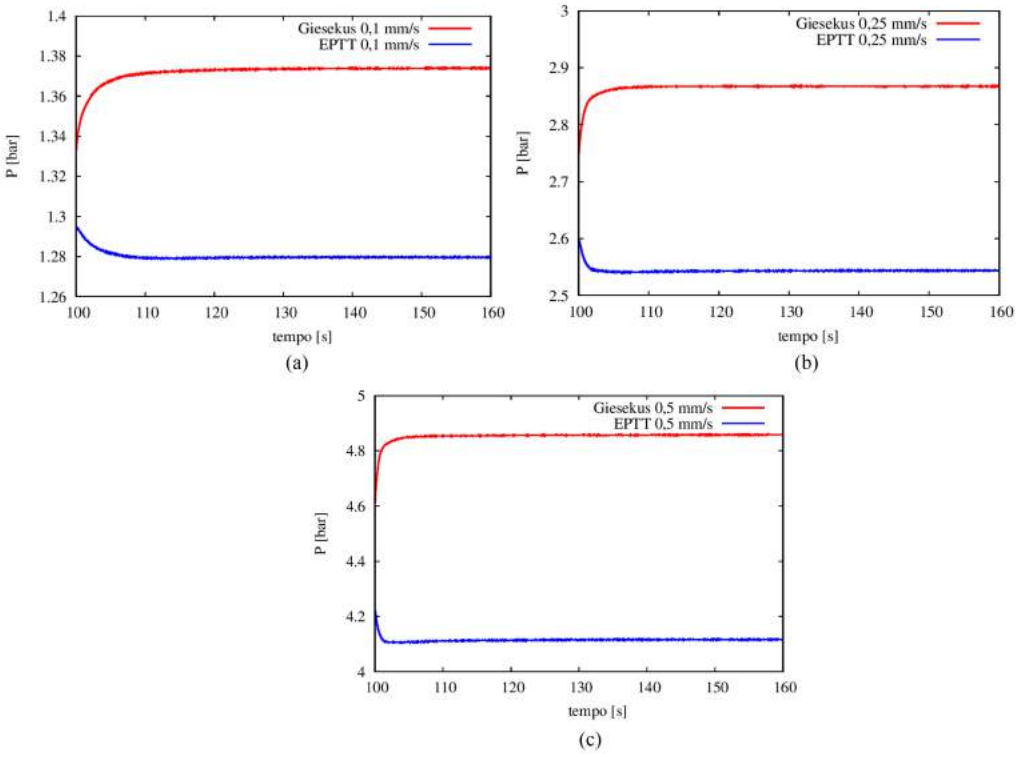


Figura 4.29: Pressão ao longo do tempo. (a) 0,1 mm/s. (b) 0,25 mm/s. (c) 0,5 mm/s.

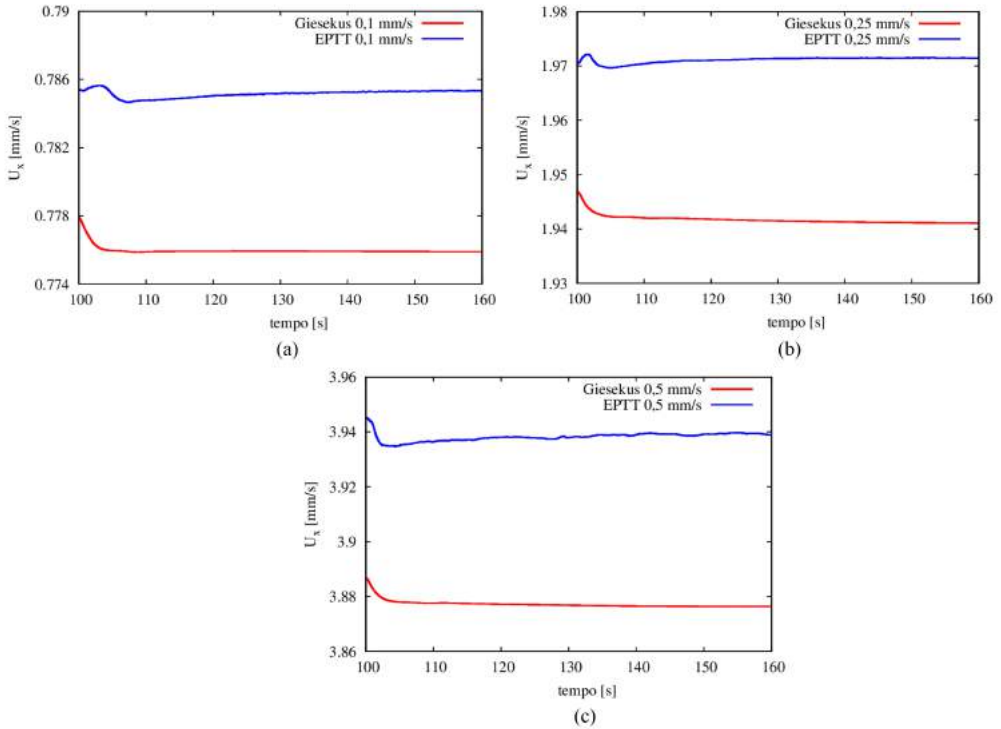


Figura 4.30: Velocidade ao longo do tempo. (a) 0,1 mm/s. (b) 0,25 mm/s. (c) 0,5 mm/s.

4.6 Estimação de parâmetros dos termos não lineares dos modelos constitutivos

Os parâmetros dos termos não lineares dos modelos de Giesekus e EPTT foram estimados a partir da metodologia apresentada na Seção 3.7.2. O número de iterações necessárias para resolver o problema de estimação de parâmetros e a variação da função objetivo são mostrados nas Tabelas 4.9 e 4.10 para cada modelo e condição estudada.

Esta metodologia para a estimação de parâmetros requer um grande esforço computacional porque é realizada simultaneamente com a fluidodinâmica computacional (CFD) via OpenFOAM. Embora o procedimento seja lento, representa os fenômenos que ocorrem durante as condições de escoamento, fornecendo informações importantes sobre o processamento do fluido. É válido mencionar que ocorre uma redução do número de iterações necessário para a convergência com o aumento da temperatura, o que pode estar associado à redução do número de pontos experimentais para o módulo da diferença de tensões principais, devido à diminuição da quantidade das franjas.

Tabela 4.9: Número de iterações e variação da função objetivo para a estimação de parâmetros dos termos não lineares do modelo de Giesekus.

140°C			
Velocidade	Número de iterações	$\text{Fobj}_{inicial}$	Fobj_{final}
0,1 mm/s	59	0,062	0,041
0,25 mm/s	65	0,290	0,136
0,5 mm/s	42	3,690	0,236
150°C			
Velocidade	Número de iterações	$\text{Fobj}_{inicial}$	Fobj_{final}
0,1 mm/s	36	0,044	0,015
0,25 mm/s	48	0,138	0,062
0,5 mm/s	50	1,274	0,188
160°C			
Velocidade	Número de iterações	$\text{Fobj}_{inicial}$	Fobj_{final}
0,1 mm/s	30	0,107	0,093
0,25 mm/s	25	0,119	0,056
0,5 mm/s	38	1,114	0,492

Tabela 4.10: Número de iterações e variação da função objetivo para a estimação de parâmetros dos termos não lineares do modelo de EPTT.

140°C			
Velocidade	Número de iterações	$\text{Fobj}_{inicial}$	Fobj_{final}
0,1 mm/s	76	0,053	0,015
0,25 mm/s	69	0,659	0,106
0,5 mm/s	161	2,646	0,126
150°C			
Velocidade	Número de iterações	$\text{Fobj}_{inicial}$	Fobj_{final}
0,1 mm/s	53	0,026	0,011
0,25 mm/s	39	0,130	0,060
0,5 mm/s	50	0,667	0,141
160°C			
Velocidade	Número de iterações	$\text{Fobj}_{inicial}$	Fobj_{final}
0,1 mm/s	48	0,089	0,062
0,25 mm/s	51	0,071	0,057
0,5 mm/s	46	0,334	0,124

Os valores de desvio padrão dos parâmetros estimados para os termos não lineares foram calculados de acordo com o procedimento apresentado na Seção 3.9. A perturbação $\Delta\bar{p}$ foi definida a partir da análise de sensibilidade dos modelos, realizada na condição com maior efeito elástico, ou seja, maior número de *We*, a 0,5 mm/s e 140°C. Os valores de $\Delta\bar{p}$ são apresentados na Tabela 4.11 e o comportamento de $\frac{f(\bar{p}+\Delta\bar{p})-f(\bar{p}-\Delta\bar{p})}{2\cdot\Delta\bar{p}}$ para cada um dos parâmetros está apresentado no Apêndice C. É importante mencionar que as perturbações foram definidas de modo a assegurar tanto a resolução quanto a acurácia.

Tabela 4.11: Valores de perturbação dos parâmetros estimados para os termos não lineares.

k	Giesekus	EPTT	
	$\Delta\alpha_k$	$\Delta\alpha_k$	$\Delta\xi_k$
1	10^{-1}	10^{-1}	10^{-1}
2	10^{-2}	10^{-1}	10^{-1}
3	10^{-2}	10^{-1}	10^{-1}
4	10^{-2}	10^{-1}	10^{-1}
5	-	10^{-1}	10^{-1}

O erro experimental para os dados de $|PSD|$ foi considerado constante igual a 15%, por se tratar de um experimento que ocorre a altas taxas de cisalhamento.

Porém, os próximos experimentos realizados no reômetro multipasse devem ser feitos em triplicata, para que seja possível calcular o erro experimental corretamente. As Tabelas 4.12, 4.13 e 4.14 apresentam os parâmetros estimados e os respectivos valores de desvio padrão para cada condição experimental.

Tabela 4.12: Parâmetros estimados (α_k), com os respectivos valores de desvio padrão, para os termos não lineares do modelo de Giesekus com 4 modos de relaxação.

140°C				
Velocidade	α_1	α_2	α_3	α_4
0,1 mm/s	0,61433 ± 0,00007	0,65440 ± 0,00481	0,54927 ± 0,00003	0,12857 ± 0,00086
0,25 mm/s	0,58314 ± 0,00004	0,61028 ± 0,00025	0,49181 ± 0,00006	0,15776 ± 0,00049
0,5 mm/s	0,43995 ± 0,00005	0,55096 ± 0,00033	0,56676 ± 0,00008	0,52453 ± 0,00036
150°C				
Velocidade	α_1	α_2	α_3	α_4
0,1 mm/s	0,55286 ± 0,00002	0,51489 ± 0,00426	0,69537 ± 0,00006	0,39173 ± 0,00027
0,25 mm/s	0,45100 ± 0,00003	0,52038 ± 0,00074	0,67332 ± 0,00005	0,50430 ± 0,00039
0,5 mm/s	0,35618 ± 0,00002	0,32874 ± 0,00058	0,72442 ± 0,00006	0,69808 ± 0,00024
160°C				
Velocidade	α_1	α_2	α_3	α_4
0,1 mm/s	0,51626 ± 0,00003	0,42937 ± 0,00646	0,79149 ± 0,00004	0,79557 ± 0,00085
0,25 mm/s	0,25426 ± 0,00007	0,47519 ± 0,00033	0,99932 ± 0,00008	0,96831 ± 0,00059
0,5 mm/s	0,23191 ± 0,00005	0,20916 ± 0,00042	0,98216 ± 0,00005	0,99903 ± 0,00037

Tabela 4.13: Parâmetros estimados (α_k), com os respectivos valores de desvio padrão, para os termos não lineares do modelo de EPTT com 5 modos de relaxação.

140°C					
Velocidade	α_1	α_2	α_3	α_4	α_5
0,1 mm/s	0,67489 ± 0,00006	0,44509 ± 0,00044	0,23270 ± 0,00716	0,23700 ± 0,00019	0,00200 ± 0,00742
0,25 mm/s	0,65334 ± 0,00047	0,67384 ± 0,00079	0,49820 ± 0,00826	0,01759± 0,00022	0,25674 ± 0,00657
0,5 mm/s	0,43643 ± 0,00002	0,52780 ± 0,00052	0,31881 ± 0,00512	0,10320± 0,00031	0,37540 ± 0,00444
150°C					
Velocidade	α_1	α_2	α_3	α_4	α_5
0,1 mm/s	0,54816 ± 0,00005	0,36277 ± 0,00029	0,32109 ± 0,00587	0,53737 ± 0,00028	0,00722 ± 0,00834
0,25 mm/s	0,51863 ± 0,00062	0,52199 ± 0,00044	0,56416 ± 0,00652	0,11496 ± 0,00032	0,52953 ± 0,00829
0,5 mm/s	0,39749 ± 0,00005	0,43889 ± 0,00038	0,72338 ± 0,00757	0,40890 ± 0,00054	0,48674 ± 0,00263
160°C					
Velocidade	α_1	α_2	α_3	α_4	α_5
0,1 mm/s	0,46386 ± 0,00004	0,24523 ± 0,00050	0,55698 ± 0,00805	0,79328 ± 0,00046	0,01948 ± 0,00602
0,25 mm/s	0,29749 ± 0,00044	0,44889 ± 0,00033	0,72338 ± 0,00568	0,31281 ± 0,00023	0,69820 ± 0,00624
0,5 mm/s	0,32446 ± 0,00006	0,39690 ± 0,00026	0,93504 ± 0,00465	0,61323 ± 0,00061	0,66739 ± 0,00347

Tabela 4.14: Parâmetros estimados (ξ_k), com os respectivos valores de desvio padrão, para os termos não lineares do modelo de EPTT com 5 modos de relaxação.

140°C					
Velocidade	ξ_1	ξ_2	ξ_3	ξ_4	ξ_5
0,1 mm/s	0,38906 ± 0,00032	0,29356 ± 0,00087	0,38042 ± 0,00503	0,32818 ± 0,00326	0,13226 ± 0,00065
0,25 mm/s	0,29670 ± 0,00004	0,37137 ± 0,00038	0,33599 ± 0,00758	0,13840 ± 0,00043	0,31978 ± 0,00035
0,5 mm/s	0,35261 ± 0,00002	0,32309 ± 0,00020	0,26430 ± 0,00822	0,30135 ± 0,00178	0,21619 ± 0,00093
150°C					
Velocidade	ξ_1	ξ_2	ξ_3	ξ_4	ξ_5
0,1 mm/s	0,27474 ± 0,00056	0,20171 ± 0,00068	0,27995 ± 0,00438	0,35259 ± 0,00435	0,22396 ± 0,00089
0,25 mm/s	0,22513 ± 0,00006	0,15287 ± 0,00021	0,26044 ± 0,00875	0,25528 ± 0,00058	0,33962 ± 0,00057
0,5 mm/s	0,24951 ± 0,00002	0,28516 ± 0,00041	0,20190 ± 0,00635	0,35739 ± 0,00346	0,29606 ± 0,00076
160°C					
Velocidade	ξ_1	ξ_2	ξ_3	ξ_4	ξ_5
0,1 mm/s	0,11981 ± 0,00038	0,14978 ± 0,00057	0,08154 ± 0,00698	0,39850 ± 0,00292	0,36242 ± 0,00048
0,25 mm/s	0,18496 ± 0,00005	0,03175 ± 0,00036	0,16049 ± 0,00528	0,39811 ± 0,00079	0,36693 ± 0,00048
0,5 mm/s	0,08426 ± 0,00004	0,21700 ± 0,00051	0,14253 ± 0,00591	0,38821 ± 0,00182	0,35653 ± 0,00065

Para uma melhor análise da influência da temperatura nos parâmetros dos termos não lineares dos modelos constitutivos, as Figuras 4.31, 4.32 e 4.33 apresentam uma regressão linear realizada para os parâmetros obtidos na mesma velocidade a 140, 150 e 160°C.

Observa-se que os parâmetros apresentaram uma tendência linear com a temperatura para todas as velocidades estudadas, devido à estreita faixa de temperatura estudada. Para o modelo de Giesekus, os valores de α_1 e α_2 decresceram com o aumento da temperatura, enquanto que os valores dos parâmetros α_3 e α_4 aumentaram.

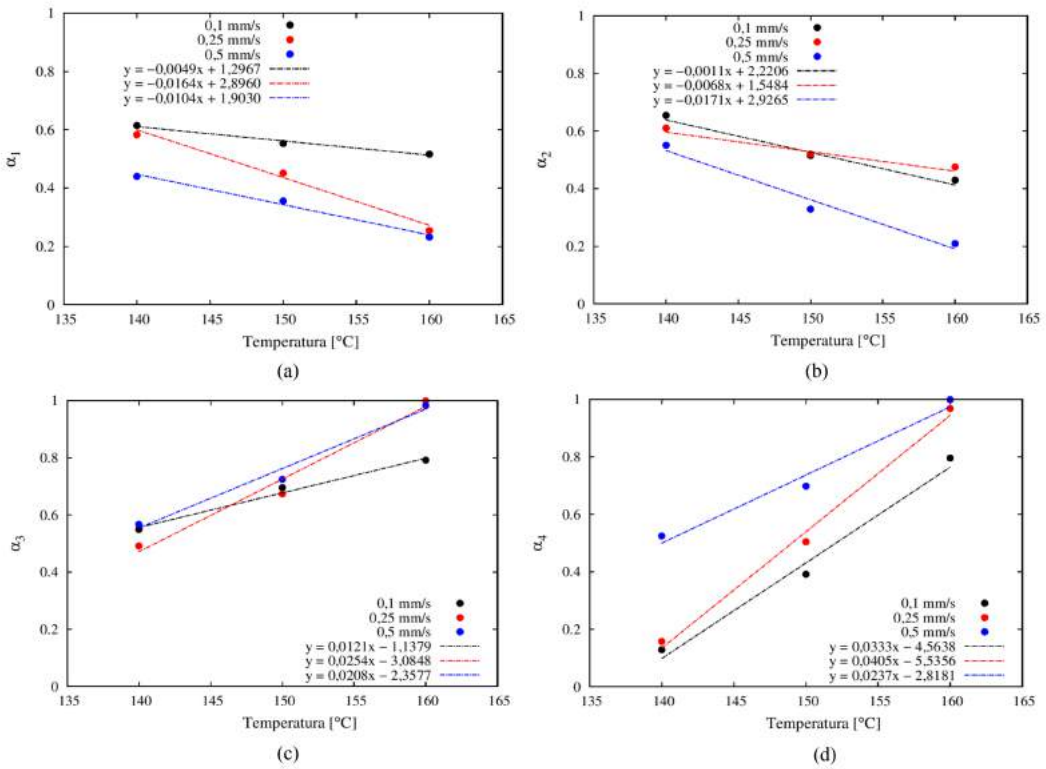


Figura 4.31: Regressão linear para os parâmetros estimados do modelo de Giesekus. (a) α_1. (b) α_2. (c) α_3. (d) α_4.

O mesmo comportamento foi observado para os parâmetros α_k do modelo de EPTT. Os valores de α_1 e α_2 decresceram com o aumento da temperatura e os valores dos parâmetros α_3, α_4 e α_5 aumentaram. É válido destacar que os valores do parâmetro α_5, obtidos para a velocidade de 0,1 mm/s, são da ordem de 10^{-2}, sugerindo equivocadamente, de acordo com a Figura 4.32 (e), que não houve um aumento significativo com a temperatura.

Essa tendência observada para os parâmetros α_k dos dois modelos estudados pode ser associada ao espectro de tempos de relaxação. Como o parâmetro α_k representa um fator de mobilidade e está associado ao movimento anisotrópico das moléculas de polímero no meio, valores desse parâmetro associados aos menores tempos de relaxação decresceram com o aumento da temperatura, enquanto que os valores desse parâmetro associados aos maiores tempos de relaxação apresentaram um aumento.

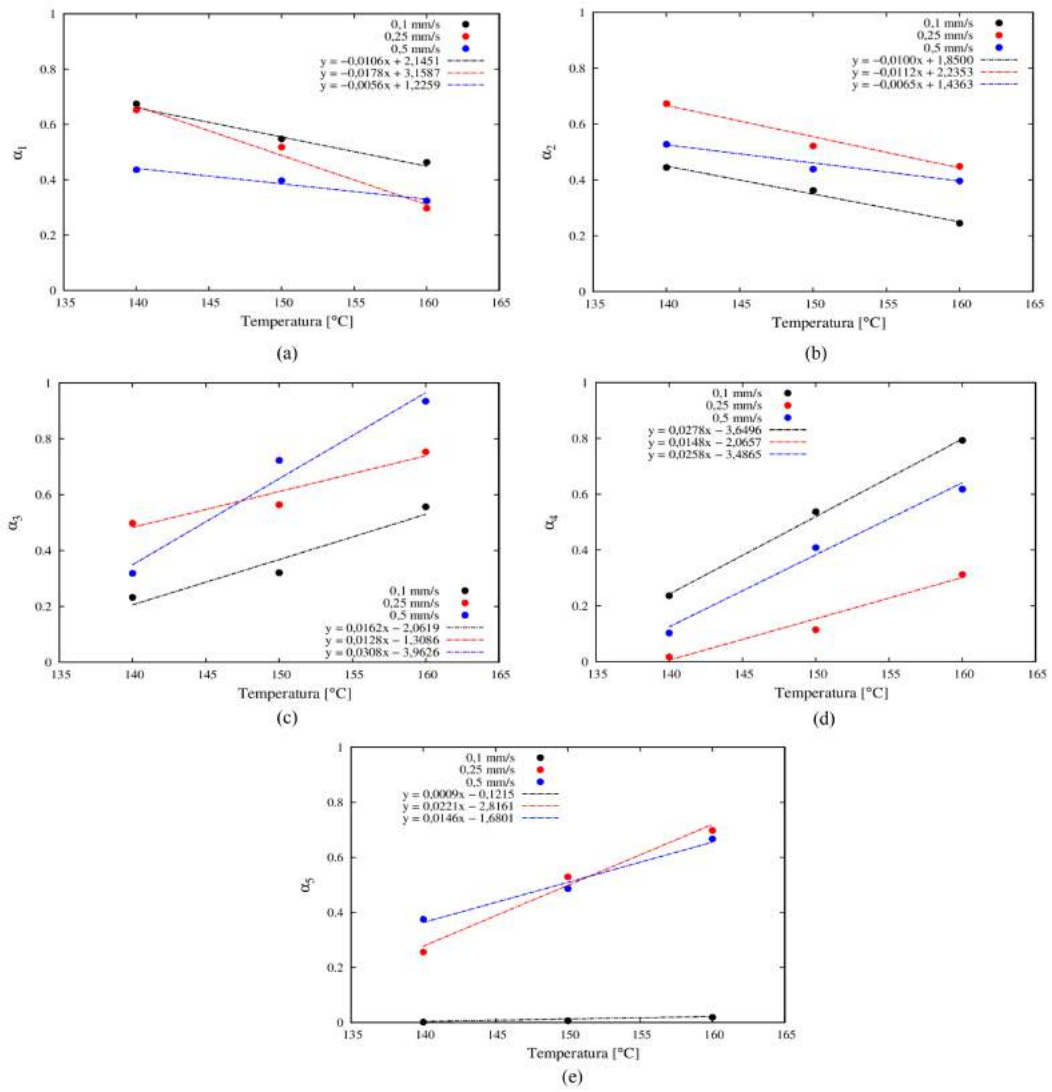


Figura 4.32: Regressão linear para os parâmetros estimados do modelo de EPTT. (a) α_1. (b) α_2. (c) α_3. (d) α_4. (e) α_5.

Os parâmetros ξ_k do modelo de EPTT estão associados à predição da diferença de tensões normais e demonstraram uma tendência linear semelhante à observada para os parâmetros α_k, conforme Figura 4.33. Os valores de ξ_1 e ξ_2 decresceram com o aumento da temperatura, enquanto que os valores dos parâmetros ξ_4 e ξ_5 aumentaram, sugerindo que os parâmetros α_k e ξ_k podem estar correlacionados para esses modos de relaxação. Dessa forma, valores desse parâmetro associados aos menores tempos de relaxação decresceram com o aumento da temperatura, enquanto que os valores desse parâmetro associados aos maiores tempos de relaxação apresentaram um aumento, como foi observado para α_k. Ainda é válido observar que o parâmetro ξ_3 apresentou um comportamento oposto ao observado para α_3, o que pode ser justificado pelo fato de estar relacionado ao tempo de relaxação intermediário do espectro de tempos de relaxação.

Por fim, é importante mencionar que os parâmetros ξ_4 e ξ_5, obtidos a 160°C, não apresentaram variação significativa nas três velocidades estudadas. Dessa forma, a contribuição desses dois últimos modos de relaxação para a predição da diferença de tensões normais não possui dependência com a velocidade empregada, o que pode estar associado com a configuração e mobilidade das cadeias poliméricas nessa temperatura elevada.

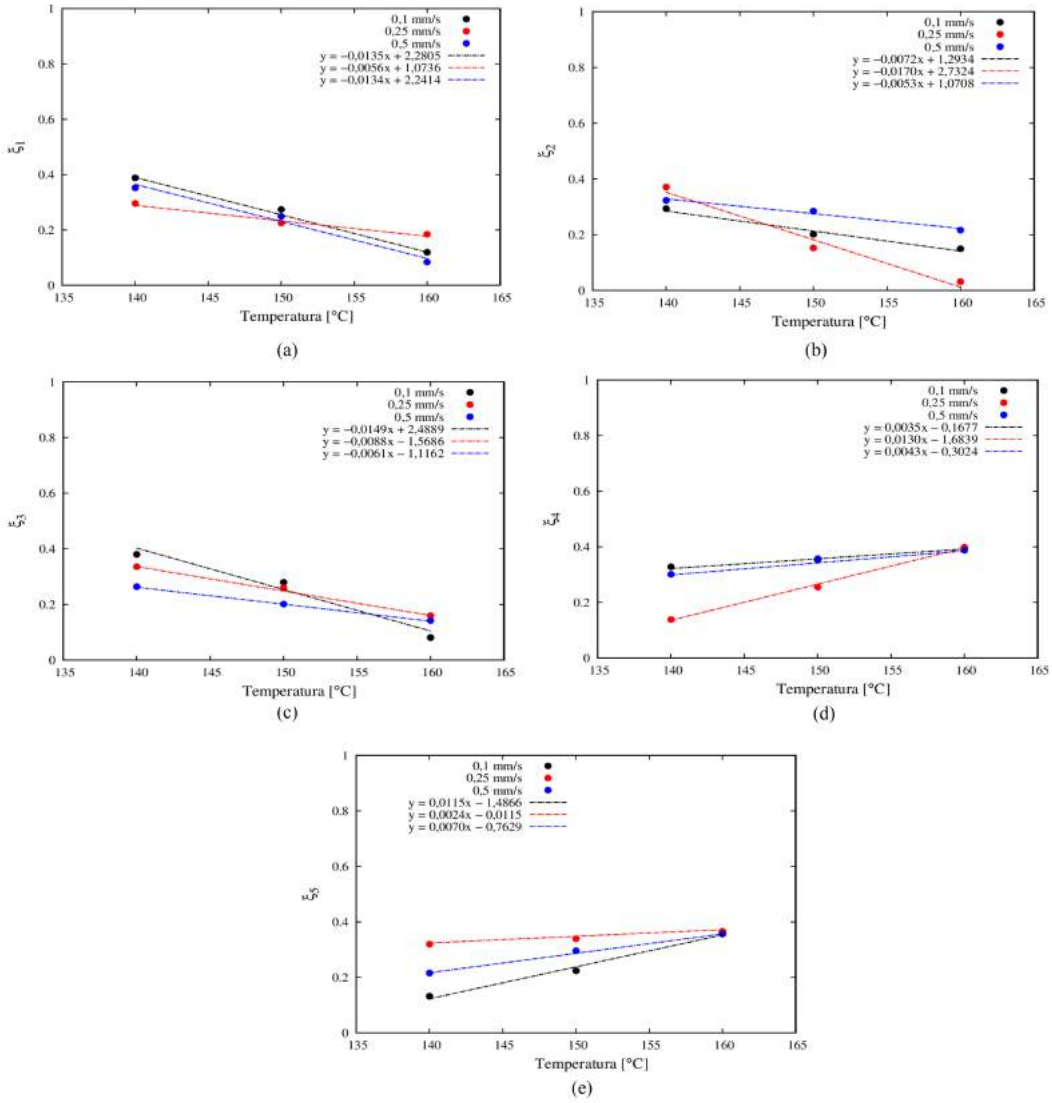


Figura 4.33: Regressão linear para os parâmetros estimados do modelo de EPTT. (a) ξ_1. (b) ξ_2. (c) ξ_3. (d) ξ_4. (e) ξ_5.

4.7 Simulação computacional do escoamento com os parâmetros estimados

Os perfis de velocidade preditos com os modelos de Giesekus e EPTT usando os parâmetros estimados para os termos não lineares, para cada condição de temperatura e velocidade estudada, estão apresentados nas Figuras 4.34 e 4.35. As condições de contorno utilizadas nas simulações foram apresentadas na Tabela 3.3.

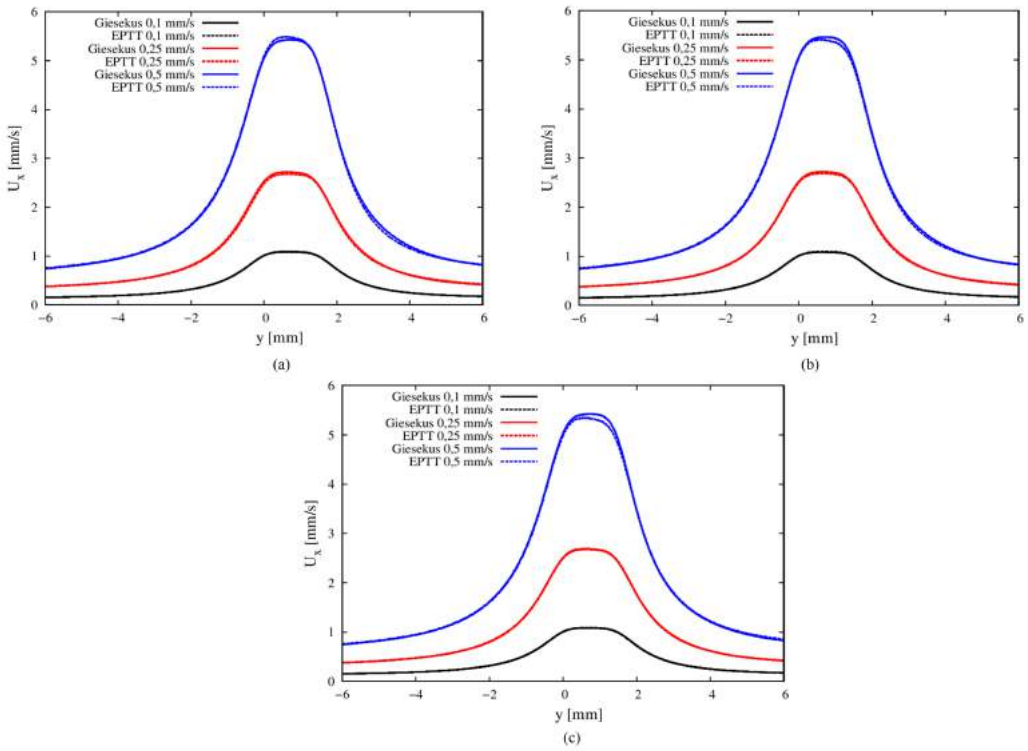


Figura 4.34: Perfis de velocidade preditos pelos modelos de Giesekus e EPTT ao longo da linha central do escoamento. (a) 140°C. (b) 150°C. (c) 160°C.

Observa-se que, em todos os casos ao longo da linha central do escoamento, ocorreu um aumento da velocidade do fluido ao se aproximar da entrada do canal (y = 0 mm) cerca de dez vezes a velocidade na entrada. Esse efeito é esperado para assegurar a conservação de massa. Os valores para o número de *Reynolds* aparente (Re_{ap}), calculado pela Equação 3.7, estão apresentados na Tabela 4.15 para 4 e 5 modos de relaxação e para as três velocidades utilizadas nos experimentos, sendo U_c a velocidade obtida ao longo da linha central do escoamento. Apesar do escoamento estudado ser caracterizado por ocorrer em baixos números de *Reynolds*, os termos de inércia não foram desprezados.

Quando a análise é feita ao longo da distância entre a linha central do escoamento e a parede da *slit-die*, a velocidade apresentou o perfil semi-parabólico, como observado na Figura 4.35.

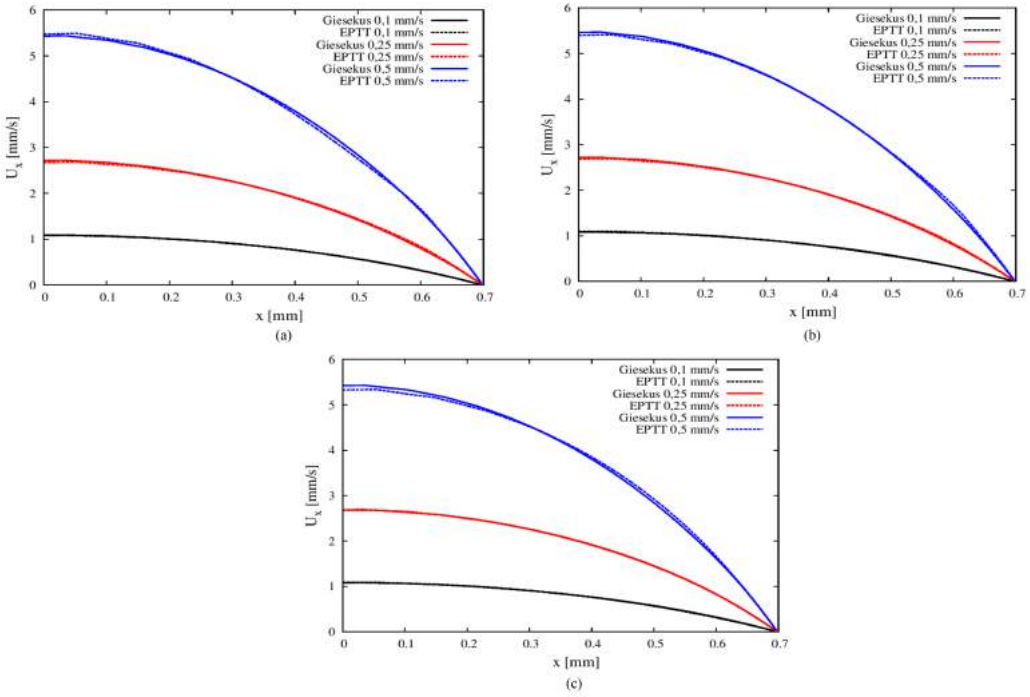


Figura 4.35: Perfis de velocidade preditos pelos modelos de Giesekus e EPTT ao longo da distância entre a linha central e a parede da *slit-die* em y = 0,75 mm. (a) 140°C. (b) 150°C. (c) 160°C.

Verifica-se que os dois modelos apresentaram boa concordância na predição dos perfis de velocidade. Ainda é válido mencionar que não houve influência da temperatura nos perfis de velocidade, o que já era esperado, tendo em vista que a velocidade do escoamento na entrada da *slit-die* é a velocidade dos pistões, imposta no experimento.

Tabela 4.15: Valores para o número de *Reynolds* aparente.

140°C				
U_c $[mm/s]$	$\eta(\dot{\gamma}_p)_{N_M=4}$ $[Pa.s]$	$Re_{ap_{N_M=4}}$	$\eta(\dot{\gamma}_p)_{N_M=5}$ $[Pa.s]$	$Re_{ap_{N_M=5}}$
1,08	14900,7	1,69e-07	15628,70	1,61e-07
2,72	10586,00	6,00e-07	10706,70	5,93e-07
5,42	8010,66	1,58e-06	6716,97	1,88e-06
150°C				
U_c $[mm/s]$	$\eta(\dot{\gamma}_p)_{N_M=4}$ $[Pa.s]$	$Re_{ap_{N_M=4}}$	$\eta(\dot{\gamma}_p)_{N_M=5}$ $[Pa.s]$	$Re_{ap_{N_M=5}}$
1,08	10546,00	2,39e-07	13784,20	1,83e-07
2,71	8857,68	7,14e-07	9587,19	6,60e-07
5,46	7427,38	1,72e-06	5959,54	2,14e-06
160°C				
U_c $[mm/s]$	$\eta(\dot{\gamma}_p)_{N_M=4}$ $[Pa.s]$	$Re_{ap_{N_M=4}}$	$\eta(\dot{\gamma}_p)_{N_M=5}$ $[Pa.s]$	$Re_{ap_{N_M=5}}$
1,08	7508,40	3,36e-07	12434,20	2,03e-07
2,68	7256,51	8,62e-07	8840,95	7,07e-07
5,42	6690,70	1,89e-06	5599,99	2,26e-06

Os perfis de pressão avaliados ao longo da linha central do escoamento estão apresentados na Figura 4.36, preditos com os modelos de Giesekus e EPTT. Observa-se que não ocorre variação significativa da pressão na região longe da entrada do canal. Nessa região, destaca-se uma pequena diferença nas predições dos modelos estudados, sendo válido observar que ocorre uma redução nessa diferença entre os modelos à medida que a temperatura aumenta, o que pode ser associado à redução do número de *Weissenberg*, facilitando a convergência numérica. No canal (0 mm $<$ y $<$ 1,5 mm), ocorre a redução da pressão de forma linear, tendendo a zero, à medida que se afasta da saída do canal. Perfis semelhantes também foram obtidos nos trabalhos de FARIAS (2014) e LORD *et al.* (2010). Além disso, diferente do que foi mostrado nos perfis de velocidade, os perfis de pressão apresentaram influência da temperatura. Para uma mesma velocidade do experimento, verifica-se valores menores de pressão com o aumento da temperatura, o que já era esperado devido à redução da viscosidade do fundido.

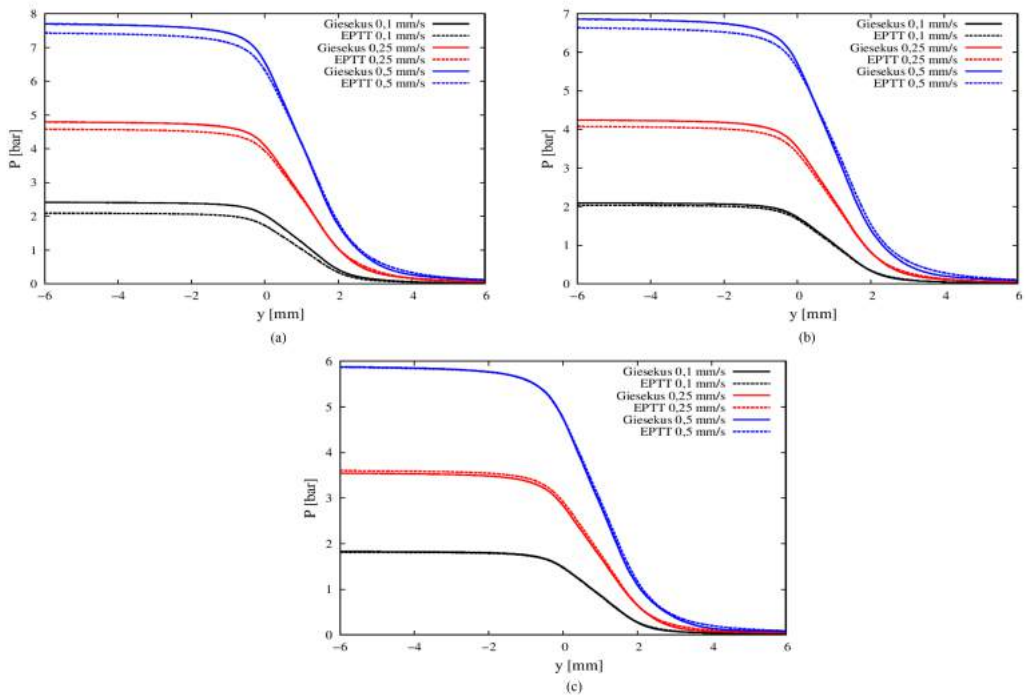


Figura 4.36: Perfis de pressão preditos pelos modelos de Giesekus e EPTT ao longo da linha central do escoamento. (a) 140°C. (b) 150°C. (c) 160°C.

A comparação entre a queda de pressão obtida experimentalmente no MPR5S e os valores preditos por simulação com os modelos de Giesekus e EPTT são mostrados na Figura 4.37, para cada condição estudada. Verifica-se que os valores preditos com os dois modelos estudados foram menores que os valores experimentais obtidos a 0,25 mm/s e 0,5 mm/s. Resultado similar foi observado por LEE *et al.* (2001) para a simulação do escoamento de polietileno com o modelo Pom-Pom e também por SCELSI *et al.* (2009) com o modelo Rolie-Poly, ambos contendo 8 modos de relaxação. Já para a velocidade 0,1 mm/s, o comportamento inverso foi obtido, com valores preditos superiores aos experimentais para as temperaturas 150 e 160°C. Nos trabalhos de COLLIS e MACKLEY (2005) e FARIAS (2014), para a simulação do escoamento de poliestireno, os valores experimentais também foram menores que os preditos. Provavelmente essa diferença observada pode ser devido a efeitos de parede no dispositivo experimental, que não são considerados em simulações 2D. A Tabela 4.16 apresenta a variação, em bar, entre os valores experimentais e preditos, sendo válido mencionar que os maiores desvios são observados para a velocidade 0,5 mm/s, o que pode ser atribuído ao maior do número de *Weissenberg* para essa condição experimental, dificultando a convergência numérica.

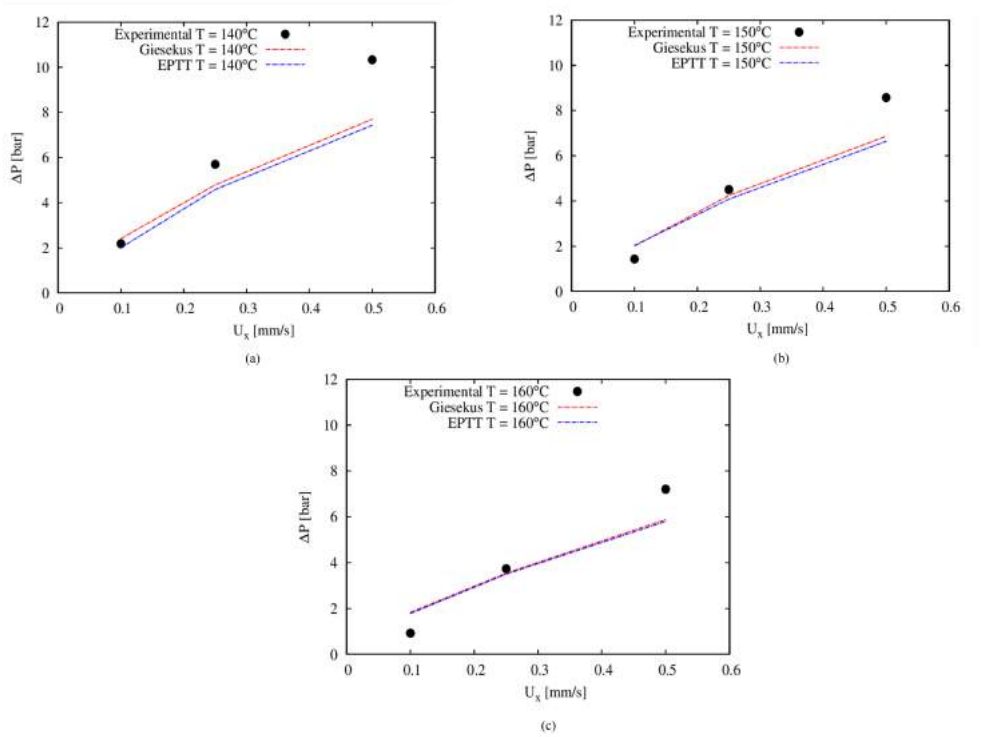


Figura 4.37: Queda de pressão experimental e obtida por simulação. (a) 140°C. (b) 150°C. (c) 160°C.

Tabela 4.16: Variação entre os valores de queda de pressão experimentais e preditos.

140°C		
Velocidade	Giesekus [bar]	EPTT [bar]
0,1 mm/s	-0,23	0,17
0,25 mm/s	0,91	1,12
0,5 mm/s	2,63	2,90
150°C		
Velocidade	Giesekus [bar]	EPTT [bar]
0,1 mm/s	-0,58	-0,60
0,25 mm/s	0,26	0,42
0,5 mm/s	1,71	1,93
160°C		
Velocidade	Giesekus [bar]	EPTT [bar]
0,1 mm/s	-0,91	-0,86
0,25 mm/s	0,19	0,23
0,5 mm/s	1,32	1,40

As Figuras 4.38 e 4.39 apresentam a comparação entre os dados experimentais e os resultados obtidos por simulação computacional para a viscosidade de cisalhamento e a diferença de tensões principais para cada temperatura estudada.

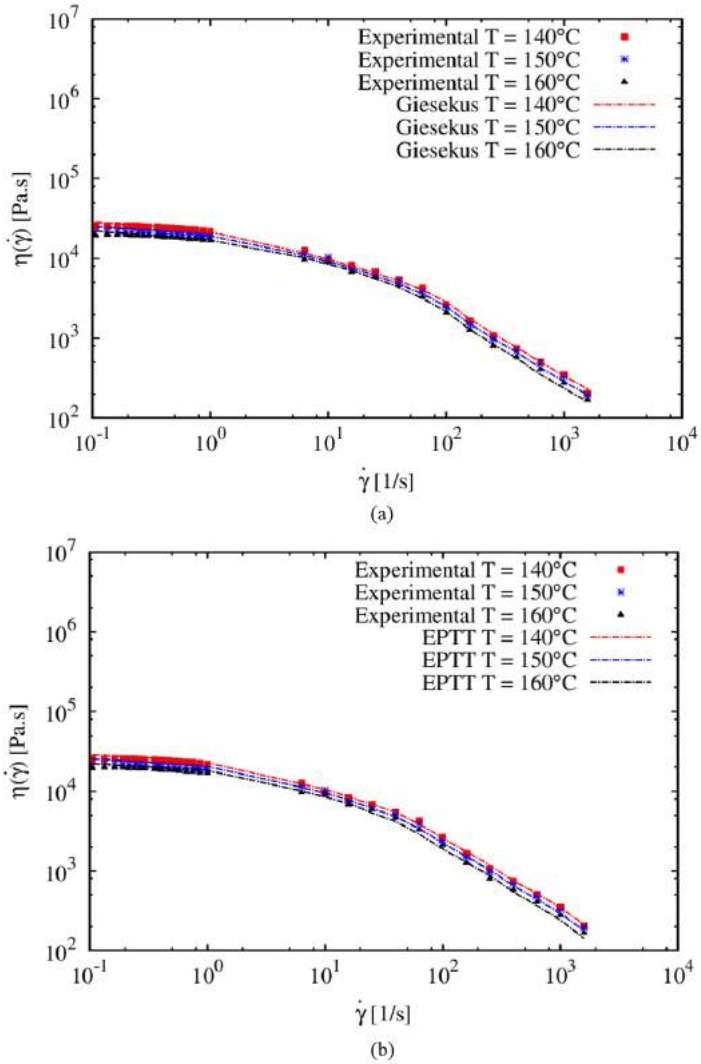


Figura 4.38: Viscosidade de cisalhamento experimental e obtida por simulação. (a) Modelo de Giesekus. (b) Modelo de EPTT.

Os modelos de Giesekus e EPTT foram capazes de predizer satisfatoriamente o comportamento *shear thinning*, observado experimentalmente, sendo válido mencionar que a viscosidade de cisalhamento predita foi obtida na condição com maior efeito elástico, que representa uma maior dificuldade de convergência numérica para as simulações. Em relação à diferença de tensões principais, conforme descrito na Seção 4.2.2, a simulação conseguiu reproduzir o comportamento de $|PSD|$ ao longo da linha central. Na região anterior à entrada da *slit-die*, observa-se o aumento de $|PSD|$ até o ponto de máximo na entrada do canal, em y $\approx$ 0 mm. Em seguida, ao longo do canal, ocorre a diminuição das tensões até zero, em y $\approx$ 1,5 mm, devido ao

relaxamento das cadeias poliméricas. Por fim, na saída do canal ocorre o estiramento das cadeias e o segundo ponto de máximo é observado.

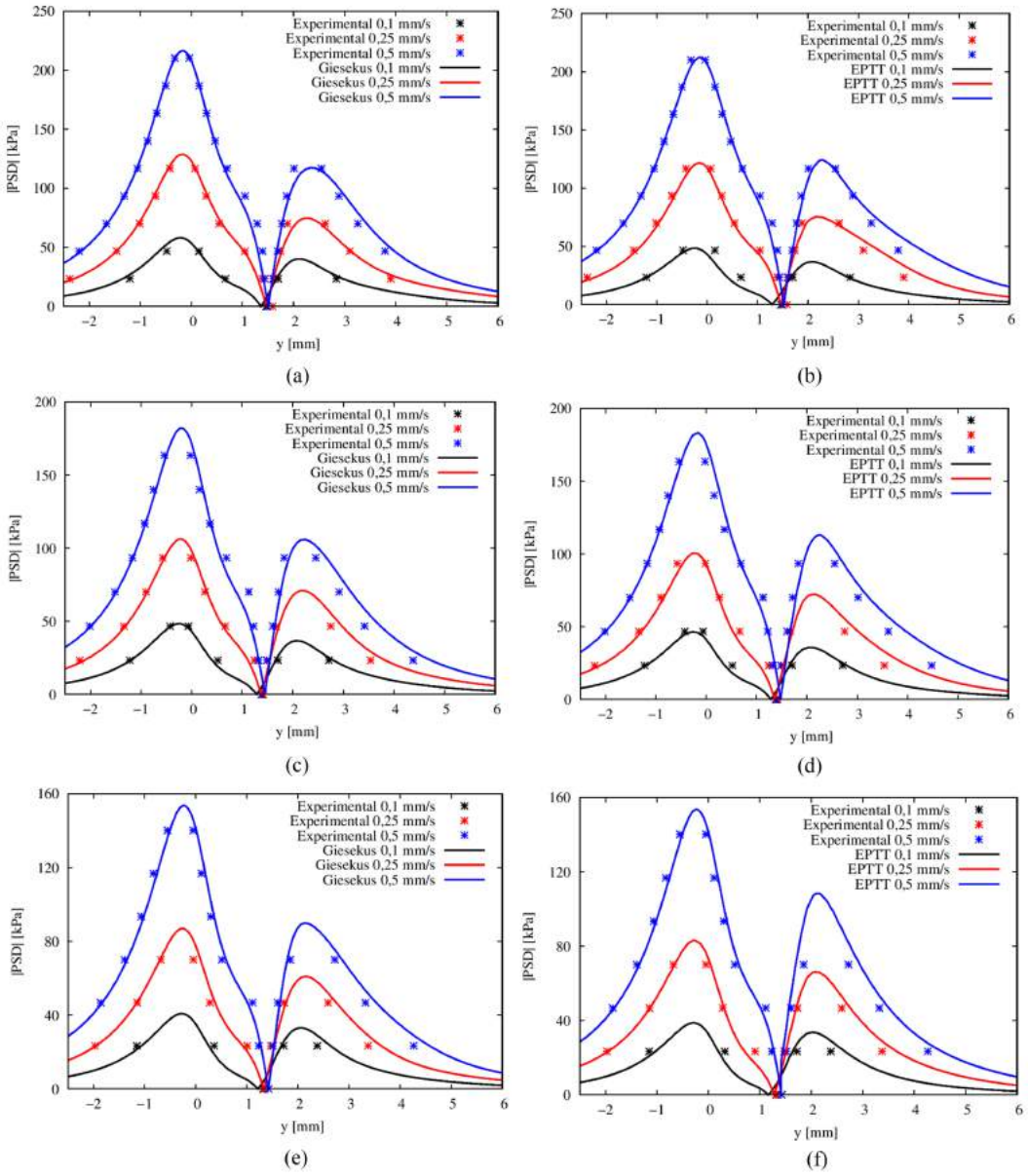


Figura 4.39: Perfis de diferença de tensões principais ao longo da linha central do escoamento experimentais e preditos. (a) Giesekus a 140°C. (b) EPTT a 140°C. (c) Giesekus a 150°C. (d) EPTT a 150°C. (e) Giesekus a 160°C. (f) EPTT a 160°C.

Os maiores desvios ocorreram após a saída da *slit-die*, onde o material é submetido a altas taxas de elongação, sendo necessários modelos constitutivos com boa capacidade de predição. É possível observar que o modelo de Giesekus, embora sendo mais simples, mostrou uma melhor predição dos dados experimentais de $|PSD|$ nessa região, em y $>$ 3 mm.

Por fim, os campos de tensão obtidos por meio das imagens de birrefringência

induzida por escoamento no MPR5S foram comparados com as predições feitas com os modelos de Giesekus e EPTT. As Figuras 4.40, 4.41 e 4.42 mostram essa comparação para cada condição experimental de velocidade e temperatura.

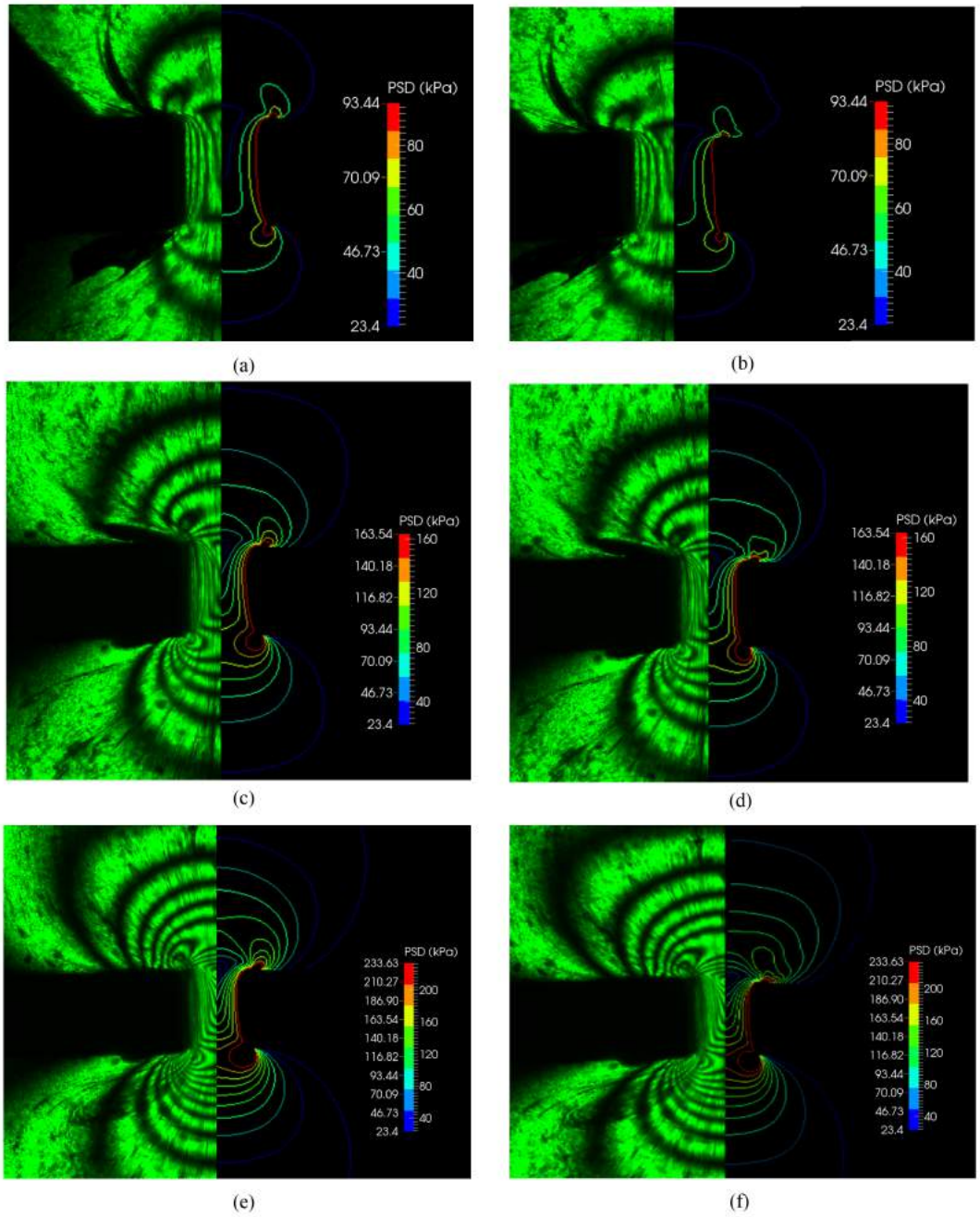


Figura 4.40: Campos de tensões experimentais e obtidos por simulação a 140°C. (a) Giesekus - 0,1 mm/s. (b) EPTT - 0,1 mm/s. (c) Giesekus - 0,25 mm/s. (d) EPTT - 0,25 mm/s. (e) Giesekus - 0,5 mm/s. (f) EPTT - 0,5 mm/s.

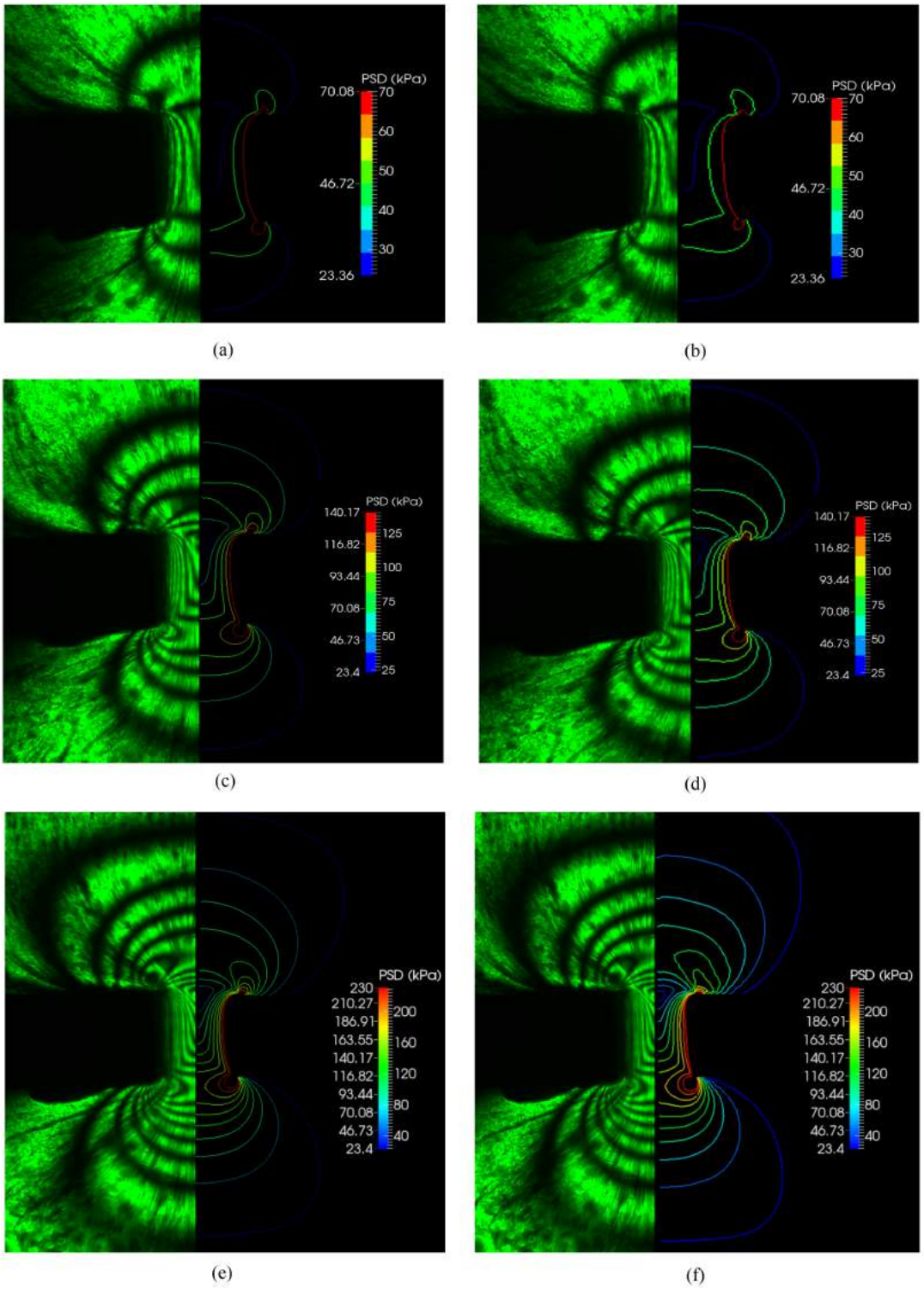


Figura 4.41: Campos de tensões experimentais e obtidos por simulação a 150°C. (a) Giesekus - 0,1 mm/s. (b) EPTT - 0,1 mm/s. (c) Giesekus - 0,25 mm/s. (d) EPTT - 0,25 mm/s. (e) Giesekus - 0,5 mm/s. (f) EPTT - 0,5 mm/s.

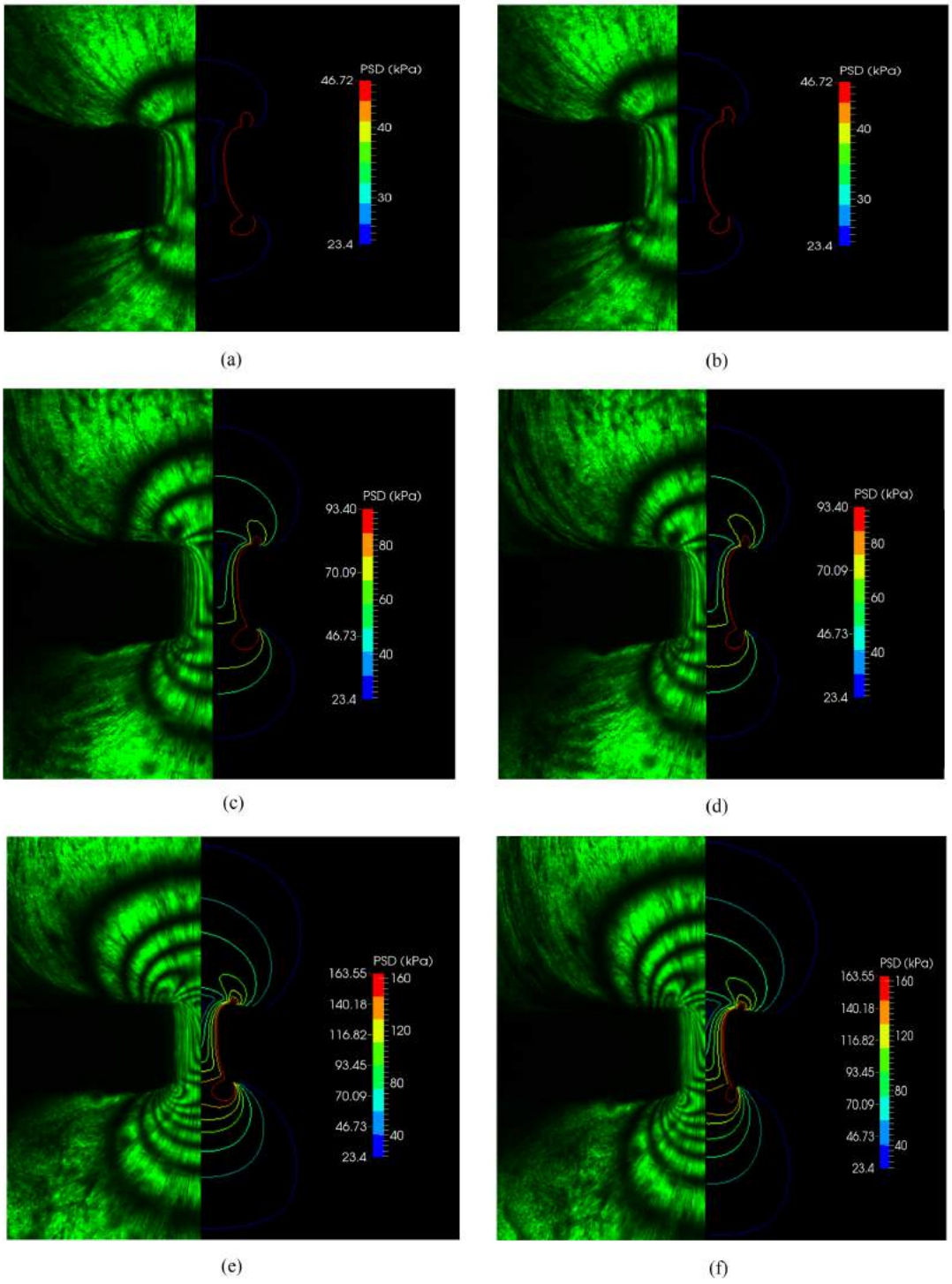


Figura 4.42: Campos de tensões experimentais e obtidos por simulação a 160°C. (a) Giesekus - 0,1 mm/s. (b) EPTT - 0,1 mm/s. (c) Giesekus - 0,25 mm/s. (d) EPTT - 0,25 mm/s. (e) Giesekus - 0,5 mm/s. (f) EPTT - 0,5 mm/s.

Os modelos de Giesekus e EPTT foram capazes de representar satisfatoriamente a região de entrada, o escoamento ao longo do canal e os pontos de máximo e mínimo. No entanto, como já mencionado, é importante notar que os maiores desvios

entre os dados experimentais e os resultados da simulação ocorreram após a saída da geometria. De acordo com os estudos em simulação computacional realizados por COLLIS e MACKLEY (2005) e COVENTRY e MACKLEY (2008), os desvios observados nessa região podem ser minimizados com o uso de modelos constitutivos mais complexos, como o eXtended Pom-Pom, pois considera que as propriedades reológicas dos polímeros dependem da estrutura topológica das macromoléculas e a interação de uma cadeia com a cadeia vizinha é modelada como um conjunto de obstáculos (entrelaçamentos) ao movimento de difusão. Este modelo é capaz de desacoplar o escoamento por cisalhamento do escoamento elongacional através de uma equação que descreve o estiramento da cadeia polimérica e também contém parâmetros que representam o tempo de relaxação do estiramento e a quantidade de ramificações existentes na cadeia, sendo portanto, mais realista que os modelos de Giesekus e EPTT estudados. Outra possibilidade para melhorar os resultados nessa região seria a realização de uma simulação 3D, o que não foi realizado neste trabalho, devido ao grande esforço computacional associado. Além disso, a simulação 3D também pode avaliar se a queda de pressão é influenciada pelas paredes delimitadoras do dispositivo experimental.

Capítulo 5

Conclusões

A contribuição deste trabalho consistiu na implementação e validação de uma metodologia para a estimação de parâmetros dos termos não lineares dos modelos constitutivos acoplada à simulação CFD. O desenvolvimento do trabalho envolveu etapas experimental e de simulação computacional e o procedimento foi baseado em dados de viscosidade de cisalhamento e diferença de tensões principais. Acredita-se que a metodologia desenvolvida neste trabalho é fundamental para a sistematização da obtenção dos parâmetros dos termos não lineares dos modelos constitutivos, com base nos dados experimentais obtidos por diferentes técnicas de reometria, permitindo a caracterização reológica do material viscoelástico estudado.

Ainda, destaca-se o desenvolvimento de metodologias para o processamento das imagens de birrefringência obtidas durante o processamento do material no reômetro multipasse. O primeiro procedimento proposto consisitiu na utilização do *software* GIMP e foi adequado para a determinação da linha central do escoamento e para a obtenção da posição do centro das franjas escuras. Porém, cada uma das imagens é tratada de forma individual pelo operador. Assim, percebeu-se a necessidade de uma metodologia para a determinação da posição do centro das franjas de forma automática. A segunda metodologia foi desenvolvida em paralelo ao presente trabalho, em conjunto com o Laboratório de Sinais, Multimídia e Telecomunicações (SMT/COPPE) e se baseia em técnicas de morfologia matemática, implementadas em MATLAB. Apesar de não ter sido utilizado para o processamento das imagens obtidas neste trabalho, o procedimento foi validado com dados obtidos durante o processamento de amostras de poliestireno fundidas, de um trabalho anterior.

Em relação à etapa numérica, destaca-se que o *software* OpenFOAM mostrou-se uma ótima opção para a solução de problemas envolvendo escoamento viscoelástico, pois além de ser um *software* de código aberto, possui vários métodos de interpolação, modelos, pré-condicionadores e ferramenta para o pós-processamento. É importante mencionar que a execução da rotina desenvolvida foi realizada localmente e, como a mesma é realizada simultaneamente com CFD, requer um grande esforço

computacional, inviabilizando a utilização de um maior número de modos de relaxação. Porém, os resultados mostraram que o modelo de Giesekus com 4 modos de relaxação e o modelo de EPTT, contendo 5 modos, conseguiram representar o comportamento *shear thinning* do fluido viscoelástico e predizer satisfatoriamente as observações experimentais obtidas no reômetro multipasse, com destaque para o perfil de diferença de tensões principais ao longo da linha central do escoamento, o que é um resultado bastante interessante, tendo em vista que a maioria dos trabalhos na literatura utilizam um número elevado de modos de relaxação para descrever o comportamento do material.

Por fim, analisou-se a influência da temperatura nos parâmetros estimados para os termos não lineares dos modelos constitutivos e uma tendência linear de aumento ou decréscimo dos valores desses parâmetros foi observada e associada ao espectro de tempos de relaxação das cadeias poliméricas, que indica a multiplicidade de formas por meio das quais as macromoléculas recuperam suas configurações mais estáveis.

Como sugestões para trabalhos futuros, propõem-se:

- Implementação da metodologia proposta neste trabalho para a estimação de parâmetros dos termos não lineares dos modelos constitutivos em 3D e usando computação paralela, permitindo a avaliação de um número maior de modos de relaxação e reduzindo o tempo para a obtenção dos parâmetros estimados.

- Adição do termo de viscosidade elongacional uniaxial na função objetivo para a estimação de parâmetros dos termos não lineares dos modelos constitutivos.

- Realização do processamento da amostra de polietileno linear de baixa densidade no MPR5S através da geometria *cross-slot* a 140, 150 e 160°C, para a obtenção da viscosidade elongacional uniaxial experimental.

- Utilização do algoritmo baseado em morfologia matemática para o processamento automático das imagens de birrefringência obtidas durante o escoamento na geometria *cross-slot*.

- Adaptação da metodologia proposta neste trabalho para a estimação de parâmetros dos termos não lineares em modelos constitutivos mais complexos, como o eXtendend Pom-Pom.

- Exploração da versatilidade do reômetro multipasse (MPR5S), com a realização de experimentos de cristalização induzida por escoamento (FIC) e com o módulo de espalhamento de raios-X acoplado ao reômetro, de forma a investigar a microestrutura do material durante o escoamento.

Referências Bibliográficas

AGASSANT, J. F., MACKLEY, M. R., 2015, "A Personal Perspective on the Use of Modelling Simulation for Polymer Melt Processing", *International Polymer Processing*, , n. 30, pp. 121–140.

AHMED, R., LIANG, R., MACKLEY, M., 1995, "The experimental observation and numerical prediction of planar entry flow and die swell for molten polyethylenes", *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, v. 59, n. 2, pp. 129 – 153.

AL BALDAWI, A., 2012, *Modellierung und Simulation Viskoelastischer Polymerschmelzen*. Dissertation zur erlangung des akademischen grades eines doktors der ingenieurwissenschaften (dr. ing), Institut für Mechanick, Universität Kassel, Deutschland.

ALI, A., JENNINGS, A., 1984, "A Robust Incomplete Cholesky-Conjugate Gradient Algorithm", *International Journal for Numerical Methods in Engineering*, v. 20, pp. 949–966.

ALVES, M. A., OLIVEIRA, P. J., PINHO, F. T., 2003, "A convergent and universally bounded interpolation scheme for the treatment of advection", *International Journal for Numerical Methods in Fluids*, v. 41, n. 1, pp. 47–75.

ALVES, M., PINHO, F., OLIVEIRA, P., 2000, "Effect of a high-resolution differencing scheme on finite-volume predictions of viscoelastic flows", *J. Non-Newtonian Fluid Mech*, v. 93 (10), pp. 287–314.

ALVES, M. A., OLIVEIRA, P. J., PINHO, F. T., 2004, "On the effect of contraction ratio in viscoelastic flow through abrupt contractions", *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, v. 122, n. 1, pp. 117 – 130.

ARAÚJO, M., FERNANDES, C., FERRÁS, L., et al., 2018, "A stable numerical implementation of integral viscoelastic models in the OpenFOAM®computational library", *Computers & Fluids*, v. 172, pp. 728 – 740.

ARCELLI, C., DI BAJA, G. S., 1993, "Euclidean skeleton via centre-of-maximal-disc extraction", *Image and Vision Computing*, v. 11, n. 3, pp. 163 – 173.

AZAIEZ, J., GUÉNETTE, R., AIT-KADI, A., 1996, "Entry flow calculations using multi-mode models", *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, v. 66, n. 2, pp. 271 – 281.

BAAIJENS, F. P. T., HULSEN, M. A., ANDERSON, P. D., 2017, "The Use of Mixed Finite Element Methods for Viscoelastic Fluid Flow Analysis". In: *Encyclopedia of Computational Mechanics Second Edition*, pp. 1–18, American Cancer Society.

BERNSTEIN, B., KEARSLEY, E. A., ZAPAS, L. J., 1963, "A study of stress relaxations with finite strain", *Transactions of The Society of Rheology*, v. 7, pp. 391–410.

BEUCHER, S., LANTUÉJ, C., 1979, "Use of watersheds in contour detection". In: *International workshop on image processing, real-time edge and motion detection*.

BIRD, R. B., WIEST, J. M., 1995, "Constitutive Equations for Polymeric Liquids", *Annual Review of Fluid Mechanics*, v. 27, n. 1, pp. 169–193.

BIRD, R. B., ARMSTRONG, R. C., HASSAGER, O., 1987, *Dynamics of Polymeric Liquids*, v. 1. Wiley-Interscience.

BISHKO, G., HARLEN, O., MCLEISH, T., et al., 1999, "Numerical simulation of the transient flow of branched polymer melts through a planar contraction using the 'pom–pom' model", *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, v. 82 (05), pp. 255–273.

BOUKELLAL, G., DURIN, A., VALETTE, R., et al., 2011, "Evaluation of a tube-based constitutive equation using conventional and planar elongation flow optical rheometers", *Rheologica Acta*, v. 50 (06), pp. 547–557.

BRETAS, R., D'ÁVILA, M., 2010, *Reologia de polímeros fundidos*. 2 ed. São Carlos, SP, EdUFSCAR (Editora da Universidade Federal de São Carlos).

CALIN, A., WILHELM, M., BALAN, C., 2010, "Determination of the non-linear parameter (mobility factor) of the Giesekus constitutive model using LAOS procedure", *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, v. 165, n. 23, pp. 1564 – 1577.

CANEVAROLO, S. V., 2004, *Técnicas de Caracterização de Polímeros*, v. 1. Artliber.

CARLIN, N., M. SZANTO, E., SEALE, W., et al., 2005, "Birrefringência em placas de onda e atividade óptica de uma solução de açúcar", *Revista Brasileira De Ensino De Física*, v. 27 (09), pp. 349–355.

CASTRO, A. M., PEREIRA, J. O., FARIAS, T. M., et al., 2018, "Application of the GIMP software in the analysis of birefringence images obtained in a multipass rheometer", *Rheologica Acta*, v. 57, n. 2, pp. 113–126.

COLLIS, M. W., MACKLEY, M. R., 2005, "The melt processing of monodisperse and polydisperse polystyrene melts within a slit entry and exit flow", *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, v. 128, n. 1 SPEC. ISS., pp. 29–41.

COMMINAL, R., SPANGENBERG, J., HATTEL, J. H., 2015, "Robust simulations of viscoelastic flows at high Weissenberg numbers with the streamfunction/log-conformation formulation", *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, v. 223, pp. 37 – 61.

COMMINAL, R., PIMENTA, F., HATTEL, J. H., et al., 2018, "Numerical simulation of the planar extrudate swell of pseudoplastic and viscoelastic fluids with the streamfunction and the VOF methods", *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, v. 252, pp. 1 – 18.

COVENTRY, K. D., 2006, *Cross-slot rheology of polymers*. Degree of doctor of philosophy, University of Cambridge, Department of Chemical Engineering, Queens College, Cambridge, UK.

COVENTRY, K. D., MACKLEY, M. R., 2008, "Cross-slot extensional flow birefringence observations of polymer melts using a multi-pass rheometer", *Journal of Rheology*, v. 52, n. 2, pp. 401–415.

CROCHET, M., PILATE, G., 1976, "Plane flow of a fluid of second grade through a contraction", *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, v. 1, n. 3, pp. 247 – 258.

CROWLEY, D. G., FRANK, F. C., MACKLEY, M. R., et al., 1976, "Localized flow birefringence of polyethylene oxide solutions in a four roll mill", *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition*, v. 14, n. 6, pp. 1111–1119.

DA SILVA, A. F., THOMAZ, L. A., PEREIRA, J. O., et al., 2019, "A morphological approach to the automatic detection of dark fringes of birefringence images obtained in a multipass rheometer", *Rheologica Acta (Submetido)*.

DE CASTRO, A. M., 2019, *Reologia de polietileno fundido usando reômetro de duplo pistão e simulação computacional em OpenFOAM*. Dissertação de M.Sc., Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, Brasil.

DE GENNES, P. G., 1971, "Reptation of a Polymer Chain in the Presence of Fixed Obstacles", *The Journal of Chemical Physics*, v. 55, n. 2, pp. 572–579.

DE SOUZA MENDES, P. R., 2009, "Modeling the thixotropic behavior of structured fluids", *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, v. 164, n. 1, pp. 66 – 75.

DE SOUZA MENDES, P. R., 2014, *Notas de aula da disciplina Mecânica de Fluidos Não Newtonianos*. PUC, Rio de Janeiro, Brasil.

DEALY, J. M., 2010, "Weissenberg and Deborah Numbers - Their Definition and Use", *Rheology Bulletin: The News and Information Publication of The Society of Rheology*, v. 79, n. 2, pp. 14 – 19.

DUARTE, A., MIRANDA, A., OLIVEIRA, P., 2008, "Numerical and analytical modeling of unsteady viscoelastic flows: The start-up and pulsating test case problems", *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, v. 154, n. 2, pp. 153 – 169.

FARIAS, T. M., SECCHI, A. R., BUTLER, S., et al., 2014, "Utilização da técnica de birrefringência em reômetro multipasse para a diferenciação de grades de poliestireno cristal", *Polímeros*, v. 24, n. 5, pp. 596–603.

FARIAS, T. M., 2009, *Determinação de espectros de relaxação e distribuição de massa molar de polímeros lineares por reometria*. Dissertação de M.Sc., Rio Grande do Sul, Brasil.

FARIAS, T. M., 2014, *Estudo teórico-experimental do comportamento reológico de fluidos viscoelásticos*. Tese de D.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, Brasil.

FATTAL, R., KUPFERMAN, R., 2005a, "Time-dependent simulation of viscoelastic flows at high Weissenberg number using the log-conformation representation", *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, v. 126, n. 1, pp. 23 – 37.

FATTAL, R., KUPFERMAN, R., 2005b, "Time-dependent simulation of viscoelastic flows at high Weissenberg number using the log-conformation representation", *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, v. 126, n. 1, pp. 23–37.

FAVERO, J. L., SECCHI, A. R., CARDOZO, N. S., et al., 2010a, "Viscoelastic fluid analysis in internal and in free surface flows using the software OpenFOAM", *Computers and Chemical Engineering*, v. 34, n. 12, pp. 1984–1993.

FAVERO, J. L., SECCHI, A. R., CARDOZO, N. S., et al., 2010b, "Viscoelastic flow analysis using the software OpenFOAM and differential constitutive equations", *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, v. 165, n. 23-24, pp. 1625–1636.

FAVERO, J., SECCHI, A., CARDOZO, N., et al., 2012, "Advances on viscoelastic fluid flow simulation", *Single and Two-Phase Flows on Chemical and Biomedical Engineering*, (01), pp. 233–265.

FAVERO, J. L., 2009, *Simulação de escoamentos viscoelásticos: Desenvolvimento de uma metodologia de análise utilizando o software OpenFOAM e equações constitutivas diferenciais*. Dissertação de M.Sc., Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Rio Grande do Sul, Brasil.

FULLER, G. G., 1995, *Optical rheometry of complex fluids*. New York, Oxford University Press, Inc.

FULLER, G. G., LEAL, L. G., 1981, "Flow birefringence of concentrated polymer solutions in two-dimensional flows", *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition*, v. 19, n. 4, pp. 557–587.

GIESEKUS, H., 1982, "A simple constitutive equation for polymer fluids based on the concept of deformation-dependent tensorial mobility", *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, v. 11, n. 1, pp. 69 – 109.

GRAHAM, R. S., LIKHTMAN, A. E., MILNER, S. T., et al., 2003, "Microscopic theory of linear entangled polymer chains under rapid deformation including chain stretch and convective constraint release", *Journal of Rheology*, v. 47, pp. 1171–1200.

GUÉNETTE, R., FORTIN, M., 1995, "A new mixed finite element method for computing viscoelastic flows", *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, v. 60, n. 1, pp. 27 – 52.

HABLA, F., MARSCHALL, H., HINRICHSEN, O., et al., 2011, "Numerical simulation of viscoelastic two-phase flows using openFOAM®", *Chemical Engineering Science*, v. 66, n. 22, pp. 5487 – 5496.

HABLA, F., WOITALKA, A., NEUNER, S., et al., 2012, "Development of a methodology for numerical simulation of non-isothermal viscoelastic fluid flows with application to axisymmetric 4:1 contraction flows", *Chemical Engineering Journal*, v. 207-208, pp. 772 – 784. 22nd International Symposium on Chemical Reaction Engineering (ISCRE 22).

HABLA, F., TAN, M. W., HASSLBERGER, J., et al., 2014, "Numerical simulation of the viscoelastic flow in a three-dimensional lid-driven cavity using the log-conformation reformulation in OpenFOAM®", *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, v. 212, pp. 47–62.

HARLEN, O., JIMACK, P., TENCHEVT, R., et al., 2008, "Finite element modelling of two- and three-dimensional viscoelastic polymer flows", *Trends in Engineering Computational Technology*, (01), pp. 81–101.

HARRISON, P., J. P. JANSSEN, L., P. NAVEZ, V., et al., 2002, "Birefringence measurements on polymer melts in an axisymmetric flow cell", *Rheol Acta*, v. 41 (01), pp. 114–133.

HARTEN, A., 1983, "High resolution schemes for hyperbolic conservation laws", *Journal of Computational Physics*, v. 49, n. 3, pp. 357 – 393.

HASSELL, D. G., MACKLEY, M. R., 2008, "Localised flow-induced crystallisation of a polyethylene melt", *Rheologica Acta*, v. 47, n. 4 (May), pp. 435–446.

HASSELL, D. G., MACKLEY, M. R., 2009, "An experimental evaluation of the behaviour of mono and polydisperse polystyrenes in Cross-Slot flow", *Rheologica Acta*, v. 48, n. 5 (Jun), pp. 543–550.

HASSELL, D. G., AUHL, D., MCLEISH, T. C. B., et al., 2008, "The effect of viscoelasticity on stress fields within polyethylene melt flow for a cross-slot and contraction–expansion slit geometry", *Rheologica Acta*, v. 47, n. 7 (Sep), pp. 821–834.

HASSELL, D. G., LORD, T. D., SCELSI, L., et al., 2011, "The effect of boundary curvature on the stress response of linear and branched polyethylenes in a contraction–expansion flow", *Rheologica Acta*, v. 50, n. 7, pp. 675–689.

HASSELL, D., EMBERY, J., MCLEISH, T., et al., 2009, "An experimental evaluation of the formation of an instability in monodisperse and polydisperse polystyrenes", *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, v. 157 (03), pp. 1–14.

HEATH, M. T., 2018, *Scientific Computing: An Introductory Survey, Revised Second Edition*. SIAM - Society for Industrial and Applied Mathematics.

HOLMES, L., FAVERO, J., OSSWALD, T., 2012a, "Numerical simulation of three-dimensional viscoelastic planar contraction flow using the software OpenFOAM", *Computers and Chemical Engineering*, v. 37, pp. 64–73.

HOLMES, L., FAVERO, J., OSSWALD, T., 2012b, "Modeling viscoelastic secondary flows in three-dimensional noncircular ducts", *Polymer Engineering & Science*, v. 52 (08), pp. 1715–1723.

KALOGRIANITIS, S. G., VAN EGMOND, J. W., 1997, "Full tensor optical rheometry of polymer fluids", *Journal of Rheology*, v. 41, n. 2, pp. 343–364.

KAYE, A., 1962, *Non-Newtonian Flow in Incompressible Fluids, Note No. 134*. College of Aeronautics, Cranfield, UK.

KEUNINGS, R., 1986, "On the high Weissenberg number problem", *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, v. 20, pp. 209 – 226.

KING, R. C., APELIAN, M. R., ARMSTRONG, R. C., et al., 1988, "Numerically stable finite element techniques for viscoelastic calculations in smooth and singular geometries", *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, v. 29, pp. 147 – 216.

KOPPLMAYR, T., MAYRHOFER, E., 2015, "Numerical simulation of viscoelastic layer rearrangement in polymer melts using OpenFOAM", *AIP Conference Proceedings*, v. 1664, n. 2015.

KOTAKA, T., KOJIMA, A., OKAMOTO, M., 1997, "Elongational flow opto-rheometry for polymer melts", *Rheologica Acta*, v. 36, n. 6, pp. 646–656.

LARSON, R. G., 1988, *Constitutive Equations for Polymer Melts and Solutions*. Butterworth-Heinemann.

LEE, K., MACKLEY, M., 2000, "The Significance of Slip in Matching Polyethylene Processing Data With Numerical Simulation", *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, v. 94 (11), pp. 159–177.

LEE, K., MACKLEY, M., 2001, "The application of the multi-pass rheometer for precise rheo-optic characterisation of polyethylene melts", *Chemical Engineering Science*, v. 56, n. 19, pp. 5653 – 5661. Festschrift in honour of Dr. R.A. Mashelkar.

LEE, K., MACKLEY, M. R., MCLEISH, T. C. B., et al., 2001, "Experimental observation and numerical simulation of transient "stress fangs" within flowing molten polyethylene", *Journal of Rheology*, v. 45, n. 6, pp. 1261–1277.

LEMOS, E. M., 2011, *Implementação de um método de volumes finitos de ordem superior com tratamento multibloco aplicado à simulação de escoamento de fluidos viscoelásticos*. Tese de D.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, Brasil.

LEMOS, E. M., SECCHI, A. R., BISCAIA, E. C., 2012, "Development of a high-order finite volume method with multiblock partition techniques", *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, v. 29, n. 1, pp. 183–201.

LIKHTMAN, A. E., GRAHAM, R. S., 2003, "Simple constitutive equation for linear polymer melts derived from molecular theory: Rolie–Poly equation", *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, v. 114, n. 1, pp. 1 – 12.

LODGE, A. S., 1955, "Variation of Flow Birefringence with Stress", *Nature*, v. 176, pp. 838–839.

LORD, T. D., SCELSI, L., HASSELL, D. G., et al., 2010, "The matching of 3D Rolie-Poly viscoelastic numerical simulations with experimental polymer melt flow within a slit and a cross-slot geometry", *Journal of Rheology*, v. 54, n. 2, pp. 355–373.

MACKLEY, M. R., HASSELL, D. G., 2011, "The multipass rheometer a review", *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, v. 166, n. 9-10, pp. 421–456.

MACKLEY, M. R., MARSHALL, R. T. J., SMEULDERS, J. B. A. F., 1995, "The multipass rheometer", *Journal of Rheology*, v. 39, n. 6, pp. 1293–1309.

MACKLEY, M. R., MOGGRIDGE, G. D., SAQUET, O., 2000, "Direct experimental evidence for flow induced fibrous polymer crystallisation occurring at a solid/melt interface", *Journal of Materials Science*, v. 35, n. 20, pp. 5247–5253.

MACOSKO, C. W., LARSON, R. G., 1994, *Rheology: principles, measurements, and applications.*, v. 1. 1 ed. New York, Wiley-Vch.

MALISKA, C. R., 2004, *Transferência de calor e mecânica dos fluidos computacional*. 2 ed. Rio de Janeiro, Livros Técnicos e Científicos.

MARTINS, A. M., 2016, *Análise da qualidade das tensões obtidas na simulação de escoamentos de fluidos viscoelásticos usando formulação log-conformação.* Dissertação de M.Sc., Rio Grande do Sul, Brasil.

MATLAB, 2012, *version R2012b.* Natick, USA, The MathWorks Inc.

MCLEISH, T. C. B., LARSON, R. G., 1998, "Molecular constitutive equations for a class of branched polymers: The pom-pom polymer", *Journal of Rheology*, v. 42, n. 1, pp. 81–110.

MEYER, F., 1979, "Iterative image transformations for an automatic screening of cervical smears", *The Journal of Histochemistry and Cytochemistry*, pp. 128–135.

MOUKALLED, F., MANGANI, L., DARWISH, M., 2015, *The Finite Volume Method in Computational Fluid Dynamics: An Advanced Introduction with OpenFOAM and Matlab.* Springer Publishing Company, Incorporated.

MULLER, R., VERGNES, B., 1996, "Validity of the stress optical law and application of birefringence to polymer complex flows", *Rheology for Polymer Melt Processing*, v. 5, pp. 257 – 284.

MUNIZ, A. R., SECCHI, A. R., CARDOZO, N. S. M., 2008, "High-order finite volume method for solving viscoelastic fluid lows", *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, v. 25 (03), pp. 153 – 166.

MUSTAPHA, S. M. F. D. S., PHILLIPS, T. N., 2000, "A dynamic nonlinear regression method for the determination of the discrete relaxation spectrum", *Journal of Physics D: Applied Physics*, v. 33, n. 10, pp. 1219–1229.

NASCIMENTO, S., NACCACHE, M., ROCHINHA, F., 2010, "Identification of Non-Newtonian Rheological Parameter through an Inverse Formulation", *Journal of the Brazilian Society of Mechanical Sciences and Engineering*, v. 32 (06), pp. 187–194.

OLDROYD, J. G., WILSON, A. H., 1950, "On the formulation of rheological equations of state", *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences*, v. 200, n. 1063, pp. 523–541.

PERERA, M., WALTERS, K., 1977, "Long-range memory effects in flows involving abrupt changes in geometry: Part I: flows associated with I-shaped and

T-shaped geometries", *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, v. 2, n. 1, pp. 49 – 81.

PERLINGEIRO, C. A. G., 2005, *Engenharia de Processos*. 2 ed. Rio de Janeiro, Brasil, Editora Blücher.

PHAN-THIEN, N., TANNER, R. I., 1977, "A new constitutive equation derived from network theory", *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, v. 2, n. 4, pp. 353 – 365.

PIMENTA, F., ALVES, M., 2017, "Stabilization of an open-source finite-volume solver for viscoelastic fluid flows", *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, v. 239, pp. 85 – 104.

PINTO, J. C., SCHWAAB, M., 2007, *Análise de Dados Experimentais I: Fundamentos de Estatística e Estimação de Parâmetros*. 1 ed. Rio de Janeiro, RJ, e-papers.

QUINZANI, L. M., ARMSTRONG, R. C., BROWN, R. A., 1994, "Birefringence and laser-Doppler velocimetry (LDV) studies of viscoelastic flow through a planar contraction", *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, v. 52, n. 1, pp. 1–36.

RAJAGOPALAN, D., ARMSTRONG, R. C., BROWN, R. A., 1990, "Finite element methdos for calculation of steady, viscoelastic flow using constitutive equations with a Newtonian viscosity", *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, v. 36, pp. 159 – 192.

REYNOLDS, C., THOMPSON, R., MCLEISH, T., 2018, "Pressure and shear rate dependence of the viscosity and stress relaxation of polymer melts", *Journal of Rheology*, v. 62, n. 2, pp. 631–642.

RIANDE, E., SAIZ, E., 1992, *Dipole moments and birefringence of polymers*. 1 ed. New Jersey, Prentice-Hall.

ROBERTSON, B., THOMPSON, R. L., MCLEISH, T. C. B., et al., 2017, "Theoretical prediction and experimental measurement of isothermal extrudate swell of monodisperse and bidisperse polystyrenes", *Journal of Rheology*, v. 61, n. 5, pp. 931–945.

SCELSI, L., 2009, *Experimental observation and numerical prediction of flow-induced crystallisation for polymer melts within complex flow geometries*. Degree of doctor of philosophy, University of Cambridge, Department of

Chemical Engineering and Biotechnology, Wolfson College, Cambridge, UK.

SCELSI, L., MACKLEY, M. R., KLEIN, H., et al., 2009, "Experimental observations and matching viscoelastic specific work predictions of flow-induced crystallization for molten polyethylene within two flow geometries", *Journal of Rheology*, v. 53, n. 4, pp. 859–876.

SCHÄFER, M., 2006, *Computational Engineering - Introduction to Numerical Methods*. 1 ed. Berlim, Alemanha, Springer-Verlag.

SCHOONEN, F. J., SWARTJES, H. F., PETERS, W. G., et al., 1998, "A 3D numerical/experimental study on a stagnation flow of a polyisobutylene solution", *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, v. 79 (11), pp. 529–561.

SECCHI, A. R., 1997, *Notas de aula de Estimação de parâmetros*. UFRGS, Rio Grande do Sul, Brasil.

SECCHI, A. R., 2007, *DASSLC: User's Manual Version 3.2*. UFRGS, Porto Alegre, Brasil.

SECCHI, A. R., 2015, *Notas de aula de Otimização de Processos*. COPPE, Rio de Janeiro, Brasil.

SILVA, L. F. D., 2009, *Instabilidade interfacial em co-extrusão de poliestireno e viscosidade elongacional : estudo experimental e computacional*. Dissertação de M.Sc., Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Rio Grande do Sul, Brasil.

SILVA, L. F. L. R., 2008, *Desenvolvimento de metodologias para simulação de escoamentos polidispersos usando código livre*. Tese de D.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, Brasil.

SOILLE, P., 2003, *Morphological Image Analysis: Principles and Applications*. 2 ed. Secaucus, NJ, USA, Springer-Verlag New York, Inc.

SOULAGES, J., SCHWEIZER, T., VENERUS, D., et al., 2008b, "Lubricated cross-slot flow of a low density polyethylene melt", *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, v. 154, n. 1, pp. 52–64.

SOULAGES, J. M., 2007, *Flow birefringence and velocity measurements for polymer melts in a cross-slot flow channel*. Tese de D.Sc., ETH, Zurich, Switzerland.

STASIAK, J., MACKLEY, M., SQUIRES, A., et al., 2010, "Dynamics of shear-induced orientation transitions in block copolymers", *Soft Matter*, v. 6, pp. 1941–1947.

SUN, J., PHAN-THIEN, N., TANNER, R. I., 1996, "An adaptive viscoelastic stress splitting scheme and its applications: AVSS/SI and AVSS/SUPG", *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, v. 65, n. 1, pp. 75 – 91.

TAYLOR, G. I., 1934, "The formation of emulsions in definable fields of flow", *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character*, v. 146, n. 858, pp. 501–523.

THOMAZ, L. A., DA SILVA, A. F., DA SILVA, E. A. B., et al., 2016, "A morphological approach to the automatic detection of dark fringes applied to birefringence images". In: *2016 IEEE International Conference on Image Processing (ICIP)*, pp. 739–743, Phoenix, USA, September.

VERBEETEN, W., PETERS, G., BAAIJENS, F., 2001a, "Differential constitutive equations for polymer melts: the eXtended Pom–Pom model", *Journal of Rheology - J RHEOL*, v. 45, n. 4 (07), pp. 823–843.

VERBEETEN, W., PETERS, G., BAAIJENS, F., 2001b, "Differential constitutive equations for polymer melts: the eXtended Pom–Pom model", *Journal of Rheology - J RHEOL*, v. 45, n. 6 (07), pp. 1489–1489.

VERBEETEN, W. M., PETERS, G. W., BAAIJENS, F. P., 2002, "Viscoelastic analysis of complex polymer melt flows using the eXtended Pom–Pom model", *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, v. 108, n. 1, pp. 301 – 326.

VERSTEEG, H., MALALASEKERA, W., 2007, *An Introduction to Computational Fluid Dynamics: The Finite Volume Method (2nd Edition)*. Pearson.

VIRIYAYUTHAKORN, M., CASWELL, B., 1980, "Finite element simulation of viscoelastic flow", *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, v. 6, n. 3, pp. 245 – 267.

WAGNER, M. H., 1976, "Analysis of time-dependent non-linear stress-growth data for shear and elongational flow of a low-density branched polyethylene melt", *Rheologica Acta*, v. 15, n. 2, pp. 136–142.

WAGNER, M. H., ROLÓN-GARRIDO, V. H., NIELSEN, J. K., et al., 2008, "A constitutive analysis of transient and steady-state elongational viscosities

of bidisperse polystyrene blends", *Journal of Rheology*, v. 52, n. 1, pp. 67–86.

WELLER, H. G., TABOR, G., JASAK, H., et al., 1998, "A tensorial approach to computational continuum mechanics using object-oriented techniques", *Computers in Physics*, v. 12, n. 6, pp. 620–631.

WESSELING, P., 2004, *An Introduction to Multigrid Methods*. R.T. Edwards, Inc.

XUE, S., PHAN-THIEN, N., TANNER, R., 1995, "Numerical study of secondary flows of viscoelastic fluid in straight pipes by an implicit finite volume method", *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, v. 59, n. 2, pp. 191 – 213.

XUE, S., TANNER, R., PHAN-THIEN, N., 2004, "Numerical modelling of transient viscoelastic flows", *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, v. 123, n. 1, pp. 33 – 58.

XUE, S., TANNER, R., PHAN-THIEN, N., 1999, "Three-dimensional numerical simulations of viscoelastic flows – predictability and accuracy", *Computer Methods in Applied Mechanics and Engineering*, v. 180 (12), pp. 305–331.

Apêndice A

Fundamentação teórica

A.1 Comportamento reológico dos materiais

Reologia é a ciência que estuda o escoamento e a deformação da matéria por meio da análise das respostas de um material à aplicação de uma tensão ou deformação (BRETAS e D'ÁVILA, 2010). A descrição fenomenológica das propriedades reológicas de um material tem por base a definição de dois tipos ideais de materiais: sólido Hookeano e o fluido Newtoniano.

Os sólidos Hookeanos sofrem deformações finitas sob ação de uma tensão, retornando a sua forma original com a remoção dessa, apresentando comportamento puramente elástico. A relação entre tensão e deformação é linear, sendo dada pela *Lei de Hooke*, válida para deformações infinitesimais.

$$\tau_{yx} = G\gamma_{yx} \tag{A.1}$$

em que τ_{yx} é a tensão (força por unidade de área), γ_{yx} é a deformação, G é a constante de proporcionalidade, chamada de módulo elástico ou módulo de *Young*. O primeiro subíndice corresponde à direção normal a área de aplicação da tensão e o segundo subíndice indica a direção da tensão aplicada.

Os fluidos Newtonianos são puramente viscosos e se deformam continuamente sob a ação de uma tensão, mantendo a sua forma final atingida, quando essa tensão é removida. A relação entre tensão e taxa de cisalhamento é linear, sendo dada pela *Lei de Newton* da viscosidade.

$$\tau_{yx} = \mu\dot{\gamma}_{yx} \tag{A.2}$$

sendo que τ_{yx} é a tensão de cisalhamento, $\dot{\gamma}_{yx}$ é a taxa de cisalhamento, μ é a constante de proporcionalidade que representa a resistência do fluido ao escoamento, chamada viscosidade Newtoniana. Os subíndices, já descritos acima, representam

as direções características do escoamento (BIRD *et al.*, 1987).

Para materiais com microestrutura complexa, o comportamento mecânico é qualitativamente diferente e não obedece à *Lei de Newton* da viscosidade, conhecidos como fluidos não Newtonianos. Enquadram-se nessa classificação, materiais que apresentam tensão limite de escoamento, viscosidade dependente da taxa e do tempo de deformação e aqueles que apresentam viscoelasticidade, como os fluidos poliméricos, materiais que combinam efeitos elásticos e viscosos na resposta mecânica (DE SOUZA MENDES, 2014).

A viscoelasticidade é responsável por conferir características especiais a esses fluidos, como o efeito do inchamento do extrudado (*die swell*), no qual a seção transversal do escoamento aumenta em tamanho após a saída da matriz, devido à elasticidade do fluido. Outro efeito decorrente da viscoelasticidade é o aparecimento de diferenças de tensões normais, que derivam do estiramento e alongamento das cadeias poliméricas ao longo das linhas de correntes durante um escoamento por cisalhamento puro e que são responsáveis pelo efeito de *Weissenberg*[1] e pelo aparecimento de vórtices na entrada de um capilar (BIRD *et al.*, 1987; BRETAS e D'ÁVILA, 2010; FARIAS, 2014; FAVERO, 2009; MACOSKO e LARSON, 1994).

Para os fluidos não Newtonianos cada cinemática fornece informações diferentes sobre o comportamento mecânico do material e define um conjunto de funções materiais, cujos os argumentos são grandezas físicas inerente à cinemática correspondente, como taxa de cisalhamento, frequência e tempo de cisalhamento (BIRD *et al.*, 1987). Essas funções materiais podem ser usadas para determinar constantes das equações constitutivas, que são necessárias para descrever a dinâmica do escoamento do material.

A.1.1 Funções materiais em regime permanente

Segundo (BIRD *et al.*, 1987), os dois tipos de escoamentos homogêneo[2] padrão usados para caracterizar os fluidos poliméricos e definir as funções materiais são: escoamento simples por cisalhamento (*shear flow*) e escoamento livre de cisalhamento (*shearfree flow*). Dessa forma, obtém-se funções materiais que podem ser dependentes do tempo (em escoamento transiente) ou não (em escoamento

[1] Quando um bastão gira dentro de um fluido Newtoniano, observa-se que o nível de fluido na região adjacente ao bastão diminui, formando um vórtice para baixo, devido à força centrífuga. No caso de fluidos viscoelásticos, quando o bastão gira, há um deslocamento de material para o centro do recipiente e, consequentemente, o fluido sobe pelo bastão, formando um vórtice para cima. Esse fenômeno é chamado de efeito de Weissenberg e ocorre principalmente por causa do surgimento de diferenças de tensões normais, que forçam o fluido para dentro em oposição às forças centrífuga e gravitacional (BRETAS e D'ÁVILA, 2010).

[2] Deformações são uniformes e o gradiente de velocidade é independente da posição (BIRD *et al.*, 1987)

estacionário). Esses tipos de escoamento padrão podem ser encontrados em diferentes operações de processamento de polímeros, como moldagem por injeção e extrusão e também em diferentes reômetros (FARIAS, 2014).

O escoamento por cisalhamento geral é aquele em que as superfícies de cisalhamento se movem isometricamente, ou seja, a distância entre duas partículas vizinhas na superfície é constante e o escoamento é isocórico, o volume das partículas (pedaços infinitesimais de fluido) permanece constante ao longo do escoamento. Além disso, a linha de cisalhamento, curva traçada sobre um plano de cisalhamento que é tangente à direção do movimento relativo em cada partícula, em geral, não é uma linha material, ou seja, as partículas sobre ela mudam a cada instante de tempo. Ao considerar o escoamento simples por cisalhamento em estado estacionário, unidirecional em coordenadas cartesianas, todas as linhas de cisalhamento são coincidentes com as trajetórias das partículas, isto é, são linhas materiais; as superfícies de cisalhamento são planos, ou seja, os eixos de cisalhamentos $\hat{e}_1$, $\hat{e}_2$, $\hat{e}_3$ para todas as partículas coincidem com os eixos cartesianos e_1, e_2, e_3 e o escoamento é homogêneo, isto é, a taxa de cisalhamento $\dot{\gamma}_{yx}$ é espacialmente uniforme, e portanto é a mesma para todas as partículas (BIRD *et al.*, 1987; DE SOUZA MENDES, 2014). Esse escoamento é ilustrado na Figura A.1 a seguir.

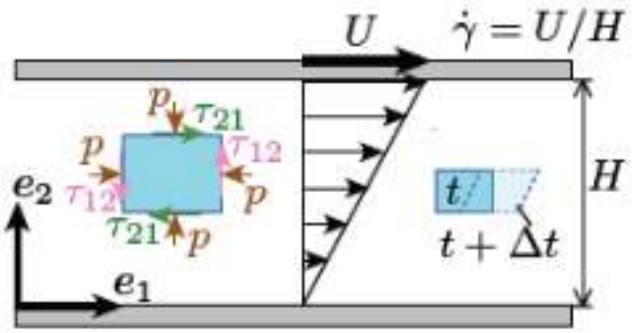


Figura A.1: Ilustração para escoamento simples por cisalhamento em estado estacionário, unidirecional e em coordenadas cartesianas. Fonte: adaptada de (DE SOUZA MENDES, 2014)

.

Para esse escoamento, tem-se o seguinte campo de velocidades:

$$\mathbf{U} = \dot{\gamma} y \hat{\mathbf{e}}_\mathbf{1} \tag{A.3}$$

O gradiente de velocidade $\nabla\mathbf{U}$ e o tensor taxa de cisalhamento $\dot{\gamma}$ são obtidos por:

$$\nabla \mathbf{U} = \dot{\gamma} \hat{\mathbf{e}}_\mathbf{2} \hat{\mathbf{e}}_\mathbf{1}^\mathbf{T} = \dot{\gamma} \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \tag{A.4}$$

$$\dot{\boldsymbol{\gamma}} = \left(\nabla \mathbf{U} + [\nabla \mathbf{U}]^T \right) = \dot{\gamma} (\hat{\mathbf{e}}_\mathbf{2} \hat{\mathbf{e}}_\mathbf{1}^\mathbf{T} + \hat{\mathbf{e}}_\mathbf{1} \hat{\mathbf{e}}_\mathbf{2}^\mathbf{T}) = \dot{\gamma} \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \tag{A.5}$$

Para fluidos não Newtonianos, a forma geral que o tensor tensão total $\mathbf{T}$ assume, no caso de escoamento simples por cisalhamento, é mostrada a seguir:

$$\mathbf{T} = -p\mathbf{I} + \boldsymbol{\tau} = \begin{pmatrix} -p + \tau_{xx} & \tau_{yx} & 0 \\ \tau_{xy} & -p + \tau_{yy} & 0 \\ 0 & 0 & -p + \tau_{zz} \end{pmatrix} \tag{A.6}$$

sendo p a pressão, $\mathbf{I}$ o tensor unitário e $\boldsymbol{\tau}$ é o tensor das tensões que apresenta, além das tensões de cisalhamento, as tensões normais. Dessa forma, as grandezas mensuráveis são:

$$\tau_{yx} \tag{A.7}$$

$$N_1 = \tau_{xx} - \tau_{yy} \tag{A.8}$$

$$N_2 = \tau_{yy} - \tau_{zz} \tag{A.9}$$

em que τ_{yx} é a tensão de cisalhamento e N_1 e N_2 são chamados de primeira e segunda diferenças de tensões normais, respectivamente. Segundo BRETAS e D'ÁVILA (2010), a medida dessas diferenças de tensões normais proporciona uma medida da elasticidade do fundido, sendo responsáveis pelos efeitos complexos, já citados anteriormente, que aparecem nos fluidos poliméricos, como efeito de *Weissenberg* e inchamento do extrudado. Observa-se também que as diferenças de tensões normais em escoamento simples por cisalhamento são proporcionais ao quadrado da taxa de cisalhamento, sendo possível definir ψ_1 e ψ_2, primeiro e segundo coeficientes de tensões normais, respectivamente:

$$\psi_1 (\dot{\gamma}) = N_1 / \dot{\gamma}_{yx}^2 \tag{A.10}$$

$$\psi_2\left(\dot{\gamma}\right) = N_2/\dot{\gamma}_{yx}^2 \tag{A.11}$$

Outra propriedade reológica importante no processamento de polímeros fundidos é a viscosidade, já que as vazões, quedas de pressão e aumentos da temperatura, que são parâmetros monitorados nessas operações, dependem dessa propriedade (BRETAS e D'ÁVILA, 2010). Segundo BIRD *et al.* (1987), a tensão de cisalhamento em escoamento simples por cisalhamento em estado estacionário é função apenas da taxa de cisalhamento $\dot{\gamma}_{yx}$, sendo possível definir a função viscosidade de forma análoga à viscosidade Newtoniana:

$$\eta\left(\dot{\gamma}\right) = \tau_{yx}/\dot{\gamma}_{yx} \tag{A.12}$$

sendo $\eta\left(\dot{\gamma}\right)$ a função viscosidade dependente da taxa de cisalhamento. Das três funções materiais apresentadas, $\eta\left(\dot{\gamma}\right)$, ψ_1 e ψ_2, a viscosidade é a mais conhecida pela facilidade de ser determinada experimentalmente. Na maioria dos polímeros fundidos, a curva de viscosidade *versus* taxa de cisalhamento apresenta duas regiões. Em baixas taxas de cisalhamento, a tensão de cisalhamento é proporcional à taxa de cisalhamento e a viscosidade nessa região, conhecida como patamar Newtoniano, é constante, sendo chamada de viscosidade a taxa de cisalhamento nula η_0. Sob altas taxas de cisalhamento, a viscosidade diminui com a taxa de cisalhamento (*shear thinning*), para a maioria dos fluidos poliméricos (BIRD *et al.*, 1987; BRETAS e D'ÁVILA, 2010), como pode ser observado nas curvas para viscosidade em função da taxa de cisalhamento obtidas para o polietileno de baixa densidade fundido, mostradas na Figura A.2.

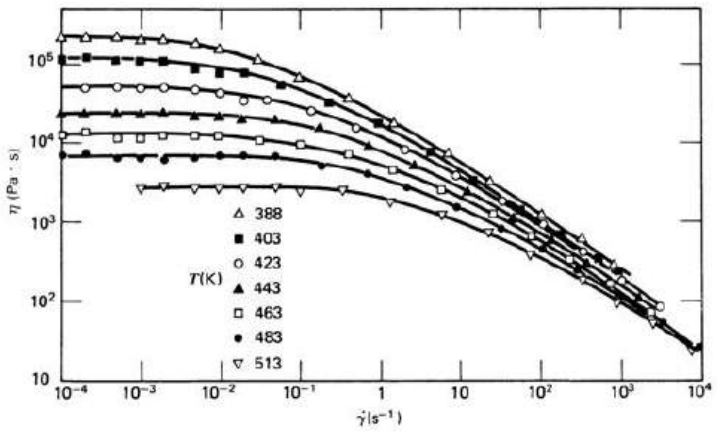


Figura A.2: Curvas de viscosidade *versus* taxa de cisalhamento obtidas em diferentes temperaturas para polietileno de baixa densidade fundido. Fonte: (BIRD *et al.*, 1987)

Para descrever a dependência da viscosidade com a taxa de cisalhamento de forma empírica, existem diversas propostas de modelos para representar a curva de escoamento, como *Lei das Potências (Power Law), Carreau-Yasuda, Cross, Ellis, Bingham, Eyring, Herschel-Bulkley, Mendes*, encontrados em (BIRD *et al.*, 1987; BRETAS e D'ÁVILA, 2010; DE SOUZA MENDES, 2009; MACOSKO e LARSON, 1994).

O escoamento livre de cisalhamento ou escoamento puramente elongacional, segundo BIRD *et al.* (1987), é definido como o escoamento em que é possível selecionar para cada partícula uma base de vetores ortogonais $\hat{e}_1$, $\hat{e}_2$, $\hat{e}_3$, fixos à partícula tais que, com relação a esta base, a taxa de cisalhamento tem uma matriz diagonal:

$$\dot{\boldsymbol{\gamma}} = \hat{\dot{\gamma}}_{11}\hat{\mathbf{e}}_\mathbf{1}\hat{\mathbf{e}}_\mathbf{1}^\mathbf{T} + \hat{\dot{\gamma}}_{22}\hat{\mathbf{e}}_\mathbf{2}\hat{\mathbf{e}}_\mathbf{2}^\mathbf{T} + \hat{\dot{\gamma}}_{33}\hat{\mathbf{e}}_\mathbf{3}\hat{\mathbf{e}}_\mathbf{3}^\mathbf{T} = \begin{pmatrix} \hat{\dot{\gamma}}_{11} & 0 & 0 \\ 0 & \hat{\dot{\gamma}}_{22} & 0 \\ 0 & 0 & \hat{\dot{\gamma}}_{33} \end{pmatrix} \tag{A.13}$$

Além disso, o escoamento é isocórico, o que implica que:

$$\hat{\dot{\gamma}}_{11} + \hat{\dot{\gamma}}_{22} + \hat{\dot{\gamma}}_{33} = 0 \tag{A.14}$$

Se $\hat{\dot{\gamma}}_{11}$, $\hat{\dot{\gamma}}_{22}$, $\hat{\dot{\gamma}}_{33}$ são independentes da posição, então o escoamento livre de cisalhamento é homogêneo e se $\hat{\dot{\gamma}}_{11}/\hat{\dot{\gamma}}_{22}$ e $\hat{\dot{\gamma}}_{22}/\hat{\dot{\gamma}}_{33}$, são independentes do tempo, então o escoamento livre de cisalhamento é um escoamento simples livre de cisalhamento. Para esse escoamento em estado estacionário, tem-se o seguinte campo de velocidade:

$$\mathbf{U} = \dot{\varepsilon}\left\{z\hat{\mathbf{e}}_\mathbf{3} - \frac{1}{2}\left[(1+b)\,x\hat{\mathbf{e}}_\mathbf{1} + (1-b)\,y\hat{\mathbf{e}}_\mathbf{2}\right]\right\} \tag{A.15}$$

sendo que as deformações elongacionais podem ser de três tipos, dependendo da escolha do parâmetro b e da taxa de elongação $\dot{\varepsilon}$ (BIRD *et al.*, 1987; MACOSKO e LARSON, 1994): escoamento elongacional uniaxial (b=0 e $\varepsilon > 0$), apresenta uma deformação e uma tensão resultante na direção do eixo de simetria; elongacional biaxial (b=0 e $\dot{\varepsilon} < 0$), apresenta a deformação na direção radial ao escoamento, devido a uma compressão na direção do eixo de simetria e elongacional planar (b=1 e $\dot{\varepsilon}$ qualquer) é aquele em que a velocidade em uma das direções cartesianas é zero. O gradiente de velocidade $\nabla\mathbf{U}$ e o tensor taxa de cisalhamento $\dot{\gamma}$ são definidos como:

$$\nabla\mathbf{U} = \dot{\varepsilon}\left\{\hat{\mathbf{e}}_\mathbf{3}\hat{\mathbf{e}}_\mathbf{3}^\mathbf{T} - \frac{1}{2}\left[(1+b)\,\hat{\mathbf{e}}_\mathbf{1}\hat{\mathbf{e}}_\mathbf{1}^\mathbf{T} + (1-b)\,\hat{\mathbf{e}}_\mathbf{2}\hat{\mathbf{e}}_\mathbf{2}^\mathbf{T}\right]\right\} \tag{A.16}$$

$$\nabla \mathbf{U} = \dot{\varepsilon} \begin{pmatrix} -\frac{1}{2}(1+b) & 0 & 0 \\ 0 & -\frac{1}{2}(1-b) & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \tag{A.17}$$

$$\dot{\boldsymbol{\gamma}} = \left(\nabla \mathbf{U} + [\nabla \mathbf{U}]^T\right) = \dot{\varepsilon} \begin{pmatrix} -(1+b) & 0 & 0 \\ 0 & -(1-b) & 0 \\ 0 & 0 & 2 \end{pmatrix} \tag{A.18}$$

A forma geral que o tensor tensão total $\mathbf{T}$ assume é mostrada a seguir:

$$\mathbf{T} = -p\mathbf{I} + \boldsymbol{\tau} = \begin{pmatrix} -p + \tau_{xx} & 0 & 0 \\ 0 & -p + \tau_{yy} & 0 \\ 0 & 0 & -p + \tau_{zz} \end{pmatrix} \tag{A.19}$$

As funções materiais $\bar{\eta}_1$ e $\bar{\eta}_2$ são definidas para descrever as duas diferenças de tensões normais (BIRD *et al.*, 1987):

$$\bar{\eta}_1(\dot{\varepsilon}, b) = (\tau_{zz} - \tau_{xx})/\dot{\varepsilon} \tag{A.20}$$

$$\bar{\eta}_1(\dot{\varepsilon}, b) = (\tau_{yy} - \tau_{xx})/\dot{\varepsilon} \tag{A.21}$$

Quando b=0, $\bar{\eta}_2$=0 e $\bar{\eta}_1$ =$\bar{\eta}$ chamada de viscosidade elongacional uniaxial ou viscosidade extensional e permite conhecer a resistência ao escoamento dos polímeros em campos deformacionais de elongação, encontrado em processos de fiação de fibras poliméricas, sopro de parison para garrafas, termoformagem, espumagem e na calandragem após extrusão por matriz plana (BRETAS e D'ÁVILA, 2010; SILVA, 2009).

Para fluidos Newtonianos, a viscosidade elongacional assume um valor constante, igual a três vezes a viscosidade de cisalhamento à taxa de cisalhamento nula, conhecido como viscosidade elongacional à taxa de elongação nula. Porém, para polímeros fundidos, esse limite é respeitado apenas quando a taxa de elongação tende ao valor nulo. Em geral, com o aumento da taxa de elongação, essa viscosidade aumenta até um valor máximo e depois diminui, conforme mostrado na Figura A.3 para poliestireno fundido (BIRD *et al.*, 1987; BRETAS e D'ÁVILA, 2010).

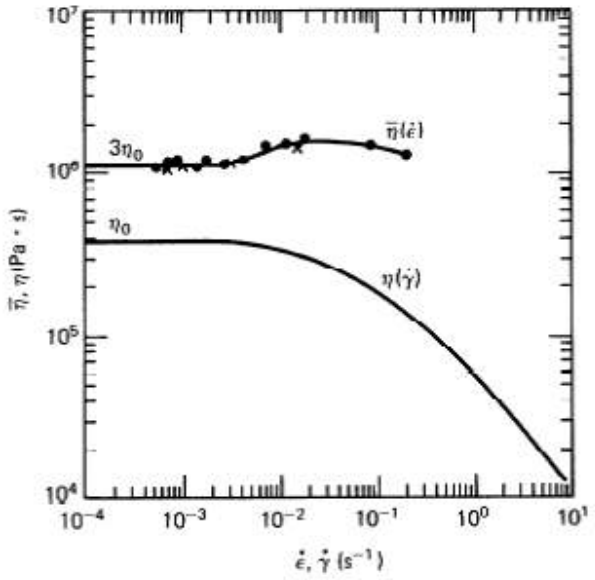


Figura A.3: Viscosidade elongacional $\bar{\eta}$ em função da taxa de elongação e viscosidade η em função da taxa de cisalhamento, respectivamente, para poliestireno fundido. Fonte: (BIRD *et al.*, 1987)

Dessa forma, como a viscosidade elongacional dos polímeros fundidos dificilmente pode ser correlacionada com a viscosidade de cisalhamento, ela precisa ser medida independentemente. A taxa de elongação em regime permanente é muito difícil de medir e por isso, existem poucos dados na literatura desta propriedade reológica para polímeros (FARIAS, 2014). De acordo com SILVA (2009), a dificuldade em se obter medidas de viscosidade elongacional está no fato de que para se obter uma deformação livre de cisalhamento deve-se evitar o contato com superfícies sólidas adjacentes, o que representa um problema, tendo em vista que o polímero fundido é deformado pela gravidade, principalmente na etapa de elevação da temperatura da amostra até a temperatura do ensaio.

A.1.2 Viscoleasticidade Linear

Além das funções materiais obtidas em estado estacionário, outras propriedades reológicas importantes são obtidas em regime oscilatório ou dinâmico de cisalhamento de pequena amplitude (*SAOS – Small-Amplitude Oscillatory Shear*), em que a deformação ou tensão aplicada varia com a frequência ω. Esse tipo de ensaio é realizado em reômetros rotacionais (BIRD *et al.*, 1987; BRETAS e D'ÁVILA, 2010; MACOSKO e LARSON, 1994) e a amplitude da tensão ou deformação deve ser pequena o suficiente para assegurar que as medidas das propriedades reológicas sejam feitas na região de viscoelasticidade linear, garantindo que a microestrutura do material não seja perturbada, sendo possível relacionar

as propriedades medidas com as características estruturais do material. Assim, o material é submetido a uma deformação oscilatória, dada por:

$$\gamma_{yx} = \gamma_0 sin\left(\omega t\right) \tag{A.22}$$

Derivando a Equação A.22, obtém-se a taxa de cisalhamento:

$$\dot{\gamma}_{yx} = \dot{\gamma}_0 cos\left(\omega t\right) \tag{A.23}$$

sendo γ_0 a amplitude da deformação aplicada, ω a frequência e $\dot{\gamma}_0 = \dot{\gamma}_0\omega$ é a amplitude da taxa de cisalhamento. É importante que $\gamma_0 \leqslant 1$ e $\dot{\gamma}_0 \leqslant 1$ para garantir o regime viscoelástico linear.

No caso de materiais ideais: sólido Hookeano e fluido Newtoniano, as respostas obtidas são mostradas nas Equações A.24 e A.25, respectivamente.

$$\tau_{yx}\left(t\right) = G\gamma_{yx} = G\gamma_0 sin\left(\omega t\right) = \tau_0 sin\left(\omega t\right) \tag{A.24}$$

$$\tau_{yx}\left(t\right) = \mu\dot{\gamma}_{yx} = \mu\dot{\gamma}_0 cos\left(\omega t\right) = \tau_0 cos\left(\omega t\right) \tag{A.25}$$

sendo τ_0 a amplitude da tensão.

Para o caso dos fluidos viscoelásticos, que combinam respostas elásticas e viscosas, as tensões irão oscilar com a mesma frequência ω, mas não estarão em fase com a deformação e taxa de cisalhamento, conforme mostrado nas equações a seguir:

$$\tau_{yx}\left(t\right) = A\left(\omega\right)\gamma_0 sin\left(\omega t + \delta\right) = \tau_0\left(\omega\right) sin\left(\omega t + \delta\right) \tag{A.26}$$

ou

$$\tau_{yx}\left(t\right) = B\left(\omega\right)\dot{\gamma}_0 cos\left(\omega t - \phi\right) = \tau_0\left(\omega\right) cos\left(\omega t - \phi\right) \tag{A.27}$$

em que δ é o ângulo de defasagem entre a tensão e a deformação e $\phi = \frac{\Pi}{2} - \delta$ é o ângulo de defasagem entre a tensão e a taxa de cisalhamento, que caracterizam a resposta proveniente dos efeitos elásticos e viscosos.

As Equações A.26 e A.27 podem ser escritas da seguinte forma:

$$\tau_{yx}\left(t\right) = \tau_0\left(\omega\right)\left(sin\left(\omega t\right) cos\left(\delta\right) + sin\left(\delta\right) cos\left(\omega t\right)\right) \tag{A.28}$$

$$\tau_{yx}\left(t\right) = \tau_0\left(\omega\right)\left(cos\left(\omega t\right) cos\left(\phi\right) + sin\left(\omega t\right) sin\left(\phi\right)\right) \tag{A.29}$$

Dividindo a Equação A.28 por γ_0, tem-se:

$$\frac{\tau_{yx}\left(t\right)}{\gamma_0} = \left(\frac{\tau_0\left(\omega\right) cos\left(\delta\right)}{\gamma_0}\right) sin\left(\omega t\right) + \left(\frac{\tau_0\left(\omega\right) sin\left(\delta\right)}{\gamma_0}\right) cos\left(\omega t\right) \tag{A.30}$$

As seguintes funções materiais são definidas:

$$G'(\omega) = \left(\frac{\tau_0(\omega)\, cos(\delta)}{\gamma_0}\right) \tag{A.31}$$

$$G''(\omega) = \left(\frac{\tau_0(\omega)\, sin(\delta)}{\gamma_0}\right) \tag{A.32}$$

sendo $G'(\omega)$ o módulo de armazenamento e representa a componente em fase com a deformação, associado à contribuição elástica ou ao armazenamento de energia e $G''(\omega)$ é o módulo de perda ou dissipação e representa a componente fora de fase com a deformação, associado ao efeito viscoso ou à dissipação de energia. A razão entre $G'(\omega)$ e $G''(\omega)$ é chamada tangente de perda ou dissipação:

$$tan\delta = \frac{G''}{G'} \tag{A.33}$$

Define-se ainda o módulo complexo:

$$G^* = G' + iG'' \tag{A.34}$$

Dividindo a Equação A.29 por $\dot{\gamma}_0$, tem-se:

$$\frac{\tau_{yx}(t)}{\dot{\gamma}_0} = \left(\frac{\tau_0(\omega)\, cos(\phi)}{\dot{\gamma}_0}\right) cos(\omega t) + \left(\frac{\tau_0(\omega)\, sin(\phi)}{\dot{\gamma}_0}\right) sin(\omega t) \tag{A.35}$$

As seguintes funções materiais são definidas:

$$\eta'(\omega) = \left(\frac{\tau_0(\omega)\, cos(\phi)}{\dot{\gamma}_0}\right) = \frac{G''(\omega)}{\omega} \tag{A.36}$$

$$\eta''(\omega) = \left(\frac{\tau_0(\omega)\, sin(\phi)}{\dot{\gamma}_0}\right) = \frac{G'(\omega)}{\omega} \tag{A.37}$$

em que $\eta'(\omega)$ é a viscosidade dinâmica e está relacionada à contribuição viscosa ou à dissipação de energia e $\eta''(\omega)$ é chamada viscosidade imaginária e está relacionada à contribuição elástica ou ao armazenamento de energia. Define-se ainda a viscosidade complexa:

$$\eta^* = \eta' - i\eta'' \tag{A.38}$$

As propriedades G', G'', η' e η'' são chamadas de propriedades viscoelásticas lineares e, como são obtidas em regime oscilatório de pequena amplitude, são sensíveis a pequenas alterações na massa molar, na distribuição de massa molar

e nas ramificações em polímeros. (BRETAS e D'ÁVILA, 2010).

Caso haja interesse do leitor, maiores informações sobre reômetros convencionais podem ser encontradas em (BIRD *et al.*, 1987; BRETAS e D'ÁVILA, 2010; CANEVAROLO, 2004; MACOSKO e LARSON, 1994; SILVA, 2009).

A.1.3 Modelo Viscoelástico Linear Geral e Espectro de Relaxação

Os modelos viscoelásticos lineares são modelos mais simples, aplicáveis apenas nas situações em que as deformações são pequenas, o que limita seu uso em modelagem de operações de processamento de polímeros. No entanto, o regime de viscoelasticidade linear é importante por ser possível correlacionar propriedades viscoelásticas lineares com a estrutura molecular do material (BRETAS e D'ÁVILA, 2010).

Esses modelos podem ser representados por uma expressão geral conhecida como modelo viscoelástico linear geral (BIRD *et al.*, 1987; MACOSKO e LARSON, 1994):

$$\boldsymbol{\tau}(t) = \int_{-\infty}^{t} G(t-t')\dot{\boldsymbol{\gamma}}(t')dt' \tag{A.39}$$

sendo $\boldsymbol{\tau}(t)$ a tensão, t o tempo presente e t' o tempo passado. $G(t-t')$ é o módulo de relaxação, uma função monotônica decrescente que representa o decaimento da tensão que ocorre quando um material viscoelástico é submetido a um degrau de deformação e mantido, então, nesse valor de deformação (BIRD *et al.*, 1987).

Uma das primeiras equações desenvolvidas para descrever o comportamento viscoelástico foi proposta por *Maxwell* (BIRD *et al.*, 1987; MACOSKO e LARSON, 1994), esquematizado na Figura A.4, no qual a contribuição elástica é representada por uma mola e a contribuição viscosa, por um amortecedor. Esse modelo combina as equações de Hooke para sólido elástico e de Newton para fluido Newtoniano, conforme Equação A.40.

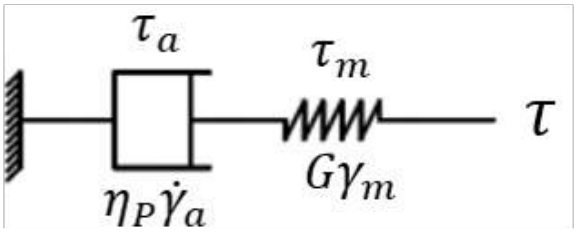


Figura A.4: Representação do modelo de *Maxwell* por um modelo mecânico de mola e amortecedor ligados em série.

$$\boldsymbol{\tau} + \lambda \frac{\partial \boldsymbol{\tau}}{\partial t} = \eta_P \dot{\boldsymbol{\gamma}} \tag{A.40}$$

em que η_P é a contribuição polimérica para a viscosidade à taxa de cisalhamento nula e $\lambda = \frac{\eta_P}{G}$ é o tempo de relaxação, tempo característico relacionado à relaxação das tensões nas cadeias poliméricas.

A Equação A.40 pode ser resolvida de forma explícita para $\boldsymbol{\tau}$, resultando na seguinte expressão:

$$\boldsymbol{\tau}(t) = \int_{-\infty}^{t} \frac{\eta_P}{\lambda} exp\left(\frac{-(t-t')}{\lambda}\right) \dot{\boldsymbol{\gamma}}(t')dt' \tag{A.41}$$

sendo o módulo de relaxação dado por:

$$G(t-t') = \frac{\eta_P}{\lambda} exp\left(\frac{-(t-t')}{\lambda}\right) \tag{A.42}$$

Como a maioria dos materiais poliméricos são constituídos por cadeias poliméricas de diferentes tamanhos e, consequentemente diferentes tempos de relaxação, um único par mola-amortecedor não consegue descrever de maneira realista o comportamento viscoelástico. Dessa forma, a formulação multimodo, mostrada na Equação A.43, torna possível a obtenção de soluções mais condizentes com os dados experimentais.

$$G(t-t') = \sum_{k=1}^{\infty} \frac{\eta_{P_k}}{\lambda_k} exp\left(\frac{-(t-t')}{\lambda_k}\right) \tag{A.43}$$

Assim, o *Modelo de Maxwell Generalizado* (BIRD *et al.*, 1987) foi obtido através da superposição de modelos desse tipo e permite que a Equação A.43 seja resolvida para N_M modos de relaxação (formulação multimodo) e a tensão seja obtida pela superposição da tensão calculada para cada modo individual .

$$\boldsymbol{\tau}(t) = \int_{-\infty}^{t} \sum_{k=1}^{\infty} \frac{\eta_{P_k}}{\lambda_k} exp\left(\frac{-(t-t')}{\lambda_k}\right) \dot{\boldsymbol{\gamma}}(t')dt' \tag{A.44}$$

sendo $g_k = \frac{\eta_{P_k}}{\lambda_k}$, em que λ_k é o tempo de relaxação e η_{P_k} é a viscosidade polimérica à taxa de cisalhamento nula para cada modo de relaxação e representam o espectro de relaxação do material, que fornece os parâmetros dos termos lineares dos modelos constitutivos que são empregados para descrever o escoamento de fluidos viscoelásticos.

O número de modos de relaxação (N_M) são aqueles necessários para representar a relaxação das cadeias poliméricas, que dependerá da multiplicidade de formas por

meio das quais as macromoléculas recuperarão suas conformações mais estáveis, em razão de movimentos da macromolécula. Esses movimentos podem ser expressos como uma série de formas ou modos característicos que requerem vários graus de mudanças de configurações, que podem ser desde localizadas em alguns segmentos até ao longo de toda a cadeia (BRETAS e D'ÁVILA, 2010). Dessa forma, a relaxação das cadeias poliméricas durante o escoamento determinará as suas respostas a uma dada tensão ou deformação e esse processo transiente da relaxação das tensões possui tempos característicos, conhecidos como espectro de tempos de relaxação, que está associado aos tempos necessários para as mudanças de configuração das cadeias poliméricas de diferentes tamanhos e confere aos polímeros uma memória evanescente. No espectro, existe um tempo de relaxação (λ) que é o mais longo e define a duração dessa memória evanescente (BIRD *et al.*, 1987). A partir do conhecimento do espectro de tempos de relaxação é possível definir dois números adimensionais fundamentais no estudo de fluidos viscoelásticos, o número de *Deborah* (De) e o número de *Weissenberg* (We), mostrados a seguir:

$$De = \frac{\lambda}{t_c} \tag{A.45}$$

$$We = \lambda \dot{\gamma}_c \tag{A.46}$$

O número de *Deborah* pode ser interpretado como a razão entre a magnitude das forças elásticas e das forças viscosas (BIRD *et al.*, 1987) e, segundo DEALY (2010), indica o grau em que a elasticidade se manifesta em resposta a uma deformação transiente em um dado escoamento com tempo característico t_c. Dessa forma, valores altos para o número de *Deborah* indicam que as moléculas poliméricas distorcidas pelo escoamento não conseguiram relaxar durante o tempo característico do processo, apresentando um efeito elástico maior; já quando os valores para o número de *Deborah* são baixos ou tendem a zero, isso indica que os movimentos térmicos mantêm as moléculas poliméricas na configuração de equilíbrio, resultando em um fluido com comportamento puramente viscoso (BIRD *et al.*, 1987; LARSON, 1988).

O número de *Weissenberg* é o produto entre o tempo de relaxação λ do material e a taxa de cisalhamento característica do escoamento $\dot{\gamma}_c$ e também é utilizado para quantificar a importância de efeitos elásticos em escoamentos. De acordo com DEALY (2010), esse número descreve a não linearidade da resposta reológica dos fluidos viscoelásticos e também indica o grau de anisotropia ou orientação das moléculas geradas por uma deformação transitória. Dessa forma, valores elevados para o número de *Weissenberg* indicam um efeito elástico maior, enquanto que valores pequenos, sugerem que o escoamento seja puramente viscoso.

Outro número adimensional importante em escoamento é o número de *Reynolds* (Re) que apresenta uma relação entre forças de inércia e forças viscosas. Esse número provém do adimensionamento das equações de conservação da quantidade de movimento e caracteriza o escoamento. Números baixos de *Reynolds* indicam que o escoamento é laminar, enquanto que números elevados indicam escoamento turbulento. Para o escoamento em seção não circular, o número de *Reynolds* aparente Re_{ap} é calculado por:

$$Re_{ap} = \frac{D_H U \rho}{\eta_{ap}} \tag{A.47}$$

sendo η_{ap} a viscosidade aparente e D_H o diâmetro hidráulico, calculado por:

$$D_H = 4\frac{A_t}{P_m} \tag{A.48}$$

sendo A_t a área transversal ao escoamento e P_m o perímetro molhado.

Apêndice B

Dados experimentais de reometria rotacional, capilar e reômetro multipasse

B.1 Reometria rotacional e capilar

B.1.1 Módulos $G'(\omega)$ e $G''(\omega)$

Nas tabelas a seguir estão apresentados os valores dos módulos de armazenamento $G'(\omega)$ e perda $G''(\omega)$ para cada experimento realizado no reômetro rotacional para as três temperaturas de interesse. Os valores médios, o desvio padrão e o erro normal (desvio padrão/média) também são mostrados.

Tabela B.1: Valores de $G'(\omega)$, média, desvio padrão e erro normal obtidos nos experimentos a 140°C.

ω $[rad/s]$	G' (I) $[Pa]$	G' (II) $[Pa]$	G' (III) $[Pa]$	Média $[Pa]$	Desvio padrão $[Pa]$	Erro Normal
0,06	228,60	226,60	225,90	227,03	1,40	6,17E-03
0,07	265,00	266,60	256,00	262,53	5,71	2,18E-02
0,09	327,50	329,00	318,20	324,90	5,85	1,80E-02
0,10	396,10	397,50	396,80	396,80	0,70	1,76E-03
0,12	491,20	497,00	487,50	491,90	4,79	9,73E-03
0,14	599,00	605,40	591,60	598,67	6,91	1,15E-02
0,16	736,80	742,50	727,40	735,57	7,63	1,04E-02
0,18	896,10	901,60	884,80	894,17	8,57	9,58E-03
0,21	1090,00	1104,00	1087,00	1093,67	9,07	8,30E-03
0,25	1347,00	1336,00	1314,00	1332,33	16,80	1,26E-02

Tabela B.1 (continuação)

0,29	1619,00	1624,00	1601,00	1614,67	12,10	7,49E-03
0,34	1957,00	1957,00	1936,00	1950,00	12,12	6,22E-03
0,40	2351,00	2366,00	2339,00	2352,00	13,53	5,75E-03
0,46	2826,00	2829,00	2802,00	2819,00	14,80	5,25E-03
0,54	3389,00	3423,00	3371,00	3394,33	26,41	7,78E-03
0,63	4085,00	4084,00	4045,00	4071,33	22,81	5,60E-03
0,73	4860,00	4896,00	4819,00	4858,33	38,53	7,93E-03
0,85	5778,00	5804,00	5735,00	5772,33	34,85	6,04E-03
1,00	6865,00	6913,00	6815,00	6864,33	49,00	7,14E-03
1,16	8121,00	8199,00	8075,00	8131,67	62,68	7,71E-03
1,35	9591,00	9657,00	9504,00	9584,00	76,74	8,01E-03
1,58	11270,00	11330,00	11210,00	11270,00	60,00	5,32E-03
1,84	13220,00	13310,00	13130,00	13220,00	90,00	6,81E-03
2,15	15380,00	15480,00	15330,00	15396,67	76,38	4,96E-03
2,50	17950,00	18090,00	17890,00	17976,67	102,63	5,71E-03
2,92	20880,00	21020,00	20750,00	20883,33	135,03	6,47E-03
3,40	24140,00	24320,00	24050,00	24170,00	137,48	5,69E-03
3,96	27840,00	28050,00	27680,00	27856,67	185,56	6,66E-03
4,62	32020,00	32270,00	31870,00	32053,33	202,07	6,30E-03
5,39	36630,00	36930,00	36480,00	36680,00	229,13	6,25E-03
6,28	41830,00	42190,00	41650,00	41890,00	274,95	6,56E-03
7,33	47550,00	47950,00	47360,00	47620,00	301,16	6,32E-03
8,54	53890,00	54350,00	53650,00	53963,33	355,72	6,59E-03
9,96	60900,00	61370,00	60570,00	60946,67	402,04	6,60E-03
11,61	68490,00	69050,00	68140,00	68560,00	459,02	6,70E-03
13,54	76840,00	77500,00	76410,00	76916,67	549,03	7,14E-03
15,78	85870,00	86600,00	85380,00	85950,00	613,92	7,14E-03
18,40	95660,00	96440,00	95060,00	95720,00	691,95	7,23E-03
21,45	106300,00	107100,00	105500,00	106300,00	800,00	7,53E-03
25,01	117600,00	118500,00	116700,00	117600,00	900,00	7,65E-03
29,16	129700,00	130600,00	128600,00	129633,33	1001,67	7,73E-03
34,00	142800,00	143700,00	141300,00	142600,00	1212,44	8,50E-03
39,65	156400,00	157500,00	154800,00	156233,33	1357,69	8,69E-03
46,22	170900,00	171900,00	168900,00	170566,67	1527,53	8,96E-03
53,89	186200,00	187200,00	183700,00	185700,00	1802,78	9,71E-03
62,80	202200,00	203200,00	199300,00	201566,67	2025,67	1,00E-02
73,26	219000,00	219900,00	215500,00	218133,33	2324,51	1,07E-02
85,41	236400,00	237200,00	232200,00	235266,67	2685,76	1,14E-02

Tabela B.1 (continuação)

99,58	254600,00	255300,00	249600,00	253166,67	3108,59	1,23E-02
116,10	273100,00	273700,00	267300,00	271366,67	3534,59	1,30E-02
135,40	291900,00	292400,00	285400,00	289900,00	3905,12	1,35E-02
157,80	312500,00	312600,00	304700,00	309933,33	4532,48	1,46E-02
184,00	332500,00	332400,00	323500,00	329466,67	5167,53	1,57E-02
214,50	352000,00	351300,00	342500,00	348600,00	5294,34	1,52E-02
250,10	370700,00	370200,00	359500,00	366800,00	6326,93	1,72E-02
291,60	398000,00	396800,00	384400,00	393066,67	7529,50	1,92E-02
340,60	418400,00	416800,00	403700,00	412966,67	8064,94	1,95E-02
396,40	433300,00	431700,00	417100,00	427366,67	8927,11	2,09E-02
462,20	465200,00	462400,00	445700,00	457766,67	10543,40	2,30E-02
538,90	483200,00	479800,00	461900,00	474966,67	11443,05	2,41E-02
615,80	505900,00	502100,00	482900,00	496966,67	12329,37	2,48E-02

Tabela B.2: Valores de $G''(\omega)$, média, desvio padrão e erro normal obtidos nos experimentos a 140°C.

ω $[rad/s]$	G'' (I) $[Pa]$	G'' (II) $[Pa]$	G'' (III) $[Pa]$	Média $[Pa]$	Desvio padrão $[Pa]$	Erro Normal
0,06	1761,00	1753,00	1737,00	1750,33	12,22	6,98E-03
0,07	2052,00	2051,00	2028,00	2043,67	13,58	6,64E-03
0,09	2382,00	2384,00	2354,00	2373,33	16,77	7,07E-03
0,10	2754,00	2757,00	2717,00	2742,67	22,28	8,12E-03
0,12	3166,00	3186,00	3132,00	3161,33	27,30	8,64E-03
0,14	3640,00	3652,00	3604,00	3632,00	24,98	6,88E-03
0,16	4178,00	4199,00	4145,00	4174,00	27,22	6,52E-03
0,18	4783,00	4808,00	4744,00	4778,33	32,25	6,75E-03
0,21	5487,00	5505,00	5429,00	5473,67	39,72	7,26E-03
0,25	6272,00	6293,00	6212,00	6259,00	42,04	6,72E-03
0,29	7155,00	7194,00	7084,00	7144,33	55,77	7,81E-03
0,34	8149,00	8200,00	8065,00	8138,00	68,17	8,38E-03
0,40	9259,00	9311,00	9162,00	9244,00	75,62	8,18E-03
0,46	10520,00	10550,00	10430,00	10500,00	62,45	5,95E-03
0,54	11920,00	11970,00	11790,00	11893,33	92,92	7,81E-03
0,63	13450,00	13550,00	13360,00	13453,33	95,04	7,06E-03
0,73	15210,00	15290,00	15080,00	15193,33	105,99	6,98E-03
0,85	17150,00	17210,00	16940,00	17100,00	141,77	8,29E-03
1,00	19260,00	19350,00	19050,00	19220,00	153,95	8,01E-03

Tabela B.2 (continuação)

1,16	21560,00	21700,00	21360,00	21540,00	170,88	7,93E-03
1,35	24140,00	24270,00	23920,00	24110,00	176,92	7,34E-03
1,58	26910,00	27070,00	26640,00	26873,33	217,33	8,09E-03
1,84	29960,00	30170,00	29670,00	29933,33	251,06	8,39E-03
2,15	33290,00	33490,00	32900,00	33226,67	300,06	9,03E-03
2,50	36860,00	37030,00	36430,00	36773,33	309,25	8,41E-03
2,92	40660,00	40890,00	40240,00	40596,67	329,60	8,12E-03
3,40	44870,00	45110,00	44340,00	44773,33	394,00	8,80E-03
3,96	49280,00	49540,00	48680,00	49166,67	441,06	8,97E-03
4,62	54010,00	54320,00	53310,00	53880,00	517,40	9,60E-03
5,39	58990,00	59280,00	58160,00	58810,00	581,29	9,88E-03
6,28	64270,00	64570,00	63330,00	64056,67	646,94	1,01E-02
7,33	69760,00	70070,00	68690,00	69506,67	724,04	1,04E-02
8,54	75520,00	75820,00	74300,00	75213,33	805,07	1,07E-02
9,96	81560,00	81850,00	80130,00	81180,00	920,81	1,13E-02
11,61	87710,00	88000,00	86100,00	87270,00	1023,57	1,17E-02
13,54	94130,00	94390,00	92270,00	93596,67	1156,26	1,24E-02
15,78	100700,00	100900,00	98550,00	100050,00	1302,88	1,30E-02
18,40	107300,00	107500,00	104900,00	106566,67	1446,84	1,36E-02
21,45	114200,00	114300,00	111400,00	113300,00	1646,21	1,45E-02
25,01	121000,00	121000,00	117800,00	119933,33	1847,52	1,54E-02
29,16	127800,00	127700,00	124200,00	126566,67	2050,20	1,62E-02
34,00	134700,00	134500,00	130600,00	133266,67	2311,57	1,73E-02
39,65	141500,00	141200,00	137000,00	139900,00	2515,95	1,80E-02
46,22	148200,00	147600,00	143000,00	146266,67	2844,88	1,94E-02
53,89	154800,00	154000,00	149000,00	152600,00	3143,25	2,06E-02
62,80	161200,00	160200,00	154700,00	158700,00	3500,00	2,21E-02
73,26	167300,00	166100,00	160200,00	164533,33	3800,44	2,31E-02
85,41	173200,00	171700,00	165300,00	170066,67	4195,63	2,47E-02
99,58	178700,00	177000,00	170000,00	175233,33	4611,22	2,63E-02
116,10	183800,00	181700,00	174400,00	179966,67	4933,90	2,74E-02
135,40	189600,00	187200,00	179100,00	185300,00	5501,82	2,97E-02
157,80	193700,00	190900,00	182300,00	188966,67	5940,82	3,14E-02
184,00	197100,00	193900,00	185100,00	192033,33	6213,96	3,24E-02
214,50	202200,00	198700,00	188500,00	196466,67	7117,82	3,62E-02
250,10	201200,00	197600,00	187800,00	195533,33	6934,94	3,55E-02
291,60	214300,00	210100,00	198700,00	207700,00	8072,17	3,89E-02
340,60	214200,00	209500,00	197400,00	207033,33	8667,37	4,19E-02

Tabela B.2 (continuação)

396,40	213100,00	207900,00	195700,00	205566,67	8931,59	4,34E-02
462,20	221500,00	215300,00	203000,00	213266,67	9416,12	4,42E-02
538,90	223900,00	217400,00	204600,00	215300,00	9819,88	4,56E-02
615,80	227800,00	219100,00	205400,00	217433,33	11292,62	5,19E-02

Tabela B.3: Valores de $G'(\omega)$, média, desvio padrão e erro normal obtidos nos experimentos a 150°C.

ω $[rad/s]$	G' (I) $[Pa]$	G' (II) $[Pa]$	G' (III) $[Pa]$	Média $[Pa]$	Desvio padrão $[Pa]$	Erro Normal
0,06	180,30	182,10	190,30	184,23	5,33	2,89E-02
0,07	205,40	211,20	219,00	211,87	6,82	3,22E-02
0,09	251,20	262,00	269,80	261,00	9,34	3,58E-02
0,10	310,40	321,90	331,90	321,40	10,76	3,35E-02
0,12	384,60	398,60	407,80	397,00	11,68	2,94E-02
0,14	472,30	487,60	499,60	486,50	13,68	2,81E-02
0,16	576,00	599,80	608,80	594,87	16,95	2,85E-02
0,18	702,90	734,30	750,30	729,17	24,11	3,31E-02
0,21	861,10	895,40	907,90	888,13	24,23	2,73E-02
0,25	1052,00	1092,00	1112,00	1085,33	30,55	2,81E-02
0,29	1277,00	1306,00	1356,00	1313,00	39,96	3,04E-02
0,34	1546,00	1607,00	1646,00	1599,67	50,40	3,15E-02
0,40	1875,00	1948,00	1984,00	1935,67	55,54	2,87E-02
0,46	2264,00	2351,00	2402,00	2339,00	69,78	2,98E-02
0,54	2723,00	2840,00	2891,00	2818,00	86,13	3,06E-02
0,63	3268,00	3411,00	3476,00	3385,00	106,41	3,14E-02
0,73	3919,00	4083,00	4161,00	4054,33	123,52	3,05E-02
0,85	4677,00	4863,00	4962,00	4834,00	144,70	2,99E-02
1,00	5566,00	5811,00	5911,00	5762,67	177,51	3,08E-02
1,16	6616,00	6906,00	7043,00	6855,00	218,02	3,18E-02
1,35	7834,00	8233,00	8331,00	8132,67	263,25	3,24E-02
1,58	9238,00	9637,00	9828,00	9567,67	301,05	3,15E-02
1,84	10890,00	11360,00	11560,00	11270,00	343,95	3,05E-02
2,15	12760,00	13360,00	13590,00	13236,67	428,52	3,24E-02
2,50	14920,00	15620,00	15890,00	15476,67	500,63	3,23E-02
2,92	17390,00	18210,00	18500,00	18033,33	575,70	3,19E-02
3,40	20220,00	21110,00	21480,00	20936,67	647,64	3,09E-02
3,96	23420,00	24490,00	24900,00	24270,00	764,13	3,15E-02

Tabela B.3 (continuação)

4,62	27050,00	28280,00	28740,00	28023,33	873,75	3,12E-02
5,39	31100,00	32560,00	33070,00	32243,33	1022,46	3,17E-02
6,28	35660,00	37320,00	37910,00	36963,33	1166,63	3,16E-02
7,33	40750,00	42630,00	43320,00	42233,33	1330,13	3,15E-02
8,54	46400,00	48540,00	49300,00	48080,00	1503,73	3,13E-02
9,96	52620,00	55110,00	55970,00	54566,67	1739,84	3,19E-02
11,61	59530,00	62310,00	63250,00	61696,67	1934,36	3,14E-02
13,54	67060,00	70210,00	71270,00	69513,33	2189,76	3,15E-02
15,78	75370,00	78900,00	80060,00	78110,00	2442,76	3,13E-02
18,40	84370,00	88340,00	89580,00	87430,00	2721,60	3,11E-02
21,45	94140,00	98570,00	99950,00	97553,33	3035,50	3,11E-02
25,01	104700,00	109600,00	111100,00	108466,67	3347,14	3,09E-02
29,16	116000,00	121500,00	123200,00	120233,33	3763,42	3,13E-02
34,00	128200,00	134200,00	136100,00	132833,33	4123,51	3,10E-02
39,65	141300,00	148000,00	149900,00	146400,00	4517,74	3,09E-02
46,22	155100,00	162400,00	164500,00	160666,67	4933,90	3,07E-02
53,89	169700,00	177800,00	180100,00	175866,67	5462,91	3,11E-02
62,80	185300,00	194100,00	196500,00	191966,67	5896,89	3,07E-02
73,26	201700,00	211200,00	213800,00	208900,00	6369,46	3,05E-02
85,41	218800,00	229100,00	231900,00	226600,00	6898,55	3,04E-02
99,58	236600,00	248000,00	250900,00	245166,67	7559,32	3,08E-02
116,10	255300,00	267400,00	270500,00	264400,00	8031,81	3,04E-02
135,40	274300,00	287100,00	290600,00	284000,00	8580,79	3,02E-02
157,80	294800,00	308700,00	312200,00	305233,33	9203,44	3,02E-02
184,00	315500,00	330000,00	333500,00	326333,33	9543,76	2,92E-02
214,50	336100,00	351700,00	355800,00	347866,67	10394,39	2,99E-02
250,10	355600,00	372000,00	375900,00	367833,33	10772,34	2,93E-02
291,60	382800,00	400600,00	404000,00	395800,00	11385,96	2,88E-02
340,60	405200,00	423200,00	427200,00	418533,33	11718,93	2,80E-02
396,40	421600,00	442400,00	445000,00	436333,33	12825,50	2,94E-02
462,20	455500,00	473900,00	478000,00	469133,33	11983,46	2,55E-02
538,90	476700,00	493800,00	499100,00	489866,67	11706,55	2,39E-02
615,80	501500,00	520900,00	523600,00	515333,33	12055,84	2,34E-02

Tabela B.4: Valores de $G''(\omega)$, média, desvio padrão e erro normal obtidos nos experimentos a 150°C.

ω $[rad/s]$	G'' (I) $[Pa]$	G'' (II) $[Pa]$	G'' (III) $[Pa]$	Média $[Pa]$	Desvio padrão $[Pa]$	Erro Normal
0,06	1494,00	1553,00	1593,00	1546,67	49,80	3,22E-02
0,07	1743,00	1802,00	1838,00	1794,33	47,96	2,67E-02
0,09	2015,00	2094,00	2142,00	2083,67	64,13	3,08E-02
0,10	2330,00	2421,00	2470,00	2407,00	71,04	2,95E-02
0,12	2684,00	2796,00	2848,00	2776,00	83,81	3,02E-02
0,14	3091,00	3229,00	3284,00	3201,33	99,43	3,11E-02
0,16	3558,00	3713,00	3778,00	3683,00	113,03	3,07E-02
0,18	4086,00	4264,00	4340,00	4230,00	130,37	3,08E-02
0,21	4688,00	4892,00	4978,00	4852,67	148,95	3,07E-02
0,25	5363,00	5604,00	5697,00	5554,67	172,38	3,10E-02
0,29	6135,00	6406,00	6514,00	6351,67	195,25	3,07E-02
0,34	7000,00	7312,00	7433,00	7248,33	223,41	3,08E-02
0,40	7979,00	8337,00	8468,00	8261,33	253,13	3,06E-02
0,46	9073,00	9482,00	9636,00	9397,00	290,97	3,10E-02
0,54	10310,00	10780,00	10940,00	10676,67	327,47	3,07E-02
0,63	11680,00	12220,00	12400,00	12100,00	374,70	3,10E-02
0,73	13220,00	13830,00	14040,00	13696,67	425,95	3,11E-02
0,85	14930,00	15620,00	15850,00	15466,67	478,78	3,10E-02
1,00	16820,00	17600,00	17850,00	17423,33	537,25	3,08E-02
1,16	18920,00	19810,00	20070,00	19600,00	603,08	3,08E-02
1,35	21200,00	22230,00	22530,00	21986,67	697,59	3,17E-02
1,58	23750,00	24860,00	25200,00	24603,33	758,31	3,08E-02
1,84	26530,00	27780,00	28180,00	27496,67	860,72	3,13E-02
2,15	29570,00	30980,00	31370,00	30640,00	946,94	3,09E-02
2,50	32850,00	34390,00	34860,00	34033,33	1051,40	3,09E-02
2,92	36390,00	38160,00	38660,00	37736,67	1192,74	3,16E-02
3,40	40250,00	42190,00	42770,00	41736,67	1319,75	3,16E-02
3,96	44420,00	46580,00	47210,00	46070,00	1463,25	3,18E-02
4,62	48890,00	51250,00	51940,00	50693,33	1599,39	3,16E-02
5,39	53660,00	56270,00	56970,00	55633,33	1744,43	3,14E-02
6,28	58670,00	61530,00	62330,00	60843,33	1924,20	3,16E-02
7,33	64020,00	67150,00	67980,00	66383,33	2088,36	3,15E-02
8,54	69620,00	73000,00	73910,00	72176,67	2260,41	3,13E-02
9,96	75480,00	79210,00	80180,00	78290,00	2481,39	3,17E-02

Tabela B.4 (continuação)

11,61	81630,00	85650,00	86660,00	84646,67	2660,87	3,14E-02
13,54	87970,00	92300,00	93400,00	91223,33	2870,65	3,15E-02
15,78	94600,00	99280,00	100400,00	98093,33	3076,71	3,14E-02
18,40	101400,00	106400,00	107600,00	105133,33	3288,36	3,13E-02
21,45	108300,00	113700,00	114900,00	112300,00	3515,68	3,13E-02
25,01	115400,00	121200,00	122400,00	119666,67	3743,44	3,13E-02
29,16	122600,00	128700,00	130000,00	127100,00	3950,95	3,11E-02
34,00	129800,00	136300,00	137700,00	134600,00	4215,45	3,13E-02
39,65	137200,00	144100,00	145500,00	142266,67	4443,35	3,12E-02
46,22	144400,00	151700,00	153100,00	149733,33	4671,55	3,12E-02
53,89	151600,00	159300,00	160800,00	157233,33	4935,92	3,14E-02
62,80	158700,00	166800,00	168300,00	164600,00	5164,30	3,14E-02
73,26	165800,00	174200,00	175700,00	171900,00	5335,73	3,10E-02
85,41	172500,00	181300,00	182800,00	178866,67	5564,47	3,11E-02
99,58	178900,00	188200,00	189800,00	185633,33	5885,86	3,17E-02
116,10	185100,00	194800,00	196300,00	192066,67	6079,75	3,17E-02
135,40	191900,00	201600,00	203000,00	198833,33	6045,11	3,04E-02
157,80	197200,00	207700,00	209100,00	204666,67	6504,10	3,18E-02
184,00	202100,00	212900,00	213800,00	209600,00	6510,76	3,11E-02
214,50	207500,00	216900,00	220100,00	214833,33	6549,30	3,05E-02
250,10	208400,00	219700,00	221100,00	216400,00	6963,48	3,22E-02
291,60	222200,00	235900,00	236900,00	231666,67	8213,61	3,55E-02
340,60	223700,00	236400,00	237400,00	232500,00	7637,41	3,28E-02
396,40	223700,00	235300,00	236800,00	231933,33	7169,61	3,09E-02
462,20	232700,00	248400,00	249500,00	243533,33	9398,05	3,86E-02
538,90	236500,00	254100,00	251600,00	247400,00	9522,08	3,85E-02
615,80	240800,00	254100,00	255300,00	250066,67	8047,57	3,22E-02

Tabela B.5: Valores de $G'(\omega)$, média, desvio padrão e erro normal obtidos nos experimentos a 160°C.

ω $[rad/s]$	G' (I) $[Pa]$	G' (II) $[Pa]$	G' (III) $[Pa]$	Média $[Pa]$	Desvio padrão $[Pa]$	Erro Normal
0,06	151,10	147,40	148,90	149,13	1,86	1,25E-02
0,07	174,50	170,60	172,90	172,67	1,96	1,14E-02
0,09	214,60	212,00	214,10	213,57	1,38	6,46E-03
0,10	267,00	260,30	263,20	263,50	3,36	1,28E-02
0,12	328,40	320,30	324,00	324,23	4,06	1,25E-02

Tabela B.5 (continuação)

0,14	405,90	393,40	398,40	399,23	6,29	1,58E-02
0,16	494,70	484,80	489,10	489,53	4,96	1,01E-02
0,18	608,10	590,10	597,70	598,63	9,04	1,51E-02
0,21	739,90	723,70	733,10	732,23	8,13	1,11E-02
0,25	905,30	887,50	896,00	896,27	8,90	9,93E-03
0,29	1102,00	1076,00	1087,00	1088,33	13,05	1,20E-02
0,34	1339,00	1308,00	1324,00	1323,67	15,50	1,17E-02
0,40	1626,00	1591,00	1603,00	1606,67	17,79	1,11E-02
0,46	1964,00	1922,00	1942,00	1942,67	21,01	1,08E-02
0,54	2376,00	2321,00	2347,00	2348,00	27,51	1,17E-02
0,63	2854,00	2788,00	2825,00	2822,33	33,08	1,17E-02
0,73	3441,00	3355,00	3396,00	3397,33	43,02	1,27E-02
0,85	4107,00	4007,00	4064,00	4059,33	50,16	1,24E-02
1,00	4920,00	4791,00	4855,00	4855,33	64,50	1,33E-02
1,16	5859,00	5727,00	5790,00	5792,00	66,02	1,14E-02
1,35	6969,00	6798,00	6872,00	6879,67	85,76	1,25E-02
1,58	8237,00	8035,00	8140,00	8137,33	101,03	1,24E-02
1,84	9705,00	9517,00	9593,00	9605,00	94,57	9,85E-03
2,15	11450,00	11190,00	11320,00	11320,00	130,00	1,15E-02
2,50	13440,00	13140,00	13260,00	13280,00	151,00	1,14E-02
2,92	15730,00	15380,00	15530,00	15546,67	175,59	1,13E-02
3,40	18300,00	17910,00	18100,00	18103,33	195,02	1,08E-02
3,96	21290,00	20850,00	21040,00	21060,00	220,68	1,05E-02
4,62	24680,00	24160,00	24390,00	24410,00	260,58	1,07E-02
5,39	28500,00	27930,00	28170,00	28200,00	286,18	1,01E-02
6,28	32820,00	32130,00	32430,00	32460,00	345,98	1,07E-02
7,33	37630,00	36870,00	37160,00	37220,00	383,54	1,03E-02
8,54	43040,00	42160,00	42520,00	42573,33	442,42	1,04E-02
9,96	49020,00	48010,00	48440,00	48490,00	506,85	1,05E-02
11,61	55670,00	54500,00	55000,00	55056,67	587,05	1,07E-02
13,54	62980,00	61710,00	62240,00	62310,00	637,89	1,02E-02
15,78	71060,00	69600,00	70210,00	70290,00	733,28	1,04E-02
18,40	79900,00	78260,00	78950,00	79036,67	823,43	1,04E-02
21,45	89490,00	87660,00	88440,00	88530,00	918,31	1,04E-02
25,01	100000,00	98000,00	98860,00	98953,33	1003,26	1,01E-02
29,16	111400,00	109100,00	110100,00	110200,00	1153,26	1,05E-02
34,00	123600,00	121100,00	122200,00	122300,00	1253,00	1,02E-02
39,65	136900,00	134200,00	135300,00	135466,67	1357,69	1,00E-02

Tabela B.5 (continuação)

46,22	151000,00	148000,00	149200,00	149400,00	1509,97	1,01E-02
53,89	166000,00	162800,00	164100,00	164300,00	1609,35	9,80E-03
62,80	182100,00	178500,00	180000,00	180200,00	1808,31	1,00E-02
73,26	199200,00	195400,00	196800,00	197133,33	1921,80	9,75E-03
85,41	217100,00	213100,00	214700,00	214966,67	2013,29	9,37E-03
99,58	236100,00	231700,00	233400,00	233733,33	2218,86	9,49E-03
116,10	255900,00	251100,00	253100,00	253366,67	2411,09	9,52E-03
135,40	276600,00	271300,00	273600,00	273833,33	2657,69	9,71E-03
157,80	298700,00	293300,00	295500,00	295833,33	2715,39	9,18E-03
184,00	320800,00	314600,00	317500,00	317633,33	3102,15	9,77E-03
214,50	344800,00	338500,00	341300,00	341533,33	3156,47	9,24E-03
250,10	366000,00	359300,00	362600,00	362633,33	3350,12	9,24E-03
291,60	395400,00	388700,00	391700,00	391933,33	3356,09	8,56E-03
340,60	420600,00	413600,00	417300,00	417166,67	3501,90	8,39E-03
396,40	442200,00	431500,00	439000,00	437566,67	5492,12	1,26E-02
462,20	478100,00	471200,00	474400,00	474566,67	3453,02	7,28E-03
538,90	502800,00	495600,00	499200,00	499200,00	3600,00	7,21E-03
615,80	531200,00	524800,00	527800,00	527933,33	3202,08	6,07E-03

Tabela B.6: Valores de $G''(\omega)$, média, desvio padrão e erro normal obtidos nos experimentos a 160°C.

ω $[rad/s]$	G'' (I) $[Pa]$	G'' (II) $[Pa]$	G'' (III) $[Pa]$	Média $[Pa]$	Desvio padrão $[Pa]$	Erro Normal
0,06	1384,00	1360,00	1365,00	1369,67	12,66	9,24E-03
0,07	1611,00	1580,00	1587,00	1592,67	16,26	1,02E-02
0,09	1867,00	1830,00	1843,00	1846,67	18,77	1,02E-02
0,10	2156,00	2113,00	2125,00	2131,33	22,19	1,04E-02
0,12	2488,00	2437,00	2455,00	2460,00	25,87	1,05E-02
0,14	2865,00	2803,00	2827,00	2831,67	31,26	1,10E-02
0,16	3297,00	3227,00	3255,00	3259,67	35,23	1,08E-02
0,18	3792,00	3712,00	3745,00	3749,67	40,20	1,07E-02
0,21	4353,00	4261,00	4296,00	4303,33	46,44	1,08E-02
0,25	4990,00	4882,00	4924,00	4932,00	54,44	1,10E-02
0,29	5715,00	5585,00	5640,00	5646,67	65,26	1,16E-02
0,34	6531,00	6391,00	6448,00	6456,67	70,40	1,09E-02
0,40	7453,00	7293,00	7361,00	7369,00	80,30	1,09E-02
0,46	8492,00	8309,00	8390,00	8397,00	91,70	1,09E-02

Tabela B.6 (continuação)

0,54	9663,00	9456,00	9543,00	9554,00	103,94	1,09E-02
0,63	10980,00	10740,00	10850,00	10856,67	120,14	1,11E-02
0,73	12440,00	12190,00	12300,00	12310,00	125,30	1,02E-02
0,85	14090,00	13790,00	13920,00	13933,33	150,44	1,08E-02
1,00	15900,00	15580,00	15730,00	15736,67	160,10	1,02E-02
1,16	17940,00	17550,00	17730,00	17740,00	195,19	1,10E-02
1,35	20180,00	19760,00	19940,00	19960,00	210,71	1,06E-02
1,58	22660,00	22190,00	22370,00	22406,67	237,14	1,06E-02
1,84	25390,00	24890,00	25080,00	25120,00	252,39	1,00E-02
2,15	28380,00	27780,00	28030,00	28063,33	301,39	1,07E-02
2,50	31600,00	30980,00	31270,00	31283,33	310,21	9,92E-03
2,92	35170,00	34440,00	34760,00	34790,00	365,92	1,05E-02
3,40	39030,00	38260,00	38590,00	38626,67	386,31	1,00E-02
3,96	43240,00	42360,00	42730,00	42776,67	441,85	1,03E-02
4,62	47740,00	46800,00	47200,00	47246,67	471,73	9,98E-03
5,39	52570,00	51580,00	52000,00	52050,00	496,89	9,55E-03
6,28	57770,00	56630,00	57130,00	57176,67	571,43	9,99E-03
7,33	63240,00	62070,00	62550,00	62620,00	588,13	9,39E-03
8,54	69140,00	67800,00	68390,00	68443,33	671,59	9,81E-03
9,96	75280,00	73850,00	74460,00	74530,00	717,57	9,63E-03
11,61	81810,00	80250,00	80920,00	80993,33	782,58	9,66E-03
13,54	88580,00	86940,00	87650,00	87723,33	822,46	9,38E-03
15,78	95700,00	93920,00	94680,00	94766,67	893,16	9,42E-03
18,40	103100,00	101200,00	102000,00	102100,00	953,94	9,34E-03
21,45	110700,00	108700,00	109600,00	109666,67	1001,67	9,13E-03
25,01	118700,00	116500,00	117400,00	117533,33	1106,04	9,41E-03
29,16	126700,00	124400,00	125400,00	125500,00	1153,26	9,19E-03
34,00	134900,00	132500,00	133600,00	133666,67	1201,39	8,99E-03
39,65	143400,00	140700,00	142000,00	142033,33	1350,31	9,51E-03
46,22	152000,00	149200,00	150500,00	150566,67	1401,19	9,31E-03
53,89	160500,00	157600,00	158800,00	158966,67	1457,17	9,17E-03
62,80	169100,00	166000,00	167400,00	167500,00	1552,42	9,27E-03
73,26	177700,00	174500,00	176000,00	176066,67	1601,04	9,09E-03
85,41	186200,00	182900,00	184400,00	184500,00	1652,27	8,96E-03
99,58	194500,00	191100,00	192700,00	192766,67	1700,98	8,82E-03
116,10	202700,00	199000,00	200700,00	200800,00	1852,03	9,22E-03
135,40	211200,00	207700,00	209300,00	209400,00	1752,14	8,37E-03
157,80	218800,00	214900,00	216800,00	216833,33	1950,21	8,99E-03

Tabela B.6 (continuação)

184,00	225500,00	221400,00	223600,00	223500,00	2051,83	9,18E-03
214,50	233400,00	229200,00	231500,00	231366,67	2103,17	9,09E-03
250,10	236700,00	232200,00	234700,00	234533,33	2254,62	9,61E-03
291,60	253600,00	248300,00	252100,00	251333,33	2731,91	1,09E-02
340,60	257700,00	252500,00	255800,00	255333,33	2631,22	1,03E-02
396,40	258700,00	255300,00	256400,00	256800,00	1734,94	6,76E-03
462,20	273400,00	268100,00	270800,00	270766,67	2650,16	9,79E-03
538,90	277300,00	273100,00	274700,00	275033,33	2119,75	7,71E-03
615,80	284100,00	279100,00	282400,00	281866,67	2542,31	9,02E-03

B.1.2 Viscosidade de cisalhamento

B.1.2.1 Reometria rotacional

Tabela B.7: Valores de $\eta(\dot{\gamma})$, média e desvio padrão obtidos nos experimentos a 140°C.

$\dot{\gamma}$ $[1/s]$	$\eta(\dot{\gamma})$ (I) $[Pa.s]$	$\eta(\dot{\gamma})$ (II) $[Pa.s]$	$\eta(\dot{\gamma})$ (III) $[Pa.s]$	Média $[Pa.s]$	Desvio padrão $[Pa.s]$
0,13	25520,0	25600,0	25720,0	25613,3	100,7
0,16	25400,0	25840,0	25960,0	25733,3	294,8
0,19	25480,0	25660,0	25760,0	25633,3	141,9
0,22	25630,0	25560,0	25390,0	25526,7	123,4
0,24	25260,0	25170,0	25560,0	25330,0	204,2
0,27	25150,0	25070,0	25200,0	25140,0	65,6
0,30	24860,0	25010,0	24690,0	24853,3	160,1
0,33	24560,0	24680,0	24830,0	24690,0	135,3
0,35	24490,0	24600,0	24810,0	24633,3	162,6
0,39	24290,0	24530,0	24560,0	24460,0	148,0
0,41	24290,0	24430,0	24360,0	24360,0	70,0
0,44	24130,0	24320,0	24160,0	24203,3	102,1
0,47	23890,0	24280,0	24050,0	24073,3	196,0
0,49	23880,0	24190,0	23910,0	23993,3	171,0
0,53	23700,0	24010,0	23740,0	23816,7	168,6
0,55	23640,0	23850,0	23490,0	23660,0	180,8
0,58	23490,0	23710,0	23290,0	23496,7	210,1
0,61	23510,0	23510,0	23160,0	23393,3	202,1
0,63	23340,0	23380,0	22970,0	23230,0	226,1
0,66	23210,0	23340,0	22780,0	23110,0	293,1

Tabela B.7 (continuação)

0,69	23010,0	23200,0	22780,0	22996,7	210,3
0,72	23050,0	23070,0	22680,0	22933,3	219,6
0,75	22980,0	22970,0	22580,0	22843,3	228,1
0,78	22920,0	22750,0	22480,0	22716,7	221,9
0,80	22790,0	22640,0	22400,0	22610,0	196,7
0,83	22650,0	22540,0	22260,0	22483,3	201,1
0,86	22430,0	22450,0	22110,0	22330,0	190,8
0,88	22330,0	22270,0	22190,0	22263,3	70,2
0,91	22230,0	22200,0	22010,0	22146,7	119,3
0,94	22170,0	22040,0	21990,0	22066,7	92,9
0,97	21990,0	21990,0	21860,0	21946,7	75,1
1,00	21840,0	21890,0	21710,0	21813,3	92,9

Tabela B.8: Valores de $\eta(\dot{\gamma})$, média e desvio padrão obtidos nos experimentos a 150°C.

$\dot{\gamma}$ $[1/s]$	$\eta(\dot{\gamma})$ (I) $[Pa.s]$	$\eta(\dot{\gamma})$ (II) $[Pa.s]$	$\eta(\dot{\gamma})$ (III) $[Pa.s]$	Média $[Pa.s]$	Desvio padrão $[Pa.s]$
0,13	21640,0	21820,0	21520,0	21660,0	151,0
0,16	21430,0	22060,0	21440,0	21643,3	360,9
0,19	21490,0	21720,0	21680,0	21630,0	122,9
0,22	21600,0	21790,0	21470,0	21620,0	160,9
0,25	21220,0	21520,0	21140,0	21293,3	200,3
0,27	21150,0	21310,0	21210,0	21223,3	80,8
0,30	20970,0	21210,0	21000,0	21060,0	130,8
0,33	20770,0	21150,0	20740,0	20886,7	228,5
0,36	20570,0	20960,0	20700,0	20743,3	198,6
0,38	20500,0	20930,0	20540,0	20656,7	237,6
0,41	20310,0	20750,0	20500,0	20520,0	220,7
0,44	20230,0	20620,0	20350,0	20400,0	199,7
0,47	20170,0	20510,0	20330,0	20336,7	170,1
0,50	20060,0	20380,0	20200,0	20213,3	160,4
0,52	19920,0	20300,0	20230,0	20150,0	202,2
0,55	19850,0	20130,0	20150,0	20043,3	167,7
0,58	19750,0	20100,0	20080,0	19976,7	196,6
0,61	19780,0	19980,0	20020,0	19926,7	128,6
0,63	19690,0	19880,0	19930,0	19833,3	126,6
0,66	19610,0	19700,0	19850,0	19720,0	121,2

Tabela B.8 (continuação)

0,69	19530,0	19620,0	19790,0	19646,7	132,0
0,72	19430,0	19540,0	19710,0	19560,0	141,1
0,75	19400,0	19410,0	19640,0	19483,3	135,8
0,77	19250,0	19350,0	19560,0	19386,7	158,2
0,80	19140,0	19240,0	19410,0	19263,3	136,5
0,83	19010,0	19120,0	19330,0	19153,3	162,6
0,86	18900,0	18990,0	19220,0	19036,7	165,0
0,88	18770,0	18910,0	19130,0	18936,7	181,5
0,91	18600,0	18780,0	19090,0	18823,3	247,9
0,94	18450,0	18630,0	18940,0	18673,3	247,9
0,97	18520,0	18570,0	18840,0	18643,3	172,1
1,00	18420,0	18400,0	18770,0	18530,0	208,1

Tabela B.9: Valores de $\eta(\dot{\gamma})$, média e desvio padrão obtidos nos experimentos a 160°C.

$\dot{\gamma}$ $[1/s]$	$\eta(\dot{\gamma})$ (I) $[Pa.s]$	$\eta(\dot{\gamma})$ (II) $[Pa.s]$	Média $[Pa.s]$	Desvio padrão $[Pa.s]$
0,13	19820,0	19480,0	19650,0	240,4
0,16	19890,0	19560,0	19725,0	233,3
0,19	19870,0	19390,0	19630,0	339,4
0,22	19590,0	19310,0	19450,0	198,0
0,25	19460,0	19280,0	19370,0	127,3
0,28	19290,0	19020,0	19155,0	190,9
0,30	19260,0	18980,0	19120,0	198,0
0,33	19130,0	18790,0	18960,0	240,4
0,36	18860,0	18780,0	18820,0	56,6
0,39	18710,0	18560,0	18635,0	106,1
0,41	18570,0	18500,0	18535,0	49,5
0,44	18530,0	18370,0	18450,0	113,1
0,47	18460,0	18260,0	18360,0	141,4
0,50	18220,0	18150,0	18185,0	49,5
0,52	18140,0	18130,0	18135,0	7,1
0,55	18010,0	18030,0	18020,0	14,1
0,58	17880,0	17900,0	17890,0	14,1
0,61	17740,0	17750,0	17745,0	7,1
0,64	17610,0	17670,0	17640,0	42,4
0,66	17620,0	17690,0	17655,0	49,5

Tabela B.9 (continuação)

0,69	17460,0	17570,0	17515,0	77,8
0,72	17360,0	17480,0	17420,0	84,9
0,75	17270,0	17460,0	17365,0	134,4
0,77	17210,0	17380,0	17295,0	120,2
0,80	17160,0	17340,0	17250,0	127,3
0,83	17080,0	17250,0	17165,0	120,2
0,86	17010,0	17180,0	17095,0	120,2
0,88	16970,0	17120,0	17045,0	106,1
0,91	16950,0	17020,0	16985,0	49,5
0,94	16850,0	16940,0	16895,0	63,6
0,97	16810,0	16900,0	16855,0	63,6
1,00	16710,0	16840,0	16775,0	91,9

B.1.2.2 Reometria capilar

Tabela B.10: Valores de $\eta(\dot{\gamma})$, média e desvio padrão obtidos nos experimentos a 140°C.

$\dot{\gamma}$ $[1/s]$	$\eta(\dot{\gamma})$ (I) $[Pa.s]$	$\eta(\dot{\gamma})$ (II) $[Pa.s]$	$\eta(\dot{\gamma})$ (III) $[Pa.s]$	Média $[Pa.s]$	Desvio padrão $[Pa.s]$
6,30	11474,3	13408,7	12910,7	12597,9	1004,5
10,00	9601,3	11213,8	7994,9	9603,3	1609,4
15,90	8272,0	9040,8	7448,9	8253,9	796,1
25,10	6919,3	6661,3	6904,9	6828,5	145,0
39,80	5442,5	5204,2	5744,0	5463,6	270,5
63,10	4150,4	4117,1	4451,1	4239,5	184,0
100,00	2678,0	2680,7	2520,5	2626,4	91,7
159,00	1629,7	1692,0	1651,4	1657,7	31,6
251,00	1140,5	949,7	1120,4	1070,2	104,9
398,00	790,4	787,4	647,8	741,9	81,5
631,00	540,6	484,6	491,3	505,5	30,6
1000,00	342,1	337,8	374,6	351,5	20,1
1590,00	203,8	190,5	215,9	203,4	12,7

Tabela B.11: Valores de $\eta(\dot{\gamma})$, média e desvio padrão obtidos nos experimentos a 150°C.

$\dot{\gamma}$ $[1/s]$	$\eta(\dot{\gamma})$ (I) $[Pa.s]$	$\eta(\dot{\gamma})$ (II) $[Pa.s]$	$\eta(\dot{\gamma})$ (III) $[Pa.s]$	Média $[Pa.s]$	Desvio padrão $[Pa.s]$
6,30	11620,0	12560,0	10176,0	11452,0	1200,8
10,00	11531,3	9318,8	10230,0	10360,0	1112,0
15,90	7384,4	7254,7	7288,2	7309,1	67,3
25,10	6151,9	6408,4	6158,9	6239,7	146,1
39,80	5142,5	5468,6	5087,2	5232,7	206,1
63,10	3668,3	3684,8	4309,4	3887,5	365,5
100,00	2356,8	2156,9	2794,9	2436,2	326,4
159,00	1318,1	1733,0	1410,3	1487,1	217,9
251,00	965,0	992,3	955,1	970,8	19,3
398,00	705,7	644,4	739,4	696,5	48,2
631,00	497,6	500,2	455,4	484,4	25,1
1000,00	363,5	302,6	329,9	332,0	30,5
1590,00	187,9	201,6	198,2	195,9	7,1

Tabela B.12: Valores de $\eta(\dot{\gamma})$, média e desvio padrão obtidos nos experimentos a 160°C.

$\dot{\gamma}$ $[1/s]$	$\eta(\dot{\gamma})$ (I) $[Pa.s]$	$\eta(\dot{\gamma})$ (II) $[Pa.s]$	$\eta(\dot{\gamma})$ (III) $[Pa.s]$	Média $[Pa.s]$	Desvio padrão $[Pa.s]$
6,30	9181,3	10486,0	9288,8	9652,0	724,3
10,00	8762,6	9377,8	8836,3	8992,2	335,9
15,90	6378,9	6760,2	7233,6	6790,9	428,1
25,10	5860,1	5548,0	6384,3	5930,8	422,6
39,80	4757,9	4045,9	4976,4	4593,4	486,6
63,10	3591,8	3364,8	2989,6	3315,4	304,1
100,00	2298,8	2258,0	1766,6	2107,8	296,2
159,00	1317,9	1359,9	1123,9	1267,2	125,9
251,00	754,8	812,4	843,6	803,6	45,1
398,00	597,0	627,4	520,7	581,7	55,0
631,00	477,4	376,4	371,4	408,4	59,8
1000,00	325,1	227,4	279,4	277,3	48,9
1590,00	207,4	138,8	156,3	167,5	35,6

B.1.2.3 Evolução temporal das imagens de birrefringência

As figuras a seguir apresentam a evolução temporal das imagens de birrefringência induzida pelo escoamento, obtida para cada uma das velocidades utilizadas nos experimentos realizados a 150 e 160°C.

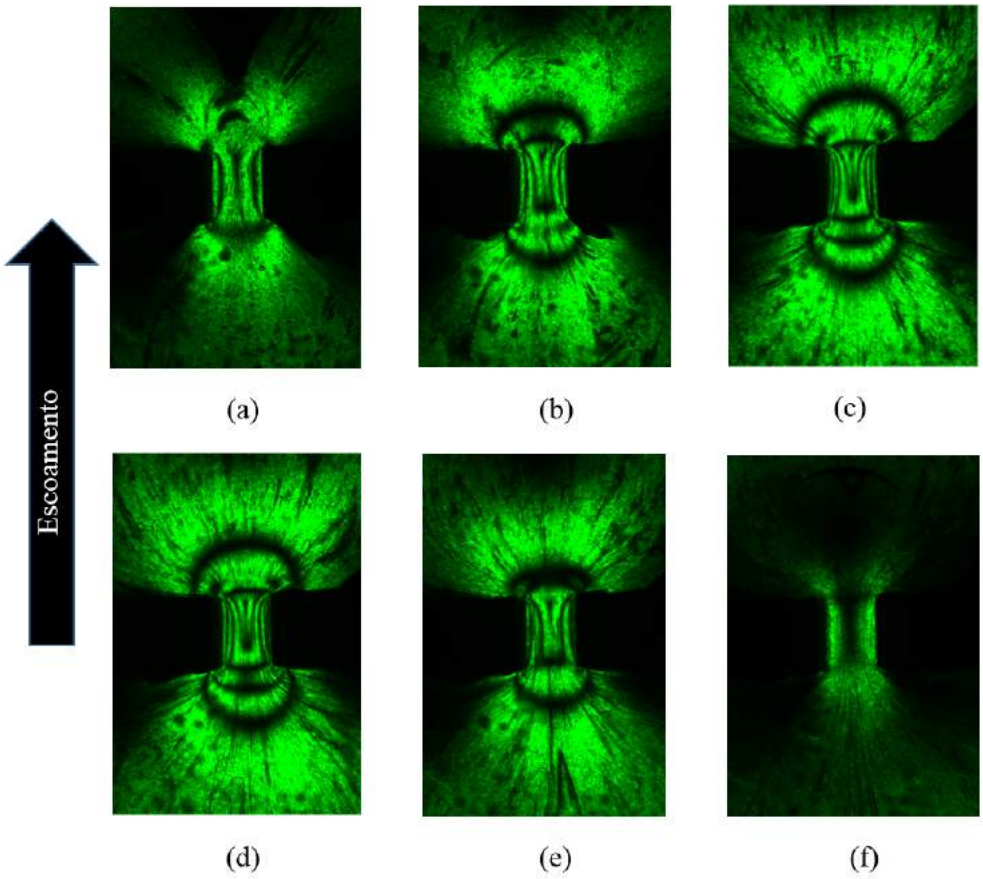


Figura B.1: Evolução temporal das imagens de birrefringência induzida pelo escoamento obtida a 150°C e 0,1 mm/s. (a) Início do experimento. (b) Antes do estado estacionário. (c) e (d) Durante o estado estacionário. (e) Após o estado estacionário. (f) Término do experimento.

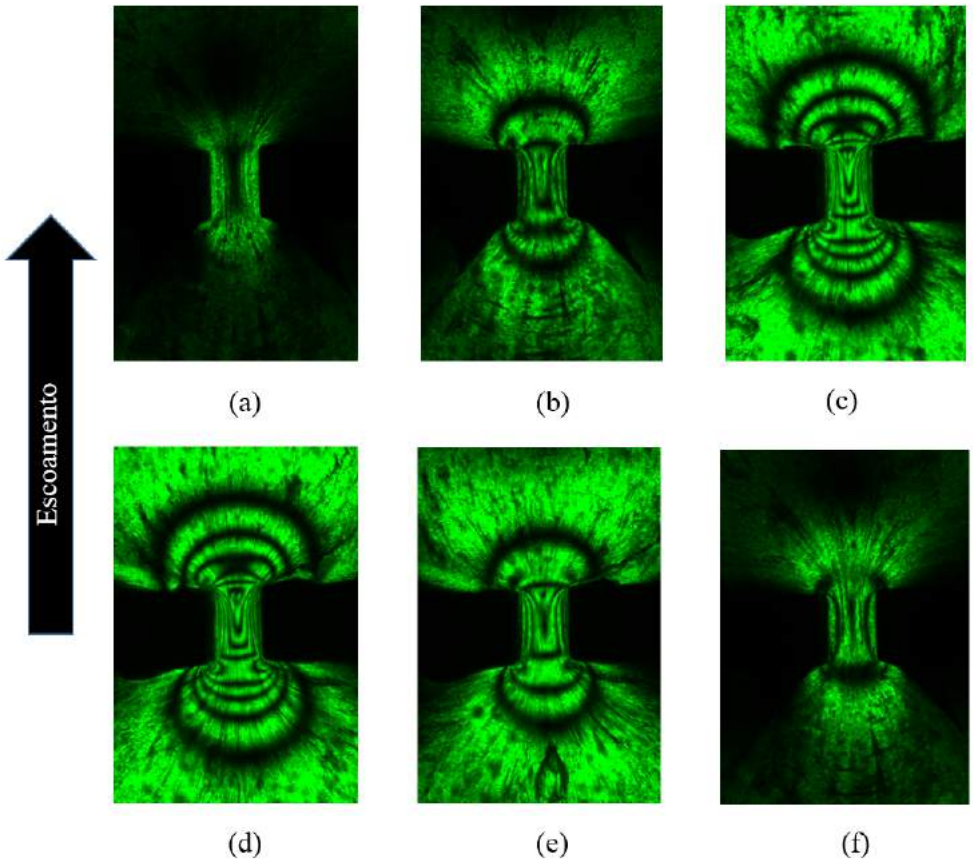


Figura B.2: Evolução temporal das imagens de birrefringência induzida pelo escoamento obtida a 150°C e 0,25 mm/s. (a) Início do experimento. (b) Antes do estado estacionário. (c) e (d) Durante o estado estacionário. (e) Após o estado estacionário. (f) Término do experimento.

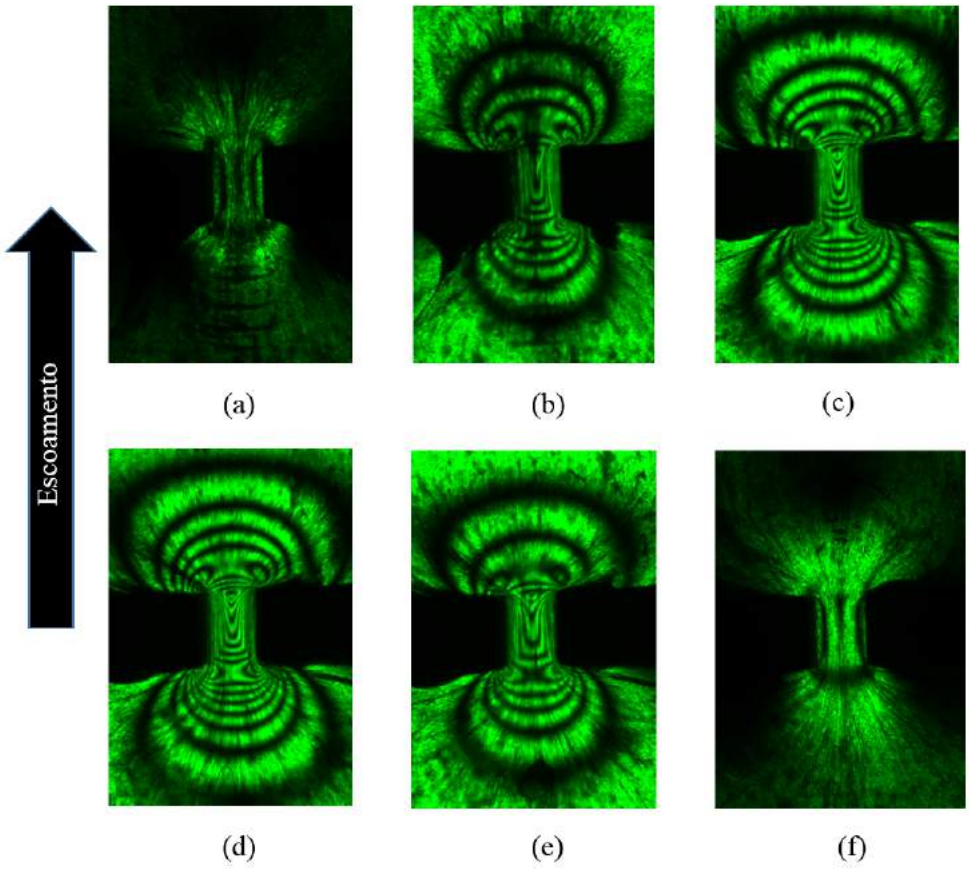


Figura B.3: Evolução temporal das imagens de birrefringência induzida pelo escoamento obtida a 150°C e 0,5 mm/s. (a) Início do experimento. (b) Antes do estado estacionário. (c) e (d) Durante o estado estacionário. (e) Após o estado estacionário. (f) Término do experimento.

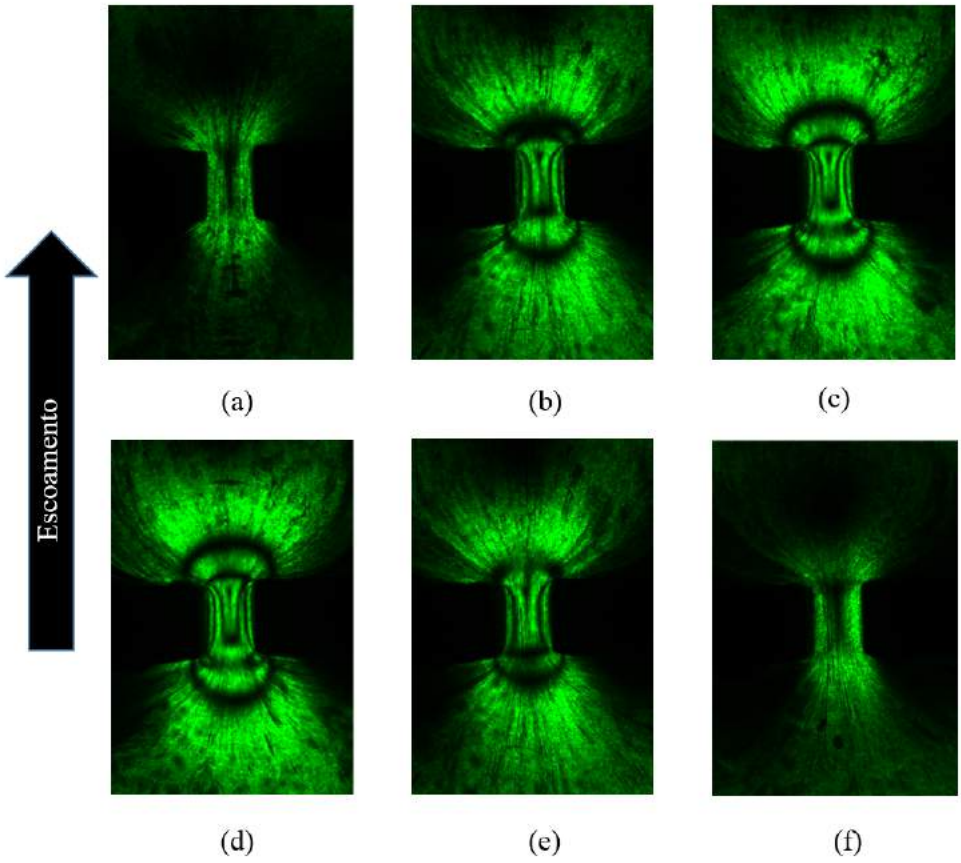


Figura B.4: Evolução temporal das imagens de birrefringência induzida pelo escoamento obtida a 160°C e 0,1 mm/s. (a) Início do experimento. (b) Antes do estado estacionário. (c) e (d) Durante o estado estacionário. (e) Após o estado estacionário. (f) Término do experimento.

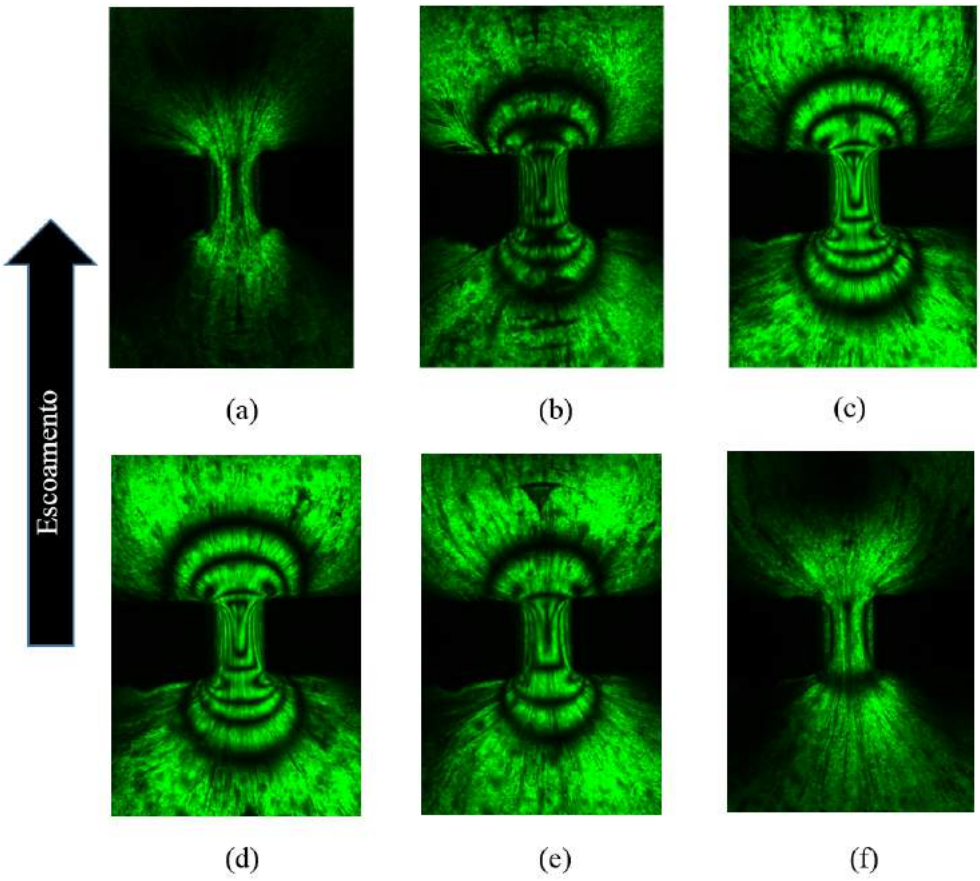


Figura B.5: Evolução temporal das imagens de birrefringência induzida pelo escoamento obtida a 160°C e 0,25 mm/s. (a) Início do experimento. (b) Antes do estado estacionário. (c) e (d) Durante o estado estacionário. (e) Após o estado estacionário. (f) Término do experimento.

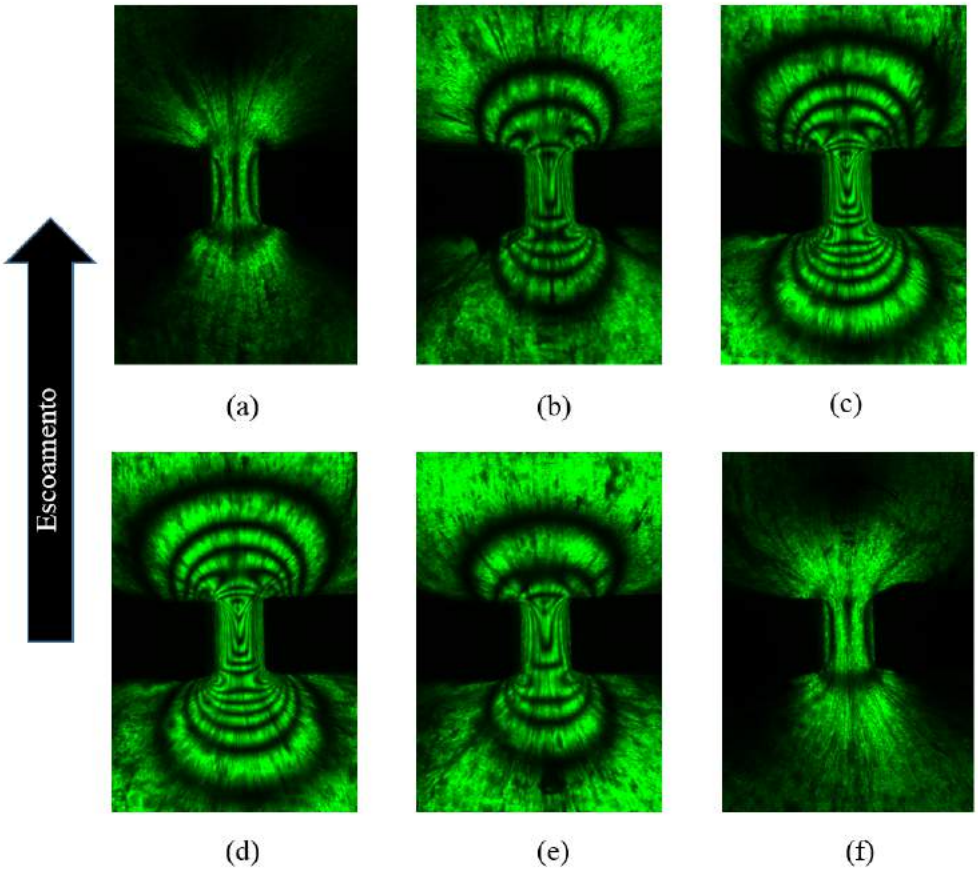


Figura B.6: Evolução temporal das imagens de birrefringência induzida pelo escoamento obtida a 160°C e 0,5 mm/s. (a) Início do experimento. (b) Antes do estado estacionário. (c) e (d) Durante o estado estacionário. (e) Após o estado estacionário. (f) Término do experimento.

B.1.2.4 Diferença de tensões principais ao longo da linha central do escoamento

As tabelas apresentadas a seguir mostram a ordem das franjas (k), o valor do módulo da diferença de tensões principais ($|PSD|$), calculados pela Equação 2.25. Os valores médios da distância dos centros das franjas escuras ao longo da linha central de escoamento, com o respectivo desvio padrão, obtidos após o processamento de 15 imagens em estado estacionário para cada experimento realizado, também são mostrados.

Tabela B.13: Módulo da diferença de tensões principais e média da distância dos centros das franjas escuras ao longo da linha central do escoamento para o experimento realizado a 140°C e 0,1 mm/s.

Ordem da franjas (k)	$\|PSD\|$ $[kPa]$	Média da distância dos centros das franjas $[mm]$	Desvio padrão $[mm]$
1	23,36	-1,20	0,24
2	46,73	-0,48	0,10
3	70,09	-	-
2	46,73	0,15	0,09
1	23,36	0,67	0,14
0	0,00	1,46	0,29
1	23,36	1,70	0,34
2	46,73	-	-
1	23,36	2,84	0,57

Tabela B.14: Módulo da diferença de tensões principais e média da distância dos centros das franjas escuras ao longo da linha central do escoamento para o experimento realizado a 140°C e 0,25 mm/s.

Ordem da franjas (k)	$\|PSD\|$ $[kPa]$	Média da distância dos centros das franjas $[mm]$	Desvio padrão $[mm]$
1	23,36	-2,38	0,03
2	46,73	-1,46	0,01
3	70,09	-1,01	0,01
4	93,45	-0,70	0,01
5	116,82	-0,42	0,01
6	140,18	-	-
5	116,82	0,07	0,01
4	93,45	0,29	0,01
3	70,09	0,54	0,01
2	46,73	1,05	0,04
1	23,36	1,39	0,03
0	0,00	1,59	0,09
1	23,36	1,62	0,02
2	46,73	1,74	0,03
3	70,09	1,88	0,01

Tabela B.14 (continuação)

4	93,45	-	-
3	70,09	2,62	0,01
2	46,73	3,10	0,02
1	23,36	3,90	0,03

Tabela B.15: Módulo da diferença de tensões principais e média da distância dos centros das franjas escuras ao longo da linha central do escoamento para o experimento realizado a 140°C e 0,5 mm/s.

Ordem da franjas (k)	$\|PSD\|$ $[kPa]$	Média da distância dos centros das franjas $[mm]$	Desvio padrão $[mm]$
2	46,73	-2,20	0,05
3	70,09	-1,66	0,03
4	93,45	-1,31	0,03
5	116,82	-1,05	0,03
6	140,18	-0,85	0,02
7	163,55	-0,67	0,03
8	186,91	-0,50	0,03
9	210,27	-0,32	0,04
10	233,64	-	-
9	210,27	-0,04	0,06
8	186,91	0,15	0,02
7	163,55	0,30	0,02
6	140,18	0,47	0,04
5	116,82	0,70	0,07
4	93,45	1,05	0,07
3	70,09	1,29	0,04
2	46,73	1,39	0,02
1	23,36	1,44	0,01
0	0,00	1,49	0,01
1	23,36	1,60	0,01
2	46,73	1,69	0,01
3	70,09	1,77	0,01
4	93,45	1,87	0,01
5	116,82	2,01	0,03
6	140,18	-	-
5	116,82	2,55	0,04

Tabela B.15 (continuação)

4	93,45	2,89	0,03
3	70,09	3,26	0,03
2	46,73	3,79	0,04

Tabela B.16: Módulo da diferença de tensões principais e média da distância dos centros das franjas escuras ao longo da linha central do escoamento para o experimento realizado a 150°C e 0,1 mm/s.

Ordem da franjas (k)	$\|PSD\|$ $[kPa]$	Média da distância dos centros das franjas $[mm]$	Desvio padrão $[mm]$
1	23,36	-1,22	0,02
2	46,73	-0,43	0,02
3	70,09	-	-
2	46,73	-0,06	0,01
1	23,36	0,52	0,03
0	0,00	1,40	0,05
1	23,36	1,71	0,02
2	46,73	-	-
1	23,36	2,71	0,03

Tabela B.17: Módulo da diferença de tensões principais e média da distância dos centros das franjas escuras ao longo da linha central do escoamento para o experimento realizado a 150°C e 0,25 mm/s.

Ordem da franjas (k)	$\|PSD\|$ $[kPa]$	Média da distância dos centros das franjas $[mm]$	Desvio padrão $[mm]$
1	23,36	-2,21	0,04
2	46,73	-1,34	0,02
3	70,09	-0,90	0,01
4	93,45	-0,57	0,01
5	116,82	-	-
4	93,45	-0,01	0,01
3	70,09	0,26	0,01
2	46,73	0,67	0,05
1	23,36	1,25	0,03
0	0,00	1,42	0,02

Tabela B.17 (continuação)

1	23,36	1,49	0,01
2	46,73	1,67	0,01
3	70,09	-	-
2	46,73	2,75	0,02
1	23,36	3,54	0,04

Tabela B.18: Módulo da diferença de tensões principais e média da distância dos centros das franjas escuras ao longo da linha central do escoamento para o experimento realizado a 150°C e 0,5 mm/s.

Ordem da franjas (k)	$\|PSD\|$ $[kPa]$	Média da distância dos centros das franjas $[mm]$	Desvio padrão $[mm]$
1	23,36	-2,97	0,03
2	46,73	-2,01	0,02
3	70,09	-1,51	0,02
4	93,45	-1,17	0,02
5	116,82	-0,93	0,02
6	140,18	-0,75	0,02
7	163,55	-0,54	0,02
8	186,91	-	-
7	163,55	-0,02	0,01
6	140,18	0,16	0,02
5	116,82	0,36	0,02
4	93,45	0,69	0,03
3	70,09	1,13	0,05
2	46,73	1,23	0,01
1	23,36	1,32	0,02
0	0,00	1,38	0,01
1	23,36	1,49	0,01
2	46,73	1,61	0,01
3	70,09	1,72	0,01
4	93,45	1,83	0,01
5	116,82	-	-
4	93,45	2,45	0,24
3	70,09	2,92	0,01
2	46,73	3,42	0,02
1	23,36	4,38	0,02

Tabela B.19: Módulo da diferença de tensões principais e média da distância dos centros das franjas escuras ao longo da linha central do escoamento para o experimento realizado a 160°C e 0,1 mm/s.

Ordem da franjas (k)	$\|PSD\|$ $[kPa]$	Média da distância dos centros das franjas $[mm]$	Desvio padrão $[mm]$
1	23,36	-1,15	0,02
2	46,73	-	-
1	23,36	0,36	0,03
0	0,00	1,32	0,01
1	23,36	1,72	0,01
2	46,73	-	-
1	23,36	2,38	0,01

Tabela B.20: Módulo da diferença de tensões principais e média da distância dos centros das franjas escuras ao longo da linha central do escoamento para o experimento realizado a 160°C e 0,25 mm/s.

Ordem da franjas (k)	$\|PSD\|$ $[kPa]$	Média da distância dos centros das franjas $[mm]$	Desvio padrão $[mm]$
1	23,36	-1,97	0,01
2	46,73	-1,14	0,02
3	70,09	-0,68	0,02
4	93,45	-	-
3	70,09	-0,05	0,02
2	46,73	0,28	0,02
1	23,36	1,11	0,02
0	0,00	1,34	0,01
1	23,36	1,48	0,01
2	46,73	1,73	0,01
3	70,09	-	-
2	46,73	2,39	0,02
1	23,36	3,18	0,02

Tabela B.21: Módulo da diferença de tensões principais e média da distância dos centros das franjas escuras ao longo da linha central do escoamento para o experimento realizado a 160°C e 0,5 mm/s.

Ordem da franjas (k)	$\|PSD\|$ $[kPa]$	Média da distância dos centros das franjas $[mm]$	Desvio padrão $[mm]$
1	23,36	-2,83	0,02
2	46,73	-1,86	0,02
3	70,09	-1,39	0,02
4	93,45	-1,06	0,03
5	116,82	-0,83	0,02
6	140,18	-0,55	0,03
7	163,55	-	-
6	140,18	-0,22	0,03
5	116,82	0,00	0,02
4	93,45	0,19	0,02
3	70,09	0,52	0,03
2	46,73	1,12	0,24
1	23,36	1,13	0,02
0	0,00	1,28	0,03
1	23,36	1,42	0,02
2	46,73	1,51	0,02
3	70,09	1,65	0,01
4	93,45	-	-
3	70,09	2,52	0,01
2	46,73	3,02	0,04
1	23,36	3,86	0,03

Apêndice C

Análise de sensibilidade dos parâmetros estimados para os termos não lineares dos modelos constitutivos

Para o modelo de Giesekus, foram realizadas perturbações nos parâmetros da ordem de 10^{-2}, 10^{-3} e 10^{-4}. O comportamento de $\frac{f(\bar{p}+\Delta\bar{p})-f(\bar{p}-\Delta\bar{p})}{2\cdot\Delta\bar{p}}$ é mostrado nas Figuras C.1, C.2 e C.3, sendo f a representação para a variável $|PSD|$.

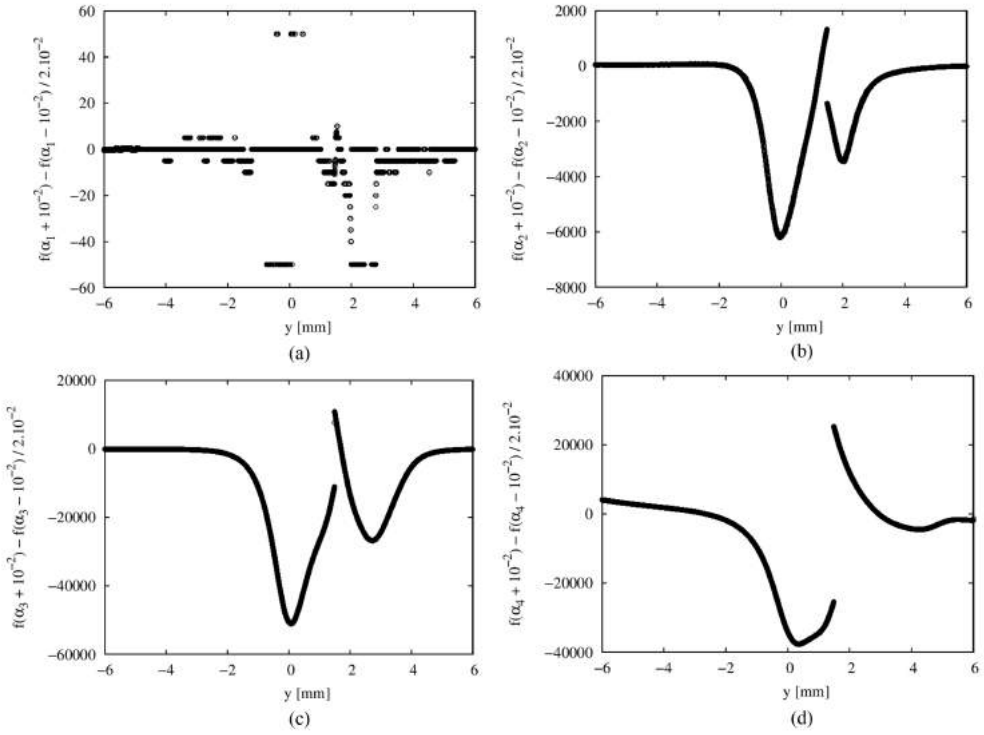


Figura C.1: $\Delta\bar{p} = 10^{-2}$. (a) α_1. (b) α_2. (c) α_3. (d) α_4.

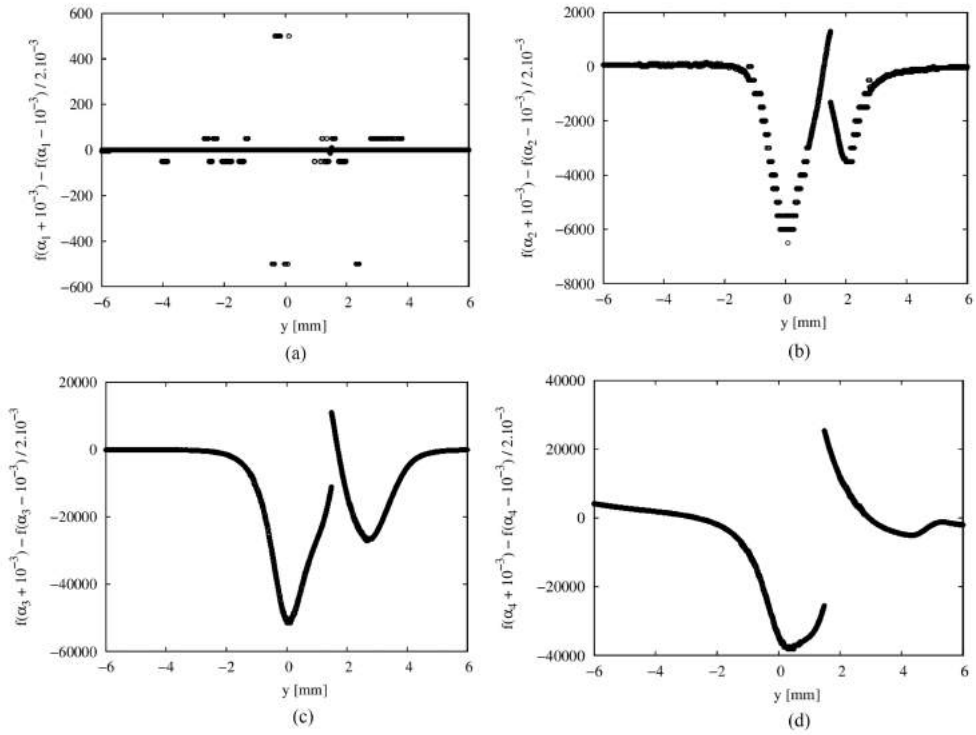


Figura C.2: $\Delta\bar{p} = 10^{-3}$. (a) α_1. (b) α_2. (c) α_3. (d) α_4.

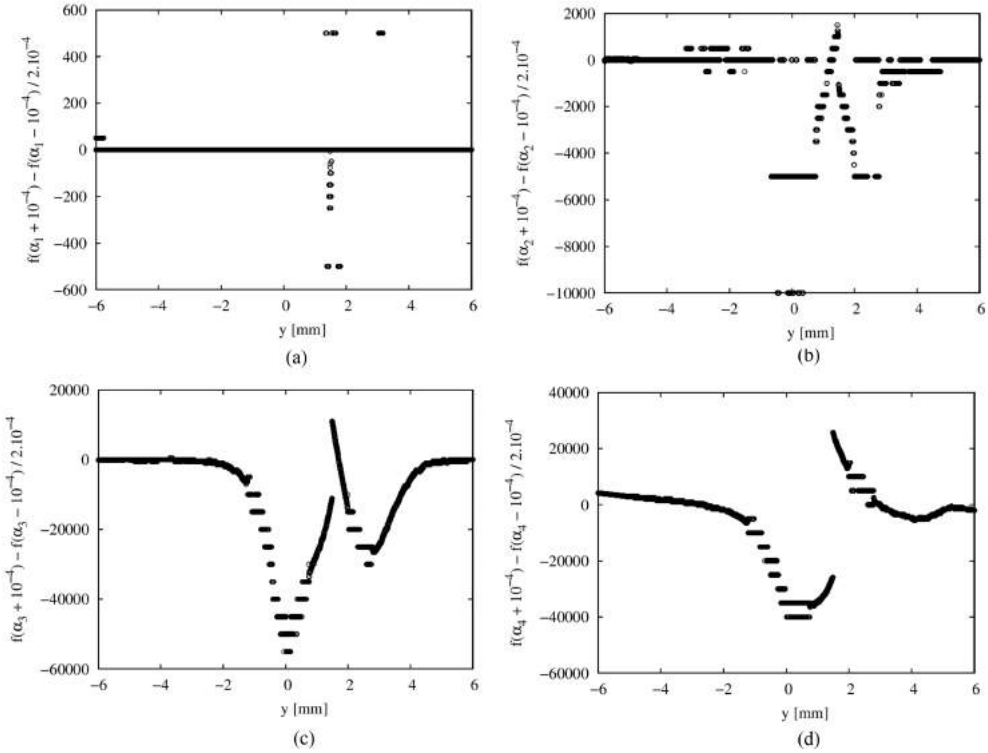


Figura C.3: $\Delta\bar{p} = 10^{-4}$. (a) α_1. (b) α_2. (c) α_3. (d) α_4.

Como α_1 não apresentou o comportamento esperado, realizou-se a perturbação da ordem de 10^{-1} nesse parâmetro, mostrada na Figura C.4.

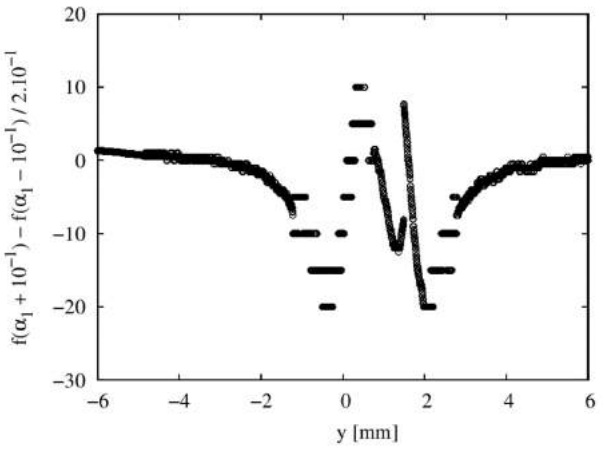


Figura C.4: $\Delta\bar{p} = 10^{-1}$ para α_1.

Com base nos resultados apresentados, as pertubações de 10^{-1} foi definida para α_1 e 10^{-2} para os demais parâmetros.

Para o modelo de EPTT, foram realizadas perturbações nos parâmetros α_k e ξ_k da ordem de 10^{-1}, 10^{-2} e 10^{-3}. O comportamento de $\frac{f(\bar{p}+\Delta\bar{p})-f(\bar{p}-\Delta\bar{p})}{2\cdot\Delta\bar{p}}$ é mostrado nas Figuras C.5, C.6 e C.7, para α_k e nas Figuras C.8, C.9 e C.10, para ξ_k.

De acordo com os resultados apresentados, as derivadas obtidas com os parâmetros α_3, α_5, ξ_3, ξ_4 e ξ_5 apresentaram o comportamento esperado com $\Delta\bar{p} = 10^{-1}$, enquanto que os parâmetros α_1, α_2, α_4, ξ_1 e ξ_2 não demostraram sensibilidade para as três perturbações realizadas, apresentando um comportamento mais aleatório ainda para as perturbações de 10^{-2} e 10^{-3}. Dessa forma, a pertubação de 10^{-1} foi definida para os parâmetros α_k e ξ_k.

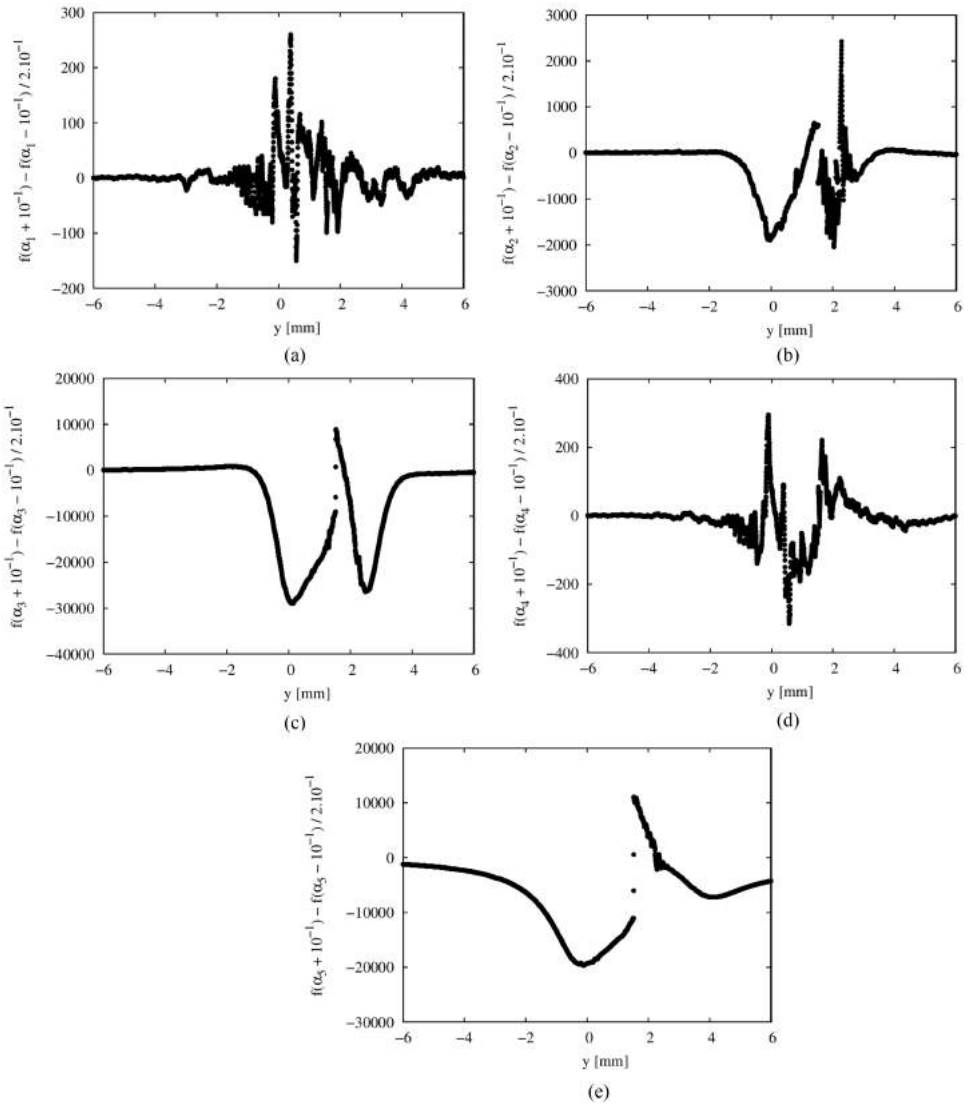


Figura C.5: $\Delta\bar{p} = 10^{-1}$. (a) α_1. (b) α_2. (c) α_3. (d) α_4. (e) α_5.

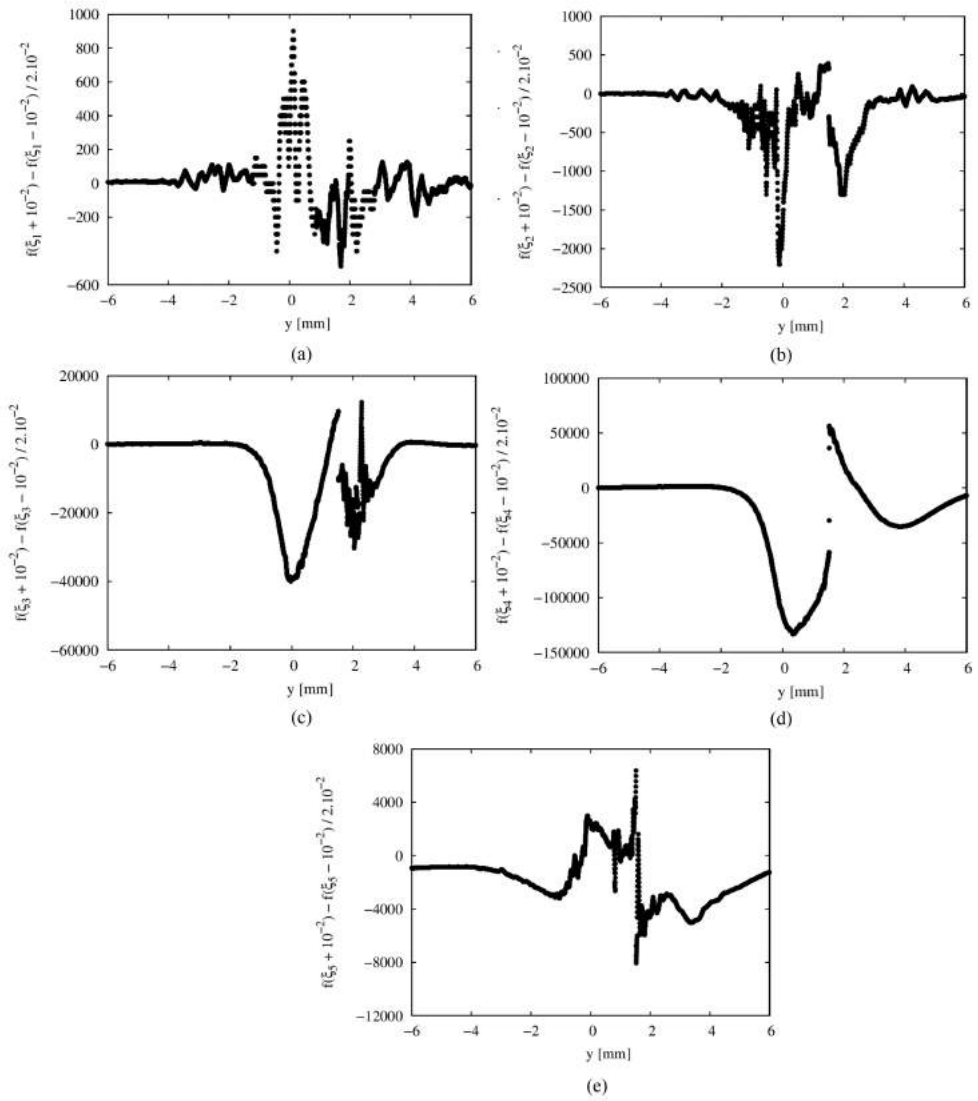


Figura C.6: $\Delta\bar{p} = 10^{-2}$. (a) α_1. (b) α_2. (c) α_3. (d) α_4. (e) α_5.

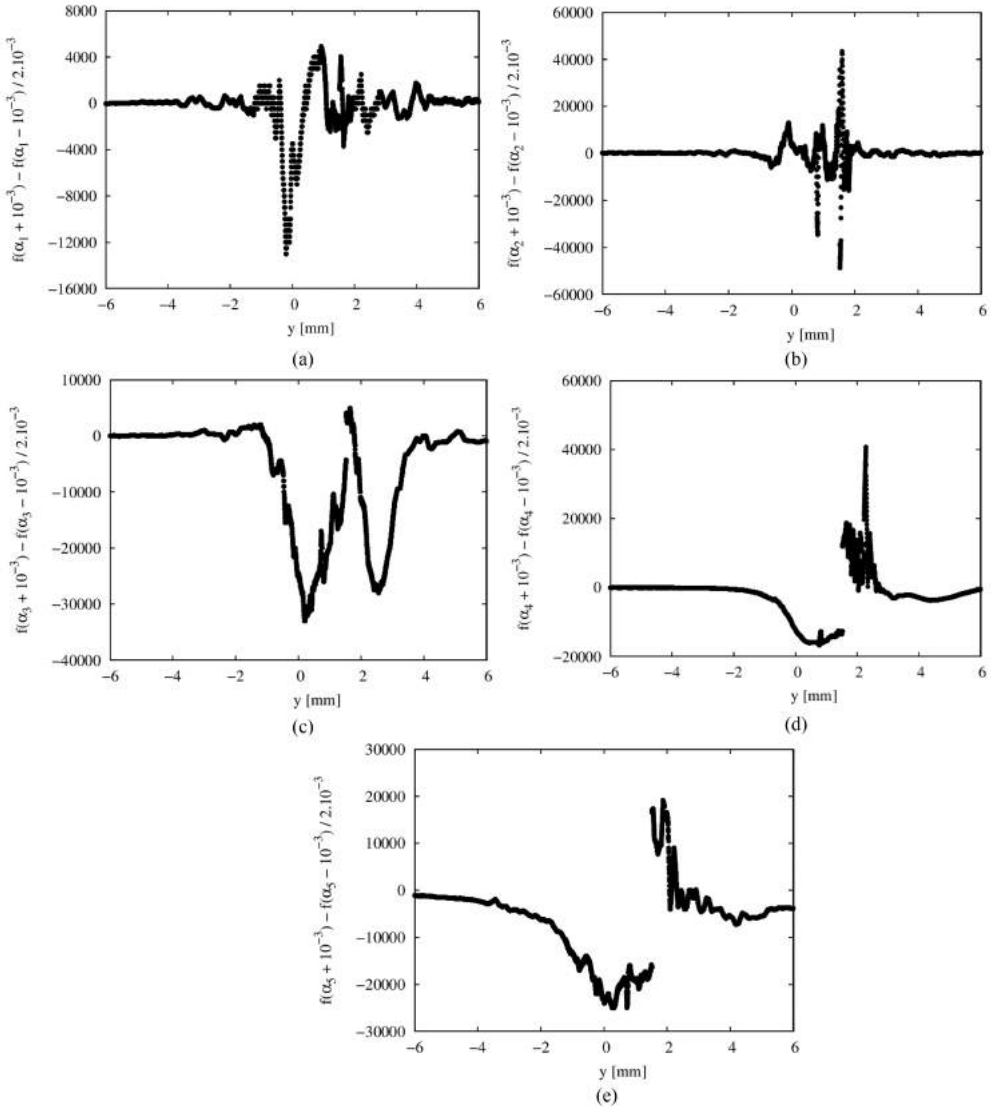


Figura C.7: $\Delta\bar{p} = 10^{-3}$. (a) α_1. (b) α_2. (c) α_3. (d) α_4. (e) α_5.

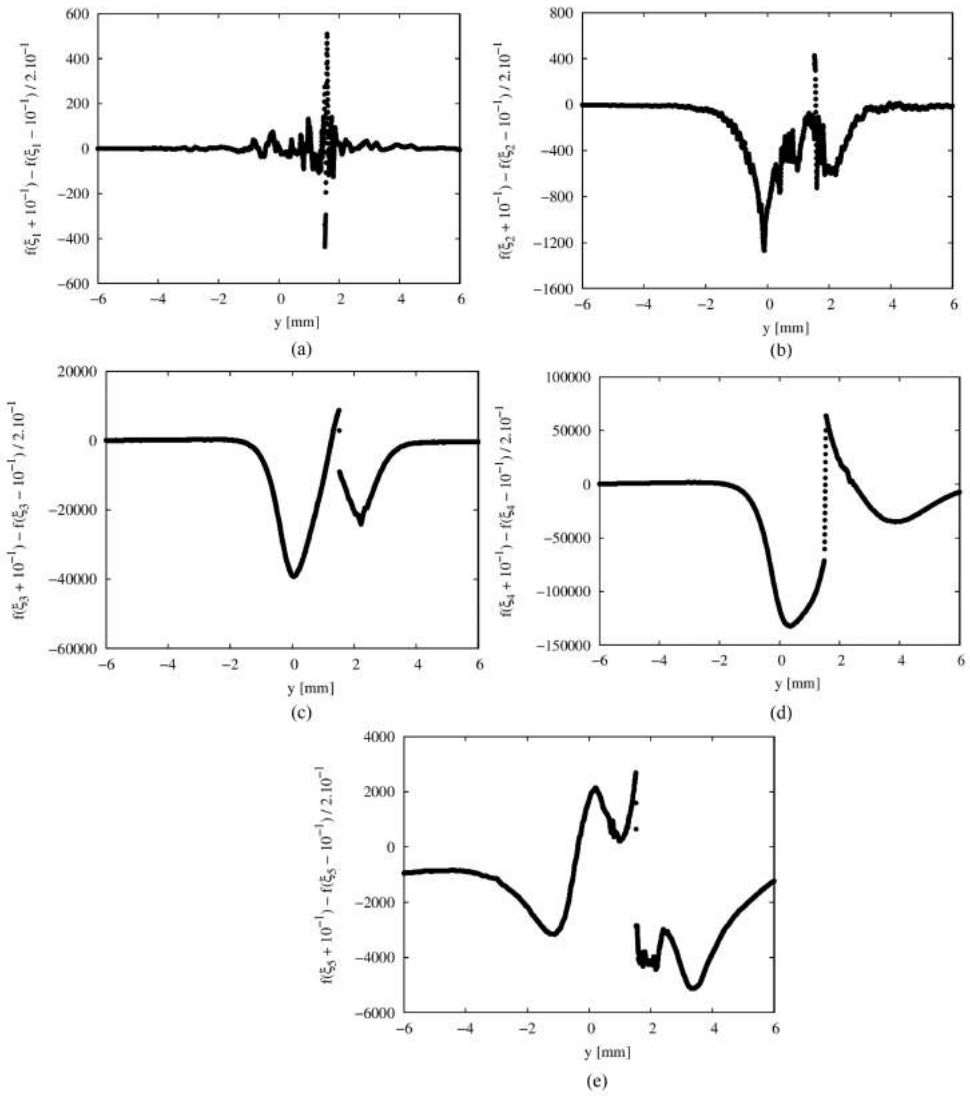


Figura C.8: $\Delta\bar{p} = 10^{-1}$. (a) ξ_1. (b) ξ_2. (c) ξ_3. (d) ξ_4. (e) ξ_5.

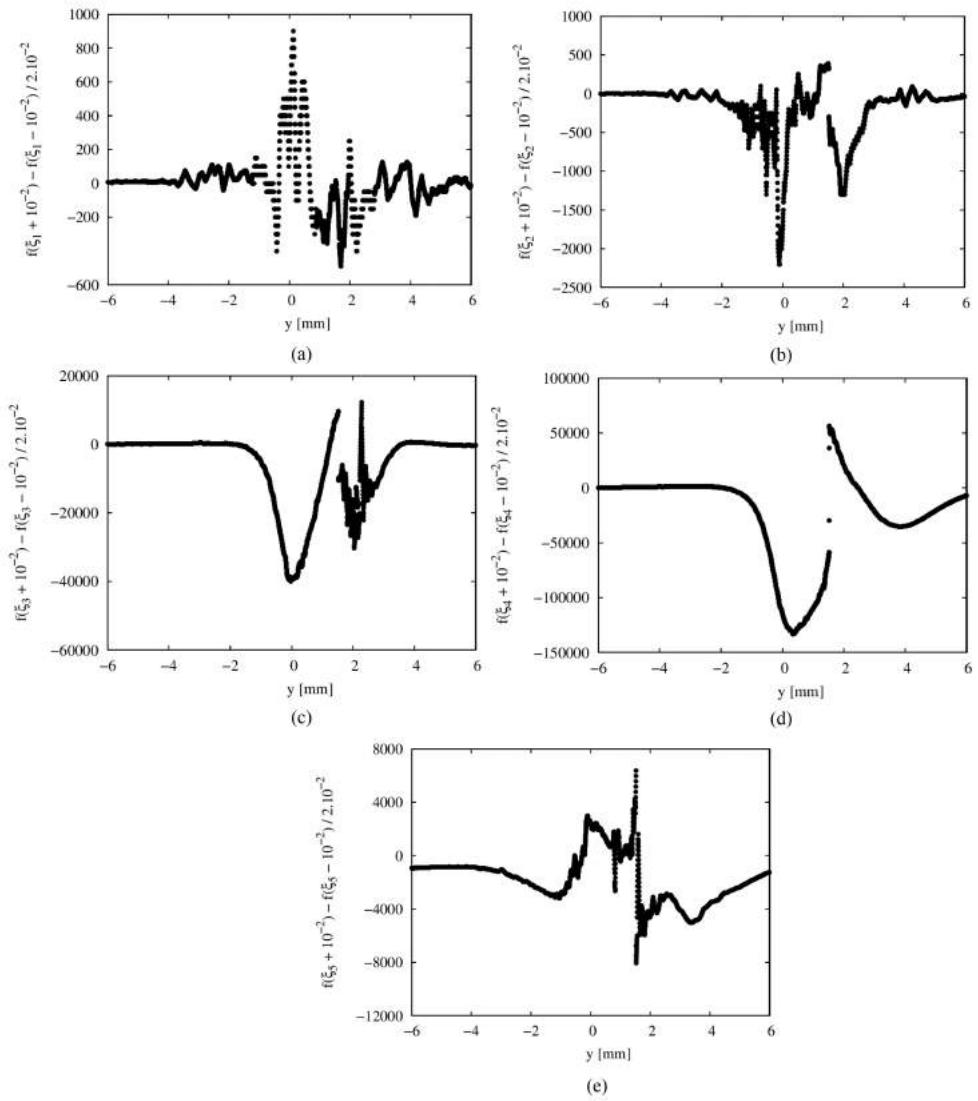


Figura C.9: $\Delta\bar{p} = 10^{-2}$. (a) ξ_1. (b) ξ_2. (c) ξ_3. (d) ξ_4. (e) ξ_5.

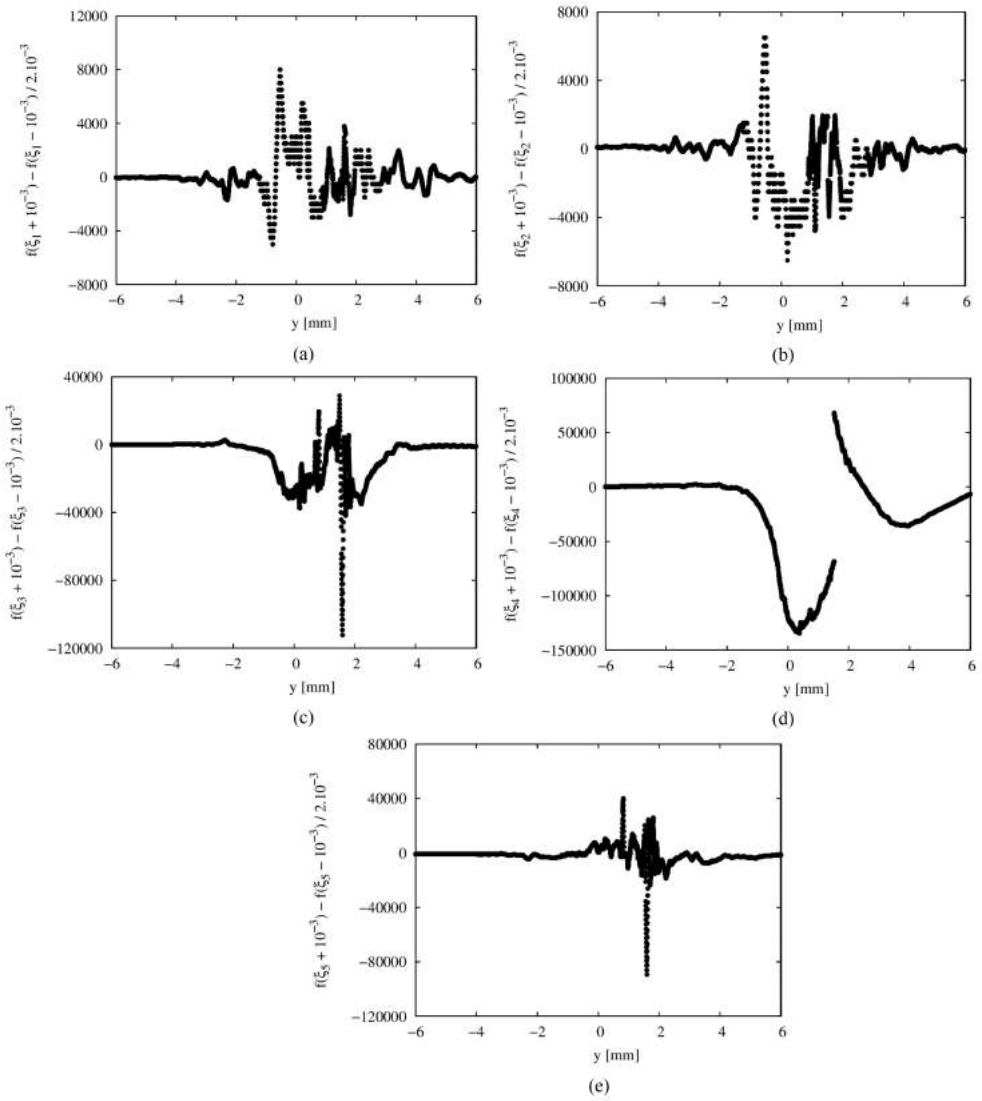


Figura C.10: $\Delta\bar{p} = 10^{-3}$. (a) ξ_1. (b) ξ_2. (c) ξ_3. (d) ξ_4. (e) ξ_5.

Apêndice D

Rotina em linguagem C para a estimação de parâmetros dos termos não lineares dos modelos constitutivos

Os modelos foram implementados no arquivo `modelo.c` para a determinação numérica da função material $\eta(\dot{\gamma})_i^{sim}$ com a DASSLC. As implementações para os modelos de Giesekus e EPTT, respectivamente, para o experimento a 140°C, estão apresentadas a seguir. A leitura dos dados experimentais de reometria rotacional e capilar (arquivo `gama_dot_exp.dat`), a resolução do modelo constitutivo e o cálculo do primeiro termo da função objetivo, são realizados nessa rotina.

Código D.1: Giesekus `modelo.c`.

```
#include "dasslc.h"
#include <math.h>
#include <stdio.h>
#include <stdlib.h>

// Mapeamento das variáveis de estado
#define M 4  //Número de modos de relaxação
#define dim (3*M) //Número de variáveis de estado
#define Nexp 46 //Número de dados experimentais (reometria rotacional e
    capilar - arquivo gama_dot_exp.dat)
#define ncol 2 //Número de colunas de dados do arquivo gama_dot_exp.dat
#define nout 3 //Número de variáveis de saída - tau11, tau22, tau12
 (para cada modo de relaxação)
#define N (Nexp*M)   //Número de resultados - eta_num (para cada
   gama_dot experimental e cada modo de relaxação)
#define Nexpc (Nexp*ncol) //Número total de dados do arquivo
   gama_dot_exp.dat
```

```
DASSLC_RES residuals;
DASSLC_JAC jacobian;
DASSLC_PSOL psolver;
void armazena(REAL *, REAL *);

//Parâmetros dos termos lineares e estimativa para os parâmetros dos
    termos não lineares
double etaP[M]= {1036.247, 6211.861, 13603.685, 9289.565}; //140°C
double  lambda[M]={0.003, 0.030, 0.344, 4.764};  //140°C
double  alfa[M]={0.5, 0.5, 0.5, 0.5}; // Estimativa inicial para os
parâmetros dos termos não lineares. Será atualizado na estimação
double gama_dot_exp[Nexp], gama_dot;
double eta_exp[Nexp], etaexp;

REAL realmin=1e-16;

//Leitura dos dados experimentais do arquivo gama_dot_exp.dat

double gamaponto(double *alfa0)
{
PTR_ROOT root;
BOOL error;
FILE *arq, *fl, *fl1;
REAL y[dim], x[N][nout], tempo[N], *yp;
char *inputfile="modelo.dat" ;
REAL t = 0., h=0.01, tout=h, tf =h*(N-1);
FAST int i, j, k;
REAL sgama=0;
REAL eta_num[Nexp], tau_11, tau_12, tau_22;

FILE *p;

double v[Nexpc];

p = fopen("gama_dot_exp.dat","r");
if (p == NULL) { // teste se abriu mesmo
fprintf(stderr, "não deu para abrir arquivo\n");
return(1);
}

for (k = 0; k < M; k++)
{
alfa[k] = alfa0[k];
printf("alfa0[%d] = %g\n", k, alfa0[k]);

FILE *pfile; // Escreve os alfas em um arquivo de saída
```

```
61 pfile = fopen ("alfas","a");
   if (pfile!=NULL)
63 {
   fprintf(pfile,"alfa0[%d] = %g\n", k, alfa0[k]);
65 fclose (pfile);
   }
67 }
   for (i=0;i<Nexpc;i++)
69 {
   fscanf(p,"%lE",&v[i]);
71 if (feof(p)){
   break; // sai do laço sem incrementar o i
73 }
   }
75 fclose(p);
   printf("lido %d inteiros no arquivo\n", i);

   for (i = 0; i <Nexp; i++)
79 {
   gama_dot_exp[i]=v[2*i];
81 eta_exp[i]=v[2*i+1]*1e-5;
   printf("gama_dot_exp[%d] = %g\n", i, gama_dot_exp[i]);
83 printf("eta_exp[%d] = %g\n", i, eta_exp[i]);
   }

   //Condições iniciais para as variáveis
87 for (k=0;k<M;k++)
   {
89 y[k*3]=0.01;
   y[k*3+1]=0;
91 y[k*3+2]=etaP[k]*gama_dot_exp[0];
   }

   tout = h;
95 if (error = daSetup (inputfile, &root, residuals, dim, t, y, NULL, NULL
       , NULL, NULL), error)
   {
97 printf ("Setup error = %d\n", error);
   exit(1);
99 }
   yp = root.yp;

   for (j=0; j<Nexp; j++) // para cada dado experimental
103 {
   gama_dot = gama_dot_exp[j];

   if (error = dasslc (STEADY_STATE, &root, residuals, &t, tout, NULL,
```

```
    NULL), error < 0)
{printf ("error = %d\n", error);
break;}

tau_12=tau_11=tau_22=0;

//Somatório taus
for (k=0;k<M;k++)
{
tau_11 += root.y[k*3];
tau_22 += root.y[k*3+1];
tau_12 += root.y[k*3+2];
}

// Cálculo da viscosidade de cisalhamento
eta_num[j]=(tau_12/gama_dot_exp[j])*1e-5;

// Cálculo do primeiro termo da função objetivo
sgama+=(eta_exp[j] - eta_num[j])*(eta_exp[j] - eta_num[j]);
etaexp = eta_exp[j];

printf("exp=%d: tau_11=%g tau_22=%g  tau_12=%g eta_exp=%g eta_num=%g\n"
    , j+1, tau_11,  tau_22, tau_12, etaexp,  eta_num[j]);

// Escreve resultados em um arquivo de saída
FILE *pR;

pR = fopen ("Resultado_rotacional","a");
if (pR!=NULL)
{
fprintf(pR,"exp=%d: gama_dot_exp:%g  tau_11=%g tau_22=%g  tau_12=%g
    eta_exp=%g eta_num=%g\n",j+1, gama_dot_exp[j], tau_11,  tau_22,
    tau_12, etaexp, eta_num[j]);
fclose (pR);
}

pR = fopen ("Resultado_etaexp_etanum","a+");
if (pR!=NULL)
{
fprintf(pR,"%g %g %g\n", gama_dot_exp[j], etaexp, eta_num[j]);

fclose (pR);
}

}

printf("sgama=%g\n",sgama);
```

```
151 FILE *pS; // Escreve os valores de sgama em um arquivo de saída

153 pS = fopen ("Sgama","a");
    if (pS!=NULL)
155 {
    fprintf(pS,"sgama=%g\n", sgama);
157 fclose (pS);
    }

    daStat (root.savefile, &root);
161 daFree (&root);


    if (error < 0)
165 {
    printf("Erro na integração: %d\n", error);
167 exit(1);
    }

    /* main */
171 // free(v); free(Nexp);
    return(sgama);

    }

    //Integração
177 BOOL
    residuals (PTR_ROOT *root, REAL t, REAL *y, REAL *yp, REAL *res, BOOL *
       jac)
179 {
    BOOL error = FALSE;
181 FAST int i, j, k, w;
    int rank, *index;

    if (*jac)
185 {
    rank = root -> jac.rank;
187 index = root -> jac.index;
    }
189 else rank = root -> rank;

191 for (w = 0; w < rank; w++)
    {
193 i = (*jac ? index[w] : w); // variáveis
    j = i / 3;  //número de modos
195 k = i % 3; // case
```

```
    switch (k)
197 {
    // Modelo de Giesekus
199 case 0: res[i] = yp[i]+y[i]+alfa[j]*(lambda[j]/etaP[j])*(y[i]*y[i]+y[i
        +2]*y[i+2])-2*lambda[j]*gama_dot*y[i+2]; break; //tau11
    case 1: res[i] = yp[i]+y[i]+alfa[j]*(lambda[j]/etaP[j])*(y[i]*y[i]+y[i
        +1]*y[i+1]); break; //tau22
201 case 2: res[i] = yp[i]+y[i]+alfa[j]*(lambda[j]/etaP[j])*(y[i-2]*y[i]+y[
        i]*y[i-1])-lambda[j]*gama_dot*y[i-1]-etaP[j]*gama_dot; break; //
        tau12
    default: error = -1;
203 }
    }

    return (error);
207 }
    /* residuals */

    #define PD(i,j) (*(pd + rank * (i) + j))

    BOOL
213 jacobian (PTR_ROOT *root, REAL t, REAL *y, REAL *yp, REAL cj, void *ja,
         DASSLC_RES *residuals)
    {
215 int rank = root -> rank;
    REAL *pd = (REAL *)ja;

    return FALSE;
219 }                               /* jacobian */


    /* preconditioner: P x = b, where b also returns x */
223 BOOL
    psolver (PTR_ROOT *root, REAL *b, DASSLC_RES *residuals)
225 {
    REAL cj = root -> iter.cj;

    return FALSE;
229 }                               /* psolver */
```

Código D.2: EPTT `modelo.c`.

```
1 #include "dasslc.h"
  #include <math.h>
3 #include <stdio.h>
  #include <stdlib.h>
```

```
// Mapeamento das variáveis de estado
#define M 5  //Número de modos de relaxação
#define dim (3*M) //Número de variáveis de estado
#define Nexp 46 //Número de dados experimentais (reometria rotacional e
     capilar – arquivo gama_dot_exp.dat)
#define ncol 2 //Número de colunas de dados do arquivo gama_dot_exp.dat
#define nout 3 //Número de variáveis de saída – tau11, tau22, tau12
(para cada modo de relaxação)
#define N (Nexp*M)   //Número de resultados – eta_num (para cada
   gama_dot experimental e cada modo de relaxação)
#define Nexpc (Nexp*ncol) //Número total de dados do arquivo
   gama_dot_exp.dat

DASSLC_RES residuals;
DASSLC_JAC jacobian;
DASSLC_PSOL psolver;
void armazena(REAL *, REAL *);

//Parâmetros dos termos lineares e estimativa para os parâmetros dos
   termos  não lineares
double  etaP[M]= {680.46, 3315.49, 8994.60, 10804.62, 6641.29}; //140°C
double  lambda[M]={0.002, 0.015, 0.109, 0.833, 7.572}; //140°C
double  alfa[M]={0.5, 0.5, 0.5, 0.5, 0.5}; // Estimativa inicial para
   os
parâmetros dos termos não lineares. Será atualizado na estimação
double  csi[M]={0.25, 0.25, 0.25, 0.25, 0.25};//  Estimativa inicial
   para os
parâmetros dos termos não lineares. Será atualizado na estimação

double gama_dot_exp[Nexp], gama_dot;
double eta_exp[Nexp], etaexp;

REAL realmin=1e-16;

//Leitura dos dados experimentais do arquivo gama_dot_exp.dat

double gamaponto(double *x0)
{
PTR_ROOT root;
BOOL error;
FILE *arq, *fl, *fl1;
REAL y[dim], x[N][nout], tempo[N], *yp;
char *inputfile="modelo.dat" ;
REAL t = 0., h=0.01, tout=h, tf =h*(N-1);
FAST int i, j, k;
REAL sgama=0;
REAL eta_num[Nexp], tau_11, tau_12, tau_22;
```

```
47 double alfa0[M] = {x0[0], x0[1], x0[2], x0[3], x0[4]};
   double csi0[M] = {x0[5], x0[6], x0[7], x0[8], x0[9]};


51 FILE *p;

53 double v[Nexpc];

55 p = fopen("gama_dot_exp.dat","r");
   if (p == NULL) { // teste se abriu mesmo
57 fprintf(stderr, "não deu para abrir arquivo\n");
   return(1);
59 }

61 for (k = 0; k < M; k++)
   {
63 alfa[k] = alfa0[k];
   csi[k] =  csi0[k];
65 printf("alfa0[%d] = %g\n", k, alfa0[k]);
   printf("csi0[%d] = %g\n", k, csi0[k]);


69 FILE *pfile; // Escreve os alfas e csis em um arquivo de saída
   pfile = fopen ("alfa","a");
71 if (pfile!=NULL)
   {
73 fprintf(pfile,"alfa0[%d] = %g\n", k, alfa0[k]);
   fclose (pfile);
75 }

77 pfile = fopen ("csi","a");
   if (pfile!=NULL)
79 {
   fprintf(pfile,"csi0[%d] = %g\n", k, csi0[k]);
81 fclose (pfile);
   }
83 }

85 for (i=0;i<Nexpc;i++)
   {
87 fscanf(p,"%lE",&v[i]);
   if (feof(p)){
89 break; // sai do laço sem incrementar o i
   }
91 }
   fclose(p);
93 printf("lido %d inteiros no arquivo\n", i);
```

```
95 for (i = 0; i <Nexp; i++)
   {
97 gama_dot_exp[i]=v[2*i];
   eta_exp[i]=v[2*i+1]*1e-5;
99 printf("gama_dot_exp[%d] = %g\n", i, gama_dot_exp[i]);
   printf("eta_exp[%d] = %g\n", i, eta_exp[i]);
101 }

103 //Condições iniciais para as variáveis
   for (k=0;k<M;k++)
105 {
   y[k*3]=0.01;
107 y[k*3+1]=0;
   y[k*3+2]=etaP[k]*gama_dot_exp[0];
109 }

111 tout = h;
   if (error = daSetup (inputfile, &root, residuals, dim, t, y, NULL, NULL
       , NULL, NULL), error)
113 {
   printf ("Setup error = %d\n", error);
115 exit(1);
   }
117 yp = root.yp;

119 for (j=0; j<Nexp; j++) // para cada dado experimental
   {
121 gama_dot = gama_dot_exp[j];

123 if (error = dasslc (STEADY_STATE, &root, residuals, &t, tout, NULL,
       NULL), error < 0)
   {printf ("error = %d\n", error);
125 break;}

127 tau_12=tau_11=tau_22=0;

129 //Somatório taus
   for (k=0;k<M;k++)
131 {
   tau_11 += root.y[k*3];
133 tau_22 += root.y[k*3+1];
   tau_12 += root.y[k*3+2];
135 }

137 // Cálculo da viscosidade de cisalhamento
   eta_num[j]=(tau_12/gama_dot_exp[j])*1e-5;
```

```
    // Cálculo do primeiro termo da função objetivo
141 sgama+=(eta_exp[j] - eta_num[j])*(eta_exp[j] - eta_num[j]);
    etaexp = eta_exp[j];

    printf("exp=%d: tau_11=%g tau_22=%g  tau_12=%g eta_exp=%g eta_num=%g\n"
        , j+1, tau_11,  tau_22, tau_12, etaexp,  eta_num[j]);

    // Escreve resultados em um arquivo de saída
147 FILE *pR;

149 pR = fopen ("Resultado_rotacional","a");
    if (pR!=NULL)
151 {
    fprintf(pR,"exp=%d: gama_dot_exp:%g  tau_11=%g tau_22=%g  tau_12=%g
        eta_exp=%g eta_num=%g\n",j+1, gama_dot_exp[j], tau_11,  tau_22,
        tau_12, etaexp, eta_num[j]);
153 fclose (pR);
    }

    pR = fopen ("Resultado_etaexp_etanum","a+");
157 if (pR!=NULL)
    {
159 fprintf(pR,"%g %g %g\n", gama_dot_exp[j], etaexp, eta_num[j]);

161 fclose (pR);
    }

    }

    printf("sgama=%g\n",sgama);

    FILE *pS; // Escreve os valores de sgama em um arquivo de saída

    pS = fopen ("Sgama","a");
171 if (pS!=NULL)
    {
173 fprintf(pS,"sgama=%g\n", sgama);
    fclose (pS);
175 }

177 daStat (root.savefile, &root);
    daFree (&root);


181 if (error < 0)
    {
```

```
183 printf("Erro na integração: %d\n", error);
    exit(1);
185 }

187 /* main */
    // free(v); free(Nexp);
189 return(sgama);

191 }

193 //Integração
    BOOL
195 residuals (PTR_ROOT *root, REAL t, REAL *y, REAL *yp, REAL *res, BOOL *
        jac)
    {
197 BOOL error = FALSE;
    FAST int i, j, k, w;
199 int rank, *index;

201 if (*jac)
    {
203 rank = root -> jac.rank;
    index = root -> jac.index;
205 }
    else rank = root -> rank;

    for (w = 0; w < rank; w++)
209 {
    i = (*jac ? index[w] : w); // variáveis
211 j = i / 3;  //número de modos
    k = i % 3; // case
213 switch (k)
    {
215 // Modelo de PTT-Exponencial
    case 0: res[i]= yp[i]+(1/lambda[k])*(y[i]+(exp((epsilon[k]*(lambda[k]/
        etaP[k]))*(y[i]+y[i+1]))-1)*y[i]+lambda[k]*(-2*gama_dot*y[i+2]+zeta
        [k]*gama_dot*y[i+2])); break; //tau11

    case 1: res[i] = yp[i]+(1/lambda[k])*(y[i]+(exp((epsilon[k]*(lambda[k]/
        etaP[k]))*(y[i-1]+y[i]))-1)*y[i]+lambda[k]*(zeta[k]*gama_dot*y[i
        +1])); break; //tau22

    case 2: res[i] = yp[i]+(1/lambda[k])*(-etaP[k]*gama_dot+y[i]+(exp((
        epsilon[k]*(lambda[k]/etaP[k]))*(y[i-2]+y[i-1]))-1)*y[i]-lambda[k
        ]*(gama_dot*y[i-1])+(lambda[k]*zeta[k]*gama_dot/2)*(y[i-2]+y[i-1]))
        ; break;//tau12
```

```
    }
223 }
    return (error);
225 }

227 /* residuals */

229 #define PD(i,j) (*(pd + rank * (i) + j))

231 BOOL
    jacobian (PTR_ROOT *root, REAL t, REAL *y, REAL *yp, REAL cj, void *ja,
        DASSLC_RES *residuals)
233 {
    int rank = root -> rank;
235 REAL *pd = (REAL *)ja;

237 return FALSE;
    }                               /* jacobian */


241 /* preconditioner: P x = b, where b also returns x */
    BOOL
243 psolver (PTR_ROOT *root, REAL *b, DASSLC_RES *residuals)
    {
245 REAL cj = root -> iter.cj;

247 return FALSE;
    }                               /* psolver */
```

A atualização do arquivo `viscoelasticProperties` do *solver* viscoelasticFluidFoam, a chamada do viscoelasticFluidFoam para a realização da simulação do escoamento, a obtenção dos valores de PSD_i^{sim} e o cálculo da função objetivo, são etapas realizadas no arquivo `objective.c`. A seguir, estão apresentadas as implementações para a estimação de parâmetros dos modelos de Giesekus e EPTT, respectivamente, para o experimento a 140°C e a 0,5 mm/s.

Código D.3: Giesekus `objective.c`.

```
 #include <stdio.h>
2 #include <malloc.h>

4 double gamaponto(double *alfa0);

6 double S (double *x, void *PSDaux)
  {
8 int i;
  int N2 = 108; //Número total de dados do arquivo PSD
```

```
10  int ncol2 = 4; // Número de colunas de dados do arquivo PSD
    int Nexp = N2/ncol2;
12  double *v3; //
    int j;
14  double *PSDsim, *PSDexp = (double*)PSDaux;
    double Saux, sum=0;
16  int flag=1;

18  for (j=0;j<Nexp;j++) // para cada dado experimental
    {
20  printf("PSDexp[%d] = %g\n", j, PSDexp[j]);
    }

   // Abre o arquivo viscoelasticProperties para a atualização dos
24 parâmetros
   // Modelo de Giesekus com 4 modos de relaxação
26  FILE *pFile;

28  pFile = fopen ("constant/viscoelasticProperties","wt");
    if (pFile!=NULL)
30  {
    printf("Gerando arquivo de propriedades para x1=%g, x2=%g, x3=%g, x4=%
       g\n", x[0],x[1],x[2],x[3]);
32  fputs ("FoamFile\n",pFile);
    fputs ("{\n",pFile);
34  fputs ("version 2.0;\n",pFile);
    fputs ("format ascii;\n",pFile);
36  fputs ("class dictionary;\n",pFile);
    fputs ("object viscoelasticProperties;\n",pFile);
38  fputs ("}\n",pFile);
    fputs (" \n",pFile);
40  fputs ("rheology\n",pFile);
    fputs ("{\n",pFile);
42  fputs (" \n",pFile);
    fputs ("type multiMode;\n",pFile);
44  fputs (" \n",pFile);
    fputs ("models\n",pFile);
46  fputs ("(\n",pFile);
    fputs ("first\n",pFile);
48  fputs ("{\n",pFile);
    fputs ("type Giesekus;\n",pFile);
50  fputs ("rho rho [1 -3 0 0 0 0 0] 950;\n",pFile);
    fputs ("etaS etaS [1 -1 -1 0 0 0 0] 0.1;\n",pFile);
52  fputs ("etaP etaP [1 -1 -1 0 0 0 0] 1036.247;\n",pFile);
    fputs ("lambda lambda [0 0 1 0 0 0 0] 0.003;\n",pFile);
54  fprintf(pFile,"alpha alpha [0 0 0 0 0 0 0] %g;\n",x[0]);
    fputs ("}\n",pFile);
```

```
56  fputs ("second\n",pFile);
    fputs ("{\n",pFile);
58  fputs ("type Giesekus;\n",pFile);
    fputs ("rho rho [1 -3 0 0 0 0 0] 950;\n",pFile);
60  fputs ("etaS etaS [1 -1 -1 0 0 0 0] 0.1;\n",pFile);
    fputs ("etaP etaP [1 -1 -1 0 0 0 0] 6211.861;\n",pFile);
62  fputs ("lambda lambda [0 0 1 0 0 0 0] 0.030;\n",pFile);
    fprintf(pFile,"alpha alpha [0 0 0 0 0 0 0] %g;\n",x[1]);
64  fputs ("}\n",pFile);
    fputs ("third\n",pFile);
66  fputs ("{\n",pFile);
    fputs ("type Giesekus;\n",pFile);
68  fputs ("rho rho [1 -3 0 0 0 0 0] 950;\n",pFile);
    fputs ("etaS etaS [1 -1 -1 0 0 0 0] 0.1;\n",pFile);
70  fputs ("etaP etaP [1 -1 -1 0 0 0 0] 13603.685;\n",pFile);
    fputs ("lambda lambda [0 0 1 0 0 0 0] 0.344;\n",pFile);
72  fprintf(pFile,"alpha alpha [0 0 0 0 0 0 0] %g;\n",x[2]);
    fputs ("}\n",pFile);
74  fputs ("fourth\n",pFile);
    fputs ("{\n",pFile);
76  fputs ("type Giesekus;\n",pFile);
    fputs ("rho rho [1 -3 0 0 0 0 0] 950;\n",pFile);
78  fputs ("etaS etaS [1 -1 -1 0 0 0 0] 0.1;\n",pFile);
    fputs ("etaP etaP [1 -1 -1 0 0 0 0] 9289.565;\n",pFile);
80  fputs ("lambda lambda [0 0 1 0 0 0 0] 4.764;\n",pFile);
    fprintf(pFile,"alpha alpha [0 0 0 0 0 0 0] %g;\n",x[3]);
82  fputs ("}\n",pFile);
    fputs (");\n",pFile);
84  fputs ("}\n",pFile);

86  fclose (pFile);
    }
88  // Chamada do solver viscoelasticFluidFoam
    system("viscoelasticFluidFoam >> log");
90  printf("ViscoelasticFluidFoam");
    /*
92  while (flag)
    {
94  FILE *fp = fopen("watchdog.txt","rt");
    fscanf(fp,"%d", &flag);
96  }
    */
98 // Pós-processamento do solver viscoelasticFluidFoam para a obtenção de
       PSDsim
    system("stressDifferences");
100 system("sample");
```

```
102 v3 = (double *)malloc(N2 * sizeof(double));
    PSDsim = (double *)calloc(Nexp, sizeof(double));

    // Abre o arquivo centerline-some-points_PSD.xy obtido após a etapa de
        pós-processamento do solver
106 pFile = fopen("sets/120/centerline-some-points_PSD.xy","r");
    if (pFile == NULL) { // Testar se o arquivo abriu
108 fprintf(stderr, "não deu para abrir arquivo\n");
    return(1);
110 }

112 for (j=0;j<N2;j++)
    {
114 fscanf(pFile,"%lE",&v3[j]);
    if (feof(pFile)){
116  break; // sai do laco sem incrementar o i
    }
118 }

120 fclose(pFile);
    printf("lido %d inteiros no arquivo\n", j);
122 // imprimindo os inteiros lidos

124 for (j = 0; j < Nexp; j++){ // para cada dado experimental
    PSDsim[j]=(v3[4*j+3])*1e-5;
126 printf("PSDsim[%d] = %g\n", j, PSDsim[j]);
    }

     // Cálculo do segundo termo da função objetivo
130 for (j=0;j<Nexp;j++) // para cada dado experimental
    {
132 Saux = (PSDexp[j] - PSDsim[j])*(PSDexp[j] - PSDsim[j]);
    printf("Saux[%d] = %g\n", j, Saux);

    // Soma do segundo termo da função objetivo para todos os experimentos
136 sum += Saux;

138 // Escreve PSD experimental e simulado em um arquivo de saída
    FILE *fp;
140 fp = fopen ("PSD","a");
    if (fp!=NULL)
142 {
    fprintf(fp,"PSDexp[%d] = %g  PSDsim[%d] = %g\n", j, PSDexp[j], j,
       PSDsim[j]);
144 fclose (fp);
    }
146 }
```

```
148 printf("Sum_Saux = %g\n", sum);

150  // Escreve o segundo termo da função objetivo em um arquivo de saída
    FILE *fs;
152 fs = fopen ("Sum_Saux","a");
    if (fs!=NULL)
154 {
    fprintf(fs,"Sum_Saux = %g\n", sum);
156 fclose (fs);
    }

    // Adição do primeiro termo da função objetivo. Valor total da função
       objetivo com as duas contribuções
160 sum += gamaponto(x);

162 // Escreve o valor da função objetivo em um arquivo de saída
    printf("Sum = %g\n", sum);

    fs = fopen ("Sum","a");
166 if (fs!=NULL)
    {
168 fprintf(fs,"Sum = %g\n", sum);
    fclose (fs);
170 }

172 free(PSDsim);
    free(v3);

    return (sum);
176 }
```

Código D.4: EPTT `objective.c`.

```
    #include <stdio.h>
2   #include <malloc.h>

4   double gamaponto(double *x0);

6   double S (double *x, void *PSDaux)
    {
8   int i;
    int N2 = 108; //Número total de dados do arquivo PSD
10  int ncol2 = 4; // Número de colunas de dados do arquivo PSD
    int Nexp = N2/ncol2;
12  double *v3; //
    int j;
```

```
14  double *PSDsim, *PSDexp = (double*)PSDaux;
    double Saux, sum=0;
16  int flag=1;

18  for (j=0;j<Nexp;j++) // para cada dado experimental
    {
20  printf("PSDexp[%d] = %g\n", j, PSDexp[j]);
    }

    // Abre o arquivo viscoelasticProperties para a atualização dos
24  parâmetros
    // Modelo de EPTT com 5 modos de relaxação
26  FILE *pFile;

28  pFile = fopen ("constant/viscoelasticProperties","wt");
    if (pFile!=NULL)
30  {
    printf("Gerando arquivo de propriedades para x1=%g, x2=%g, x3=%g, x4=%
       g, x5=%g, x6=%g, x7=%g, x8=%g, x9=%g, x10=%g\n ", x[0],x[1],x[2],x
       [3],x[4],x[5],x[6],x[7],x[8],x[9]);
32  fputs ("FoamFile\n",pFile);
    fputs ("{\n",pFile);
34  fputs ("version 2.0;\n",pFile);
    fputs ("format ascii;\n",pFile);
36  fputs ("class dictionary;\n",pFile);
    fputs ("object viscoelasticProperties;\n",pFile);
38  fputs ("}\n",pFile);
    fputs (" \n",pFile);
40  fputs ("rheology\n",pFile);
    fputs ("{\n",pFile);
42  fputs (" \n",pFile);
    fputs ("type multiMode;\n",pFile);
44  fputs (" \n",pFile);
    fputs ("models\n",pFile);
46  fputs ("(\n",pFile);
    fputs ("first\n",pFile);
48  fputs ("{\n",pFile);
    fputs ("type PTT-Exponential;\n",pFile);
50  fputs ("rho rho [1 -3 0 0 0 0 0] 950;\n",pFile);
    fputs ("etaS etaS [1 -1 -1 0 0 0 0] 0.1;\n",pFile);
52  fputs ("etaP etaP [1 -1 -1 0 0 0 0] 680.46;\n",pFile);
    fputs ("lambda lambda [0 0 1 0 0 0 0] 0.002;\n",pFile);
54  fprintf(pFile,"alfa alfa [0 0 0 0 0 0 0] %g;\n",x[0]);
    fprintf(pFile,"csi csi  [0 0 0 0 0 0 0] %g;\n",x[5]);
56  fputs ("}\n",pFile);
    fputs ("second\n",pFile);
58  fputs ("{\n",pFile);
```

```
    fputs ("type PTT_Exponential;\n",pFile);
60  fputs ("rho rho [1 -3 0 0 0 0 0] 950;\n",pFile);
    fputs ("etaS etaS [1 -1 -1 0 0 0 0] 0.1;\n",pFile);
62  fputs ("etaP etaP [1 -1 -1 0 0 0 0] 3315.49;\n",pFile);
    fputs ("lambda lambda [0 0 1 0 0 0 0] 0.015;\n",pFile);
64  fprintf(pFile,"alfa alfa [0 0 0 0 0 0 0] %g;\n",x[1]);
    fprintf(pFile,"csi csi  [0 0 0 0 0 0 0] %g;\n",x[6]);
66  fputs ("}\n",pFile);
    fputs ("third\n",pFile);
68  fputs ("{\n",pFile);
    fputs ("type PTT_Exponential;\n",pFile);
70  fputs ("rho rho [1 -3 0 0 0 0 0] 950;\n",pFile);
    fputs ("etaS etaS [1 -1 -1 0 0 0 0] 0.1;\n",pFile);
72  fputs ("etaP etaP [1 -1 -1 0 0 0 0] 8994.60;\n",pFile);
    fputs ("lambda lambda [0 0 1 0 0 0 0] 0.109;\n",pFile);
74  fprintf(pFile,"alfa alfa [0 0 0 0 0 0 0] %g;\n",x[2]);
    fprintf(pFile,"csi csi  [0 0 0 0 0 0 0] %g;\n",x[7]);
76  fputs ("}\n",pFile);
    fputs ("fourth\n",pFile);
78  fputs ("{\n",pFile);
    fputs ("type PTT_Exponential;\n",pFile);
80  fputs ("rho rho [1 -3 0 0 0 0 0] 950;\n",pFile);
    fputs ("etaS etaS [1 -1 -1 0 0 0 0] 0.1;\n",pFile);
82  fputs ("etaP etaP [1 -1 -1 0 0 0 0] 10804.62;\n",pFile);
    fputs ("lambda lambda [0 0 1 0 0 0 0] 0.833;\n",pFile);
84  fprintf(pFile,"alfa alfa [0 0 0 0 0 0 0] %g;\n",x[3]);
    fprintf(pFile,"csi  csi  [0 0 0 0 0 0 0] %g;\n",x[8]);
86  fputs ("}\n",pFile);
    fputs ("fifth\n",pFile);
88  fputs ("{\n",pFile);
    fputs ("type PTT_Exponential;\n",pFile);
90  fputs ("rho rho [1 -3 0 0 0 0 0] 950;\n",pFile);
    fputs ("etaS etaS [1 -1 -1 0 0 0 0] 0.1;\n",pFile);
92  fputs ("etaP etaP [1 -1 -1 0 0 0 0] 6641.29;\n",pFile);
    fputs ("lambda lambda [0 0 1 0 0 0 0] 7.572;\n",pFile);
94  fprintf(pFile,"alfa alfa [0 0 0 0 0 0 0] %g;\n",x[4]);
    fprintf(pFile,"csi  csi  [0 0 0 0 0 0 0] %g;\n",x[9]);
96  fputs ("}\n",pFile);
    fputs (");\n",pFile);
98  fputs ("}\n",pFile);

100 fclose (pFile);

102 }
    // Chamada do solver viscoelasticFluidFoam
104 system("viscoelasticFluidFoam >> log");
    printf("ViscoelasticFluidFoam");
```

```
106 /*
    while (flag)
108 {
    FILE *fp = fopen("watchdog.txt","rt");
110 fscanf(fp,"%d", &flag);
    }
112 */
    // Pós-processamento do solver viscoelasticFluidFoam para a obtenção
       de PSDsim
114 system("stressDifferences");
    system("sample");

    v3 = (double *)malloc(N2 * sizeof(double));
118 PSDsim = (double *)calloc(Nexp, sizeof(double));

120 // Abre o arquivo centerline-some-points_PSD.xy obtido após a etapa de
        pós-processamento do solver
    pFile = fopen("sets/130/centerline-some-points_PSD.xy","r");
122 if (pFile == NULL) { // Testar se o arquivo abriu
    fprintf(stderr, "não deu para abrir arquivo\n");
124 return(1);
    }

    for (j=0;j<N2;j++)
128 {
    fscanf(pFile,"%lE",&v3[j]);
130 if (feof(pFile)){
    break; // sai do laco sem incrementar o i
132 }
    }

    fclose(pFile);
136 printf("lido %d inteiros no arquivo\n", j);
    // imprimindo os inteiros lidos

    for (j = 0; j < Nexp; j++){ // para cada dado experimental
140 PSDsim[j]=(v3[4*j+3])*1e-5;
    printf("PSDsim[%d] = %g\n", j, PSDsim[j]);
142 }

144 // Cálculo do segundo termo da função objetivo
    for (j=0;j<Nexp;j++) // para cada dado experimental
146 {
    Saux = (PSDexp[j] - PSDsim[j])*(PSDexp[j] - PSDsim[j]);
148 printf("Saux[%d] = %g\n", j, Saux);

150 // Soma do segundo termo da função objetivo para todos os experimentos
```

```
    sum += Saux;

    // Escreve PSD experimental e simulado em um arquivo de saída
154 FILE *fp;
    fp = fopen ("PSD","a");
156 if (fp!=NULL)
    {
158 fprintf(fp,"PSDexp[%d] = %g  PSDsim[%d] = %g\n", j, PSDexp[j], j,
       PSDsim[j]);
    fclose (fp);
160 }
    }

    printf("Sum_Saux = %g\n", sum);

    // Escreve o segundo termo da função objetivo em um arquivo de saída
166 FILE *fs;
    fs = fopen ("Sum_Saux","a");
168 if (fs!=NULL)
    {
170 fprintf(fs,"Sum_Saux = %g\n", sum);
    fclose (fs);
172 }

174 // Adição do primeiro termo da função objetivo. Valor total da função
       objetivo com as duas contribuções
    sum += gamaponto(x);

    // Escreve o valor da função objetivo em um arquivo de saída
178 printf("Sum = %g\n", sum);

180 fs = fopen ("Sum","a");
    if (fs!=NULL)
182 {
    fprintf(fs,"Sum = %g\n", sum);
184 fclose (fs);
    }

    free(PSDsim);
188 free(v3);

190 return (sum);
    }
```

A leitura dos dados experimentais de diferença de tensões principais (arquivo `PSD_exp.dat`) e a minimização da função objetivo com o método RComplex são

realizadas no arquivo `otimiza.c`. A seguir, estão apresentadas as implementações para a estimação de parâmetros dos modelos de Giesekus e EPTT, respectivamente, para o experimento a 140°C e a 0,5 mm/s.

Código D.5: Giesekus `otimiza.c`.

```
#include <stdio.h>
#include <math.h>
#include <stdlib.h>
#include <stdio.h>
#include <malloc.h>

  double RComplex(double (*S)(double *, void *), void (*Res)(double
     *, double *, void *), double *x0,
double *tam, double tolx, double tolS, double tolr, double tolC, int
    n,
int nrd, int nri, int r, int maxit, int *c, int *cr, int flag, void *
    user, int *status, FILE *outp);
double MaxRes(double *x);

double S (double *x, void *user);

void Res (double *x, double *g, void *user)
{
// Restrição: 0 < g(x) < 1
g[0] = 1e-4-x[0];
g[1] = x[0]-1;
g[2] = 1e-4-x[1];
g[3] = x[1]-1;
g[4] = 1e-4-x[2];
g[5] = x[2]-1;
g[6] = 1e-4-x[3];
g[7] = x[3]-1;
}

int
main ()
{
double So, xo[4] = {0.5,0.5,0.5,0.5}, tam[4] = {0.05,0.05,0.05,0.05};
     // estimativa inicial para os parâmetros
int c, cr, st;
FILE *pFile;

FILE *p;

int N = 54; //Número de dados do arquivo PSD_exp.dat
int ncol = 2; // Número de colunas de dados do arquivo PSD_exp.dat

double *v;
int t, i;
int Nexp = N/ncol;
double *PSDexp;
```

```
v = (double *)malloc(N * sizeof(double));
PSDexp = (double *)malloc(Nexp * sizeof(double));

//Abre o arquivo PSD_exp.dat
p = fopen("PSD_exp.dat","r");
if (p == NULL) { // teste se abriu mesmo
fprintf(stderr, "não deu para abrir arquivo\n");
return(1);
}

for (i=0;i<N;i++)
{
fscanf(p,"%lE",&v[i]);
if (feof(p)){
 break; // sai do laco sem incrementar o i
}
}
t = i;
fclose(p);
//Escreve um aquivo de saída Solução contendo os parâmetros e
o valor da função objetivo
pFile = fopen ("Solucao","wt");

printf("lido %d inteiros no arquivo\n", t);
// imprimindo os inteiros lidos
/*for (i = 0; i < t; i++){
printf("vet[%d] = %f\n", i, v[i]);
}*/

for (i = 0; i < N/ncol; i++){  // para cada dado experimental
PSDexp[i]=v[2*i+1];
printf("PSDexpantes[%d] = %g\n", i, PSDexp[i]);
}

/*for (i = 0; i < N/ncol; i++){  // para cada dado experimental
printf("PSDexp[%d] = %f\n", i, PSDexp[i]);
}*/

// Chamada do RComplex
  So = RComplex (S, Res, xo, tam, 1e-4, 1e-4, 1e-4, 1e-4, 4, 8, 0, 0,
       400, &c, &cr,1,(void *)PSDexp,&st, pFile);

printf ("Solucao:  xo = [%g, %g, %g, %g], So = %g\n",xo[0], xo[1], xo
   [2], xo[3], So);
printf ("Numero de avaliacoes da funcao objetivo: %d\n", c);
printf ("Numero de avaliacoes da restricao: %d\n", cr);
```

```
    printf ("Maxima violacao da restricao: %g\n", MaxRes(xo));

    //Arquivos de saída
91  if (pFile!=NULL)
    {
93  fprintf(pFile,"Solucao: xo = [%g, %g, %g, %g], So = %g\n", xo[0], xo
        [1], xo[2], xo[3], So);
    fclose (pFile);
95  }

97  pFile = fopen ("Numero_avaliacoes_funcao_objetivo","a");
    if (pFile!=NULL)
99  {
    fprintf(pFile,"Numero de avaliacoes da funcao objetivo: %d\n", c);
101 fclose (pFile);
    }

    pFile = fopen ("Numero_avaliacoes_restricao","a");
105 if (pFile!=NULL)
    {
107 fprintf(pFile,"Numero de avaliacoes da restricao: %d\n", cr);
    fclose (pFile);
109 }

111 free(v); free(PSDexp);

113 return 0;
    }
```

Código D.6: EPTT `otimiza.c`.

```
1   #include <stdio.h>
    #include <math.h>
3   #include <stdlib.h>
    #include <stdio.h>
5   #include <malloc.h>

7   double RComplex(double (*S)(double *, void *), void (*Res)(double *,
        double *, void *), double *x0,
    double *tam, double tolx, double tolS, double tolr, double tolC, int
        n,
9   int nrd, int nri, int r, int maxit, int *c, int *cr, int flag, void
       *user, int *status, FILE *outp);
    double MaxRes(double *x);

    double S (double *x, void *user);
```

```
void Res (double *x, double *g, void *user)
{
// Restrição: 0 < g(x) < 1  (alfa)
g[0] = 1e-4-x[0];
g[1] = x[0]-1;
g[2] = 1e-4-x[1];
g[3] = x[1]-1;
g[4] = 1e-4-x[2];
g[5] = x[2]-1;
g[6] = 1e-4-x[3];
g[7] = x[3]-1;
g[8] = 1e-4-x[4];
g[9] = x[4]-1;
// 0 < g(x) < 0.4 (csi)
g[10] = 1e-4-x[5];
g[11] = x[5]-0.4;
g[12] = 1e-4-x[6];
g[13] = x[6]-0.4;
g[14] = 1e-4-x[7];
g[15] = x[7]-0.4;
g[16] = 1e-4-x[8];
g[17] = x[8]-0.4;
g[18] = 1e-4-x[9];
g[19] = x[9]-0.4;
}

int
main ()
{
double So, xo[10] = {0.5, 0.5, 0.5, 0.5, 0.5, 0.25, 0.25, 0.25,
   0.25, 0.25},
 tam[10] = {0.05,0.05,0.05,0.05,0.05,0.03,0.03,0.03,0.03,0.03};
 // estimativa inicial para os parâmetros

int c, cr, st;
FILE *pFile;

FILE *p;

int N = 54; //Número de dados do arquivo PSD_exp.dat
int ncol = 2; // Número de colunas de dados do arquivo PSD_exp.dat

double *v;
int t, i;
int Nexp = N/ncol;
double *PSDexp;
```

```
    v = (double *)malloc(N * sizeof(double));
61  PSDexp = (double *)malloc(Nexp * sizeof(double));

63  //Abre o arquivo PSD_exp.dat
    p = fopen("PSD_exp.dat","r");
65  if (p == NULL) { // teste se abriu mesmo
    fprintf(stderr, "não deu para abrir arquivo\n");
67  return(1);
    }

    for (i=0;i<N;i++)
71  {
    fscanf(p,"%lE",&v[i]);
73  if (feof(p)){
    break; // sai do laco sem incrementar o i
75  }
    }
77  t = i;
    fclose(p);
79  //Escreve um aquivo de saída Solução contendo os parâmetros e
    o valor da função objetivo
81  pFile = fopen ("Solucao","wt");

83  printf("lido %d inteiros no arquivo\n", t);
    // imprimindo os inteiros lidos
85  /*for (i = 0; i < t; i++){
    printf("vet[%d] = %f\n", i, v[i]);
87  }*/

89  for (i = 0; i < N/ncol; i++){  // para cada dado experimental
    PSDexp[i]=v[2*i+1];
91  printf("PSDexpantes[%d] = %g\n", i, PSDexp[i]);
    }

    /*for (i = 0; i < N/ncol; i++){  // para cada dado experimental
95  printf("PSDexp[%d] = %f\n", i, PSDexp[i]);
    }*/

    // Chamada do RComplex
99  So = RComplex (S, Res, xo, tam, 1e-4, 1e-4, 1e-4, 1e-4, 10, 20, 0,
        0, 400, &c, &cr,1,(void *)PSDexp,&st, pFile);

101 printf ("Solucao:  xo = [%g, %g, %g, %g, %g, %g, %g, %g, %g, %g], So
        = %g\n",xo[0], xo[1], xo[2], xo[3], xo[4], xo[5], xo[6], xo[7],
        xo[8], xo[9], So);
    printf ("Numero de avaliacoes da funcao objetivo: %d\n", c);
103 printf ("Numero de avaliacoes da restricao: %d\n", cr);
```

```
    printf ("Maxima violacao da restricao: %g\n", MaxRes(xo));

    //Arquivos de saída
    if (pFile!=NULL)
    {
   fprintf(pFile,"Solucao: xo = [%g, %g, %g, %g, %g, %g, %g, %g, %g
      ], So = %g\n", xo[0], xo[1], xo[2], xo[3], xo[4], xo[5], xo[6],
      xo[7], xo[8], xo[9], So);
     fclose (pFile);
    }

    pFile = fopen ("Numero_avaliacoes_funcao_objetivo","a");
    if (pFile!=NULL)
    {
    fprintf(pFile,"Numero de avaliacoes da funcao objetivo: %d\n", c);
    fclose (pFile);
    }

    pFile = fopen ("Numero_avaliacoes_restricao","a");
    if (pFile!=NULL)
    {
    fprintf(pFile,"Numero de avaliacoes da restricao: %d\n", cr);
    fclose (pFile);
    }

    free(v); free(PSDexp);

    return 0;
    }
```

D.1 Arquivos do viscoelasticFluidFoam

No diretório `constant`, encontra-se o arquivo `viscoelasticProperties` que contém os parâmetros e propriedades físicas dos modelos estudados. A seguir são mostrados os arquivos referentes aos modelos de Giesekus e EPTT, respectivamente. Os parâmetros dos termos lineares apresentados são referentes ao experimento realizado a 140°C e para os parâmetros dos termos não lineares, são mostradas as estimativas iniciais, que serão atualizadas durante o procedimento de estimação. Ainda, no diretório `constant/PolyMesh`, o arquivo `blockMeshDict` contém as informações sobre a malha utilizada na simulação, com 81.000 elementos.

Código D.7: Giesekus `viscoelasticProperties`.

```
FoamFile
{
version 2.0;
format ascii;
class dictionary;
object viscoelasticProperties;
}

rheology
{

type multiMode;

models
(
first
{
type Giesekus;
rho rho [1 -3 0 0 0 0 0] 950;
etaS etaS [1 -1 -1 0 0 0 0] 0.1;
etaP etaP [1 -1 -1 0 0 0 0] 1036.247;
lambda lambda [0 0 1 0 0 0 0] 0.003;
alpha alpha [0 0 0 0 0 0 0] 0.5;
}
second
{
type Giesekus;
rho rho [1 -3 0 0 0 0 0] 950;
etaS etaS [1 -1 -1 0 0 0 0] 0.1;
etaP etaP [1 -1 -1 0 0 0 0] 6211.861;
lambda lambda [0 0 1 0 0 0 0] 0.030;
alpha alpha [0 0 0 0 0 0 0] 0.5;
}
third
{
type Giesekus;
rho rho [1 -3 0 0 0 0 0] 950;
etaS etaS [1 -1 -1 0 0 0 0] 0.1;
etaP etaP [1 -1 -1 0 0 0 0] 13603.685;
lambda lambda [0 0 1 0 0 0 0] 0.344;
alpha alpha [0 0 0 0 0 0 0] 0.5;
}
fourth
{
type Giesekus;
```

```
47    rho rho [1 -3 0 0 0 0 0] 950;
      etaS etaS [1 -1 -1 0 0 0 0] 0.1;
49    etaP etaP [1 -1 -1 0 0 0 0] 9289.565;
      lambda lambda [0 0 1 0 0 0 0] 4.764;
51    alpha alpha [0 0 0 0 0 0 0] 0.5;
      }
53    );
      }
```

Código D.8: EPTT `viscoelasticProperties`.

```
2     FoamFile
      {
4     version 2.0;
      format ascii;
6     class dictionary;
      object viscoelasticProperties;
8     }

10    rheology
      {

      type multiMode;

      models
16    (
      first
18    {
      type PTT-Exponential;
20    rho rho [1 -3 0 0 0 0 0] 950;
      etaS etaS [1 -1 -1 0 0 0 0] 0.1;
22    etaP etaP [1 -1 -1 0 0 0 0] 680.46;
      lambda lambda [0 0 1 0 0 0 0] 0.002;
24    alfa alfa [0 0 0 0 0 0 0] 0.5;
      csi  csi  [0 0 0 0 0 0 0] 0.35;
26    }
      second
28    {
      type PTT-Exponential;
30    rho rho [1 -3 0 0 0 0 0] 950;
      etaS etaS [1 -1 -1 0 0 0 0] 0.1;
32    etaP etaP [1 -1 -1 0 0 0 0] 3315.49;
      lambda lambda [0 0 1 0 0 0 0] 0.015;
34    alfa alfa [0 0 0 0 0 0 0] 0.5;
      csi  csi  [0 0 0 0 0 0 0] 0.35;
36    }
```

```
    third
38  {
    type PTT_Exponential;
40  rho rho [1 -3 0 0 0 0 0] 950;
    etaS etaS [1 -1 -1 0 0 0 0] 0.1;
42  etaP etaP [1 -1 -1 0 0 0 0] 8994.60;
    lambda lambda [0 0 1 0 0 0 0] 0.109;
44  alfa alfa [0 0 0 0 0 0 0] 0.5;
    csi  csi  [0 0 0 0 0 0 0] 0.35;
46  }
    fourth
48  {
    type PTT_Exponential;
50  rho rho [1 -3 0 0 0 0 0] 950;
    etaS etaS [1 -1 -1 0 0 0 0] 0.1;
52  etaP etaP [1 -1 -1 0 0 0 0] 10804.62;
    lambda lambda [0 0 1 0 0 0 0] 0.833;
54  alfa alfa [0 0 0 0 0 0 0] 0.5;
    csi  csi  [0 0 0 0 0 0 0] 0.35;
56  }
    fifth
58  {
    type PTT_Exponential;
60  rho rho [1 -3 0 0 0 0 0] 950;
    etaS etaS [1 -1 -1 0 0 0 0] 0.1;
62  etaP etaP [1 -1 -1 0 0 0 0] 6641.29;
    lambda lambda [0 0 1 0 0 0 0] 7.572;
64   alfa alfa [0 0 0 0 0 0 0] 0.5;
    csi  csi  [0 0 0 0 0 0 0] 0.35;
66  }
    );
68  }
```

Código D.9: Malha `blockMeshDict`.

```
1   FoamFile
    {
3   version     2.0;
    format      ascii;
5   class       dictionary;
    object      blockMeshDict;
7   }
    // * * * * * * * * * * * * * * * * * * * * * * * * * * * * * * * * * *
       * * * * * //

    convertToMeters 0.001;
11  vertices
```

```
(
(0 1.15 -0.1) // 0
(0 5.172413795 -0.1) // 1
(-0.15 5.172413795 -0.1) // 2
(-0.15 1.15 -0.1) // 3
(-10.5 5.172413795 -0.1) // 4
(-10.5 1.15 -0.1) // 5
(-0.15 0.65 -0.1) // 6
(-10.5 0.65 -0.1) // 7
(-0.15 -0.05 -0.1) // 8
(-10.5 -0.05 -0.1) // 9
(0 -0.05 -0.1) // 10
(0.5 -0.05 -0.1) // 11
(0.5 0.65 -0.1) // 12
(0  0.65 -0.1) // 13
(1 -0.05 -0.1) // 14
(1 0.65 -0.1) // 15
(1.5 -0.05 -0.1) // 16
(1.5 0.65 -0.1) // 17
(1.65 -0.05 -0.1) // 18
(1.65 0.65 -0.1) // 19
(1.65 1.15 -0.1) // 20
(1.5 1.15 -0.1) // 21
(1.65 5.172413795 -0.1) // 22
(1.5 5.172413795 -0.1) // 23
(12 1.15 -0.1) // 24
(12 5.172413795 -0.1) // 25
(12 0.65 -0.1) // 26
(12 -0.05 -0.1) // 27
(0 1.15 0.1) // 28
(0 5.172413795 0.1) // 29
(-0.15 5.172413795 0.1) // 30
(-0.15 1.15 0.1) // 31
(-10.5 5.172413795 0.1) // 32
(-10.5 1.15 0.1) // 33
(-0.15 0.65 0.1) // 34
(-10.5 0.65 0.1) // 35
(-0.15 -0.05 0.1) // 36
(-10.5 -0.05 0.1) // 37
(0 -0.05 0.1) // 38
(0.5 -0.05 0.1) // 39
(0.5 0.65 0.1) // 40
(0  0.65 0.1) // 41
(1 -0.05 0.1) // 42
(1 0.65 0.1) // 43
(1.5 -0.05 0.1) // 44
(1.5 0.65 0.1) // 45
```

```
59      (1.65 -0.05 0.1) // 46
        (1.65 0.65 0.1) // 47
61      (1.65 1.15 0.1) // 48
        (1.5 1.15 0.1) // 49
63      (1.65 5.172413795 0.1) // 50
        (1.5 5.172413795 0.1) // 51
65      (12 1.15 0.1) // 52
        (12 5.172413795 0.1) // 53
67      (12 0.65 0.1) // 54
        (12 -0.05 0.1) // 55
69      );
        blocks
71      (
        hex (3 0 1 2 31 28 29 30) (6 180 1) simpleGrading (0.5 1 1)//0
73      hex (5 3 2 4 33 31 30 32) (120 180 1) simpleGrading (0.2 1 1)//1
        hex (7 6 3 5 35 34 31 33) (120 60 1) simpleGrading (0.2 20 1)//2
75      hex (6 13 0 3 34 41 28 31) (6 60 1) simpleGrading (0.5 20 1)//3
        hex (9 8 6 7 37 36 34 35) (120 60 1) simpleGrading (0.2 0.05 1)//4
77      hex (8 10 13 6 36 38 41 34) (6 60 1) simpleGrading (0.5 0.05 1)//5
        hex (10 11 12 13 38 39 40 41) (30 60 1) simpleGrading (1 0.05 1)//6
79      hex (11 14 15 12 39 42 43 40) (30 60 1) simpleGrading (1 0.05 1)//7
        hex (14 16 17 15 42 44 45 43) (30 60 1) simpleGrading (1 0.05 1)//8
81      hex (16 18 19 17 44 46 47 45) (6 60 1) simpleGrading (2 0.05 1)//9
        hex (18 27 26 19 46 55 54 47) (120 60 1) simpleGrading (5 0.05 1)//
            10
83      hex (19 26 24 20 47 54 52 48) (120 60 1) simpleGrading (5 20 1)//11
        hex (17 19 20 21 45 47 48 49) (6 60 1) simpleGrading (2 20 1)//12
85      hex (20 24 25 22 48 52 53 50) (120 180 1) simpleGrading (5 1 1)//13
        hex (21 20 22 23 49 48 50 51) (6 180 1) simpleGrading (2 1 1)//14
87      );

89      patches
        (
91      patch inlet
        (
93      (9 37 35 7)
        (7 35 33 5)
95      (5 33 32 4)
        )

        patch outlet
99      (
        (26 54 55 27)
101     (24 52 54 26)
        (25 53 52 24)
103     )
        wall fixedWalls
```

```
105     (
        (4 32 30 2)
107     (2 30 29 1)
        (1 29 28 0)
109     (0 28 41 13)
        (13 41 40 12)
111     (12 40 43 15)
        (15 43 45 17)
113     (17 45 49 21)
        (21 49 51 23)
115     (23 51 50 22)
        (22 50 53 25)
117     )

119     symmetryPlane simetry
        (
121     (8 36 37 9)
        (10 38 36 8)
123     (11 39 38 10)
        (14 42 39 11)
125     (16 44 42 14)
        (18 46 44 16)
127     (27 55 46 18)
        )
129     empty frontAndBack
        (
131     (37 35 34 36)
        (35 33 31 34)
133     (33 32 30 31)
        (36 34 41 38)
135     (34 31 28 41)
        (31 30 29 28)
137     (38 41 40 39)
        (39 40 43 42)
139     (42 43 45 44)
        (44 45 47 46)
141     (45 49 48 47)
        (49 51 50 48)
143     (46 47 54 55)
        (47 48 52 54)
145     (48 50 53 52)

147     (9 8 6 7)
        (7 6 3 5)
149     (5 3 2 4)
        (8 10 13 6)
151     (6 13 0 3)
```

```
        (3 0 1 2)
153     (10 11 12 13)
        (11 14 15 12)
155     (14 16 17 15)
        (16 18 19 17)
157     (17 19 20 21)
        (21 20 22 23)
159     (18 27 26 19)
        (19 26 24 20)
161     (20 24 25 22)

163     )
        );

        mergePatchPairs
167     (
        );

        //
            ********************************************************************************
             //
```

O diretório `system` contém os arquivos associados ao procedimento de solução do caso: `controlDict`, `fvSchemes` e `fvSolution` e ao pós-processamento: `sampleDict`.

Código D.10: `controlDict`.

```
2       FoamFile
        {
4       version     2.0;
        format      ascii;
6       class       dictionary;
        object      controlDict;
8       }
        // * * * * * * * * * * * * * * * * * * * * * * * * * * * * * * * * * * * * *
            * * * * * //

        application     viscoelasticFluidFoam;

        startFrom       startTime;

        startTime       100;

        stopAt          endTime;

        endTime         120; // para o modelo de Giesekus e 130 s para o
           EPTT
```

```
deltaT          1e-5;

writeControl    adjustableRunTime;

writeInterval   1;

purgeWrite      0;

writeFormat     ascii;

writePrecision  6;

writeCompression uncompressed;

timeFormat      general;

timePrecision   6;

graphFormat     raw;

runTimeModifiable yes;

adjustTimeStep on;

maxCo           0.8;

maxDeltaT       0.001;

functions
(
probes
{
type            probes;
functionObjectLibs ("libsampling.so");
enabled         true;
outputControl   timeStep;
outputInterval  1;
probeLocations
(
(0.0007 0.000325 0)
(0.00075 0.000325 0)
(0.0008 0.000325 0)

);

fields
```

```
    (
68  U p
    );
70  }
    );

    //
        ********************************************************************************
         //
```

Código D.11: Giesekus `fvSchemes`.

```
1   FoamFile
    {
3     version     2.0;
      format      ascii;
5     class       dictionary;
      object      fvSchemes;
7   }
    // * * * * * * * * * * * * * * * * * * * * * * * * * * * * * * * * * * * * * * * *
        * * * * * //

    ddtSchemes
11  {
      default          Euler;
13  }

15  gradSchemes
    {
17    default          Gauss linear;
      grad(p)          Gauss linear;
19    grad(U)          Gauss linear;
    }

    divSchemes
23  {
      default                  none;
25    div(phi,U)               Gauss upwind;

27    div(phi,taufirst)          Gauss upwind;
      div(phi,tausecond)         Gauss upwind;
29    div(phi,tauthird)          Gauss upwind;
      div(phi,taufourth)         Gauss upwind;

      div(tau)                 Gauss linear;
33  }
```

```
35      laplacianSchemes
        {
37        default                         none;
          laplacian(etaPEff,U)            Gauss linear corrected;
39        laplacian(etaPEff+etaS,U)       Gauss linear corrected;
          laplacian((1|A(U)),p)           Gauss linear corrected;
41      }

43      interpolationSchemes
        {
45        default           linear;
          interpolate(HbyA) linear;
47      }

49      snGradSchemes
        {
51        default         corrected;
        }

        fluxRequired
55      {
          default         no;
57        p;
        }

        //
            ********************************************************************************
             //
```

Código D.12: EPTT `fvSchemes`.

```
          FoamFile
2         {
          version     2.0;
4         format      ascii;
          class       dictionary;
6         object      fvSchemes;
          }
8         // * * * * * * * * * * * * * * * * * * * * * * * * * * * * * * * * * * * * *
              * * * * * * //

10        ddtSchemes
          {
12        default         Euler;
          }

          gradSchemes
```

```
{
default         Gauss linear;
grad(p)         Gauss linear;
grad(U)         Gauss linear;
}

divSchemes
{
default                 none;
div(phi,U)              Gauss upwind;

div(phi,taufirst)       Gauss upwind;
div(phi,tausecond)      Gauss upwind;
div(phi,tauthird)       Gauss upwind;
div(phi,taufourth)      Gauss upwind;
div(phi,taufifth)       Gauss upwind;
div(tau)                Gauss linear;
}

laplacianSchemes
{
default                     none;
laplacian(etaPEff,U)        Gauss linear corrected;
laplacian(etaPEff+etaS,U)   Gauss linear corrected;
laplacian((1|A(U)),p)       Gauss linear corrected;
}

interpolationSchemes
{
default           linear;
interpolate(HbyA) linear;
}

snGradSchemes
{
default         corrected;
}

fluxRequired
{
default         no;
p;
}

//
    ********************************************************************************
     //
```

Código D.13: Giesekus `fvSolution`.

```
FoamFile
{
version     2.0;
format      ascii;
class       dictionary;
object      fvSolution;
}
// * * * * * * * * * * * * * * * * * * * * * * * * * * * * * * *
    * * * * * //

solvers
{

p
{
solver           CG;
preconditioner  Cholesky;

tolerance        1e-07;
relTol           0;
minIter          0;
maxIter          5000;
}

U
{

solver            BiCGStab;
preconditioner   ILU0;

tolerance         1e-6;
relTol            0;
minIter           0;
maxIter           1000;
}

taufirst
{
solver             BiCGStab;
preconditioner   ILU0;

tolerance         1e-6;
relTol            0;
minIter           0;
maxIter           1000;
}
```

```
    tausecond
48  {
    solver            BiCGStab;
50  preconditioner   ILU0;

52  tolerance         1e-6;
    relTol            0;
54  minIter           0;
    maxIter           1000;
56  }

58  tauthird
    {
60  solver            BiCGStab;
    preconditioner   ILU0;

    tolerance         1e-6;
64  relTol            0;
    minIter           0;
66  maxIter           1000;
    }

    taufourth
70  {
    solver            BiCGStab;
72  preconditioner   ILU0;

74  tolerance         1e-6;
    relTol            0;
76  minIter           0;
    maxIter           1000;
78  }

80  }

82  PISO
    {
84  nCorrectors    2;
    nNonOrthogonalCorrectors 0;
86  pRefCell        0;
    pRefValue       0;
88  }

90  relaxationFactors
    {
92  p                 0.3;
```

```
94      U                   0.5;

96      taufirst            0.3;
        tausecond           0.3;
98      tauthird            0.3;
        taufourth           0.3;

        }

        //
            ********************************************************************************
             //
```

Código D.14: EPTT `fvSolution`.

```
2       FoamFile
        {
4       version     2.0;
        format      ascii;
6       class       dictionary;
        object      fvSolution;
8       }
        // * * * * * * * * * * * * * * * * * * * * * * * * * * * * * * * * * * * * * * * *
            * * * * * //

        solvers
12      {

14      p
        {
16      solver          CG;
        preconditioner  Cholesky;

        tolerance        1e-07;
20      relTol           0;
        minIter          0;
22      maxIter          5000;
        }

        U
26      {

28      solver           BiCGStab;
        preconditioner   ILU0;
```

```
    tolerance         1e-6;
    relTol            0;
    minIter           0;
    maxIter           1000;
    }

    taufirst
    {
    solver            BiCGStab;
    preconditioner    ILU0;

    tolerance         1e-6;
    relTol            0;
    minIter           0;
    maxIter           1000;
    }

    tausecond
    {
    solver            BiCGStab;
    preconditioner    ILU0;

    tolerance         1e-6;
    relTol            0;
    minIter           0;
    maxIter           1000;
    }

    tauthird
    {
    solver            BiCGStab;
    preconditioner    ILU0;

    tolerance         1e-6;
    relTol            0;
    minIter           0;
    maxIter           1000;
    }

    taufourth
    {
    solver            BiCGStab;
    preconditioner    ILU0;

    tolerance         1e-6;
    relTol            0;
    minIter           0;
```

```
78      maxIter           1000;
        }

        taufifth
82      {
        solver            BiCGStab;
84      preconditioner    ILU0;

86      tolerance         1e-6;
        relTol            0;
88      minIter           0;
        maxIter           1000;
90      }

92      }

94      PISO
        {
96      nCorrectors    2;
        nNonOrthogonalCcorrectors 3;
98      pRefCell        0;
        pRefValue       0;
100     }

102     relaxationFactors
        {
104     p                 0.3;

106     U                 0.5;

108     taufirst          0.3;
        tausecond         0.3;
110     tauthird          0.3;
        taufourth         0.3;

        }

        //
            ********************************************************************************
             //
```

Código D.15: `sampleDict`.

```
FoamFile
{
  version     2.0;
  format      ascii;
  class       dictionary;
  object      sampleDict;
}
// * * * * * * * * * * * * * * * * * * * * * * * * * * * * * * * *
   * * * * * //

interpolationScheme cellPoint;

setFormat     raw;

sets
(

centerline-some-points // posição na malha referente à experimental
{
  type    cloud;
  axis    xyz;
  points  ((-0.00219764 -0.0000485 0) (-0.00166233 -0.0000485 0)
      (-0.00131426 -0.0000485 0) (-0.00105501 -0.0000485 0)
      (-0.00085337 -0.0000485 0)
  (-0.00067333 -0.0000485 0)(-0.0004981 -0.0000485 0)(-0.00032527
      -0.0000485 0)(-0.00013563 -0.0000485 0)(-0.00003961
      -0.0000485 0)(0.00015483 -0.0000485 0)
  (0.00029886 -0.0000485 0)(0.00046449 -0.0000485 0)(0.00069734
      -0.0000485 0)(0.00105021 -0.0000485 0)(0.00129026 -0.0000485
      0)(0.00139108 -0.0000485 0)
  (0.00143669 -0.0000485 0)(0.00146069 -0.0000485 0)(0.00159752
      -0.0000485 0)(0.00169354 -0.0000485 0)(0.00177275 -0.0000485
      0)(0.00186637 -0.0000485 0)
  (0.00208722 -0.0000485 0)(0.00226005 -0.0000485 0)(0.00254811
      -0.0000485 0)(0.00288658 -0.0000485 0)(0.00325625 -0.0000485
      0)(0.00379156 -0.0000485 0));
}
centerline
{
  type          uniform;
  axis          distance;
  start         (-0.006 -0.0000485 0);
  end           (0.0060 -0.0000485 0);
  nPoints       5000;
}
```

```
    distanceFROMcenterline
37  {
      type            uniform;
39    axis            distance;
      start           (0.00075 -0.0000485 0);
41    end             (0.00075 0.000648 0);
      nPoints         5000;
43  }
    );


47  surfaces

49  ();

51  fields
    (
53  N1
    );

    //
        ************************************************************************
         //
```

Apêndice E

Publicações

A seguir estão apresentados os artigos e as publicações em Congressos relacionados ao trabalho:

Artigos:

- CASTRO, A. M.; PEREIRA, J. O.; FARIAS, T. M.; SECCHI, A. R.; CARDOZO, N. S. M. *Application of the GIMP software in the analysis of birefringence images obtained in a multipass rheometer.* Rheologia Acta, v. 57, p. 113-126, 2018, doi: 10.1007/s00397-017-1063-7.

- DA SILVA, A. F.; THOMAZ, L. A.; PEREIRA, J. O.; CASTRO, A. M.; FARIAS, T. M.; NETTO, S. L.; EDUARDO A. B.; SECCHI, A. R. *A morphological approach to the automatic detection of dark fringes of birefringence images obtained in a multipass rheometer.* Rheologia Acta - Artigo submetido em 16 de fevereiro de 2019 e ressubmetido após as correções em 01 de junho de 2019.

- PEREIRA, J. O.; FARIAS, T. M.; CASTRO, A. M.; AL-BALDAWI, A.; SECCHI, A. R.; CARDOZO, N. S. M. *Estimation of the non-linear parameters of Giesekus and EPTT constitutive models using CFD and multipass rheometer.* Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics - Artigo submetido em 15 de julho de 2019.

Congressos:

- PEREIRA, J. O.; CASTRO, A. M.; SECCHI, R. A; CARDOZO, N. S. M. *Simulação do escoamento de fluidos viscoelásticos em reômetro multipasse.* XXI Congresso Brasileiro de Engenharia Química, Fortaleza - Ceará. Anais eletrônicos do COBEQ 2016, 2016. v. 1.

- CASTRO, A. M.; PEREIRA, J. O.; SECCHI, R. A. *O uso do GIMP para análises de birrefringência obtidas no Reômetro Multipasse.* XXI Congresso

Brasileiro de Engenharia Química, Fortaleza - Ceará. Anais eletrônicos do COBEQ 2016, 2016. v. 1. (Trabalho premiado)

- THOMAZ, L. A.; DA SILVA, A. F.; DA SILVA, E. A. B.; NETTO, S. L.; CASTRO, A. M.; PEREIRA, J. O.; SECCHI, A. R. *A morphological approach to the automatic detection of dark fringes applied to birefringence images.* IEEE International Conference on Image Processing (ICIP), Phoenix, p. 739-743, 2016, doi: 10.1109/ICIP.2016.7532455.

- CASTRO, A. M.; PEREIRA, J. O.; REIS, T. P.; CADORINI, M. C. F.; SECCHI, A. R.; CALADO, V. *Escoamento de polietileno fundido em reômetro multipasse.* XXII Congresso Brasileiro de Engenharia Química, São Paulo. Blucher Chemical Engineering Proceedings, v. 1. p. 2905, 2018.

- CASTRO, A. M.; PEREIRA, J. O.; SECCHI, A. R.; CALADO, V. *Study of the rheological behavior of molten polyethylene and numerical simulation of flow in OpenFOAM.* 90th Annual Meeting of The Society of Rheology, Houston, Texas, 2018.

- CASTRO, A. M.; PEREIRA, J. O.; CALADO, V; SECCHI, A. R.. *Reologia de polietileno fundido usando reômetro de duplo pistão e simulação computacional em OpenFOAM.* 15º CBPol 2019. (Trabalho aceito)