Universidade Federal do Rio de Janeiro
Programa de Pós-Graduação em Engenharia
de Processos Químicos e Bioquímicos

REOLOGIA DE POLIETILENO FUNDIDO USANDO REÔMETRO DE DUPLO PISTÃO E SIMULAÇÃO COMPUTACIONAL EM OPENFOAM

André Moreira de Castro

Dissertação apresentada para o programa de Pós-graduação em Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos, Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, como o cumprimento parcial dos requisitos para o grau de Mestre em Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos.

Orientadores: Prof. Argimiro Resende Secchi, D.Sc.
Prof. Verônica Maria de Araújo Calado, D.Sc.

Rio de Janeiro
Fevereiro, 2019

REOLOGIA DE POLIETILENO FUNDIDO USANDO REÔMETRO DE DUPLO PISTÃO E SIMULAÇÃO COMPUTACIONAL EM OPENFOAM

André Moreira de Castro

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE PROCESSOS QUÍMICOS E BIOQUÍMICOS (EPQB) DA ESCOLA DE QUÍMICA, UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO CUMPRIMENTO PARCIAL DOS REQUISITOS PARA O GRAU DE MESTRE ENGENHARIA DE PROCESSOS QUÍMICOS E BIOQUÍMICOS.

Aprovado por:

Prof. Argimiro Resende Secchi, D.Sc. – EPQB/UFRJ

Prof. Verônica Maria de Araújo Calado, D.Sc. – EPQB/UFRJ

Prof. Tânia Suaiden Klein, D.Sc. – EPQB/UFRJ

Prof. Paulo R. de Souza Mendes, D.Sc. – PUC/RJ

RIO DE JANEIRO, RJ – BRASIL
FEVEREIRO, 2019

Moreira de Castro, André

Reologia de polietileno fundido usando reômetro de duplo pistão e simulação computacional em OpenFOAM/André Moreira de Castro. – Rio de Janeiro: EQ/UFRJ, 2019.

XV, 71 p.: il.; 29, 7cm.

Orientadores: Prof. Argimiro Resende Secchi, D.Sc.
Prof. Verônica Maria de Araújo Calado, D.Sc.

Dissertação (mestrado) – UFRJ/EQ/Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos, 2019.

Referências Bibliográficas: p. 60 – 65.

1. Polimeros fundidos. 2. Birrefringência induzida por escoamento. 3. Reômetro multipasse. 4. OpenFOAM. I. Resende Secchi, D.Sc., Prof. Argimiro & de Araújo Calado, D.Sc., Prof. Verônica Maria II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, EQ, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos. III. Título.

Agradecimentos

Sem dúvida nenhuma, meu primeiro agradecimento é destinado a Fernanda Mattos de Souza, minha esposa e melhor amiga, por todo apoio e companheirismo ao longo desses anos. Você é minha maior incentivadora, obrigado !

Ao professor Argimiro Resende Secchi por me receber como aluno e dar todo suporte necessário para conduzir este trabalho. Obrigado pela oportunidade, suporte e orientação. Espero que um dia eu consiga fazer o mesmo por meus alunos.

A professora Verônica Calado pela orientação, por me mostrar o caminho a seguir, motivando-me e auxiliando-me ao longo deste trabalho. Obrigado por todo carinho e por me "roubar"para o EPQB.

Aos meus pais, Davi e Creuza, e aos meus irmãos, Andrey e Amanda, pelo apoio incondicional e pelas longas conversas ao telefone quando eu me sentia sozinho.

Aos meus sogros, Antônio e Marly, pelas palavras de apoio e incentivo em todos os momentos.

Agradeço ao professor Paulo Laranjeira da Cunha Lage por viabilizar meu acesso ao LTFD. Agradeço em especial aos amigos do LTFD/LTFD Beer Sr.Antonio, Amanda, Ana, Denis, Samel, Jovani, Gabriel, Andressa, Flávio, Eric, Fábio, Carol, Thainá e Aline pelo apoio nos momentos mais difíceis e pelas divertidas conversas durante o café. Aos alunos de iniciação científica Matheus e Thayná.

Um agradecimento especial para Juliana Oliveira, minha parceira de laboratório e pesquisa, que compartilhou momentos de alegria e de frustração durante os experimentos no MPR5S.

À Thais Farias pelas tardes que disponibilizou ensinando-me sobre estimação de parâmetros lineares.

Aos meus amigos Henrique, Juliana e Aliny, alunos de diferentes programas de pós graduação da UFRJ, por fazerem o Rio de Janeiro um pouco mais Capixaba.

Agradeço ao Paulo e Marilza por terem me acolhido como um filho neste tempo que estou no Rio de Janeiro.

Por fim gostaria de agradecer a todos que ajudaram direta e indiretamente para construção deste trabalho. Muito obrigado !

André M. Castro

"... to remove all barriers in the way of science"

Resumo da Dissertação apresentada ao EPQB/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Engenharia de procesos químicos e bioquímicos (M.Sc.)

REOLOGIA DE POLIETILENO FUNDIDO USANDO REÔMETRO DE DUPLO PISTÃO E SIMULAÇÃO COMPUTACIONAL EM OPENFOAM

André Moreira de Castro

Fevereiro/2019

Orientadores: Prof. Argimiro Resende Secchi, D.Sc.
Prof. Verônica Maria de Araújo Calado, D.Sc.

Programa: Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos

Uma amostra de polietileno linear de baixa densidade (LLDPE) foi usada para obter informações sobre as características do fundido em condições de processamento. Foram realizados ensaios de TGA (Thermal Gravimetric Analysis") e DSC (Differential Scanning Calorimetry") para a obtenção de informações sobre os efeitos da temperatura na amostra e determinar em que temperatura os ensaios de reometria seriam realizados. O Reômetro Multipasse (MPR5S) de duplo pistão com módulo óptico foi utilizado para a aquisição de imagens de birrefringência induzida pelo escoamento da amostra a 140°C através da geometria *slit-die* com 1,5 mm de comprimento. Os padrões de franjas brilhantes e escuras observados nas imagens de birrefringência induzida pelo escoamento foram relacionados aos campos de tensões do escoamento. Na região de queda de pressão constante, o perfil do módulo da primeira diferença de tensões normais foi determinado ao longo da linha central do escoamento em três velocidades de escoamento com auxílio do *software* livre GIMP. Esses dados, aliados ao experimento SAOS ("Small Amplitude Oscillatory Shear") obtido via reometria rotacional, foram usados para a estimação do espectro de relaxação do material e dos parâmetros não lineares de modelos constitutivos. Simulações bidimensionais do escoamento com o modelo de Giesekus e quatro modos de relaxação foram realizadas usando o solver viscoelasticFluidFoam disponível no software OpenFOAM. Os resultados obtidos mostraram que o modelo constitutivo escolhido e quatro modos de relaxação foram capazes de descrever o comportamento do fluido nessas condições de escoamento e de reproduzir as observações experimentais de birrefringência induzida pelo escoamento no reômetro multipasse.

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

REOLOGIA DE POLIETILENO FUNDIDO USANDO REÔMETRO DE DUPLO PISTÃO E SIMULAÇÃO COMPUTACIONAL EM OPENFOAM

André Moreira de Castro

Fevereiro/2019

Advisors: Prof. Argimiro Resende Secchi, D.Sc.
Prof. Verônica Maria de Araújo Calado, D.Sc.

Graduate Program: Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos

In this work, a linear low-density polyethylene sample was used to obtain molten characteristics under processing conditions. TGA (Thermal Gravimetric Analysis) and DSC (Differential Scanning Calorimetry) analysis were performed on the sample to determine in which temperature the tests should be carried out. A MultiPass Rheometer with optical module was used for the acquisition of flow-induced birefringence images of the sample at 140ºC through slit-die geometry with 1.5 mm length. The bright and dark fringe patterns observed in these images were related to the stress field during the flow. In the region of constant pressure drop, the principal stress difference (PSD) module profile was determined along the flow centerline for three flow speeds with the GIMP open-source software. These data, associate with small amplitude oscillatory shear (SAOS) experiment obtained in a rotational rheometer, were used to estimate the relaxation spectrum and nonlinear parameters of the constitutive model. Two-dimensional flow simulations using the Giesekus model with four relaxation modes were performed in the viscoelasticFluidFoam solver available on the OpenFOAM software for computational fluid dynamics (CFD). The results showed that the chosen constitutive model and 4 Maxwell modes were able to describe the viscoelastic fluid behavior under these flow conditions and to reproduce the experimental observations in the multipass rheometer.

Sumário

Agradecimentos **iv**

Lista de Figuras **ix**

Lista de Tabelas **xii**

1 Introdução **1**

1.1 Objetivos da pesquisa 1

1.2 Estrutura do trabalho 2

2 Revisão bibliográfica **3**

2.1 Reômetro MPR-5 3

2.2 Equações governantes e modelos constitutivos de fluidos poliméricos . 10

2.3 Escoamento Viscoelástico usando OpenFOAM 16

3 Materiais e Métodos **18**

3.1 Amostra utilizada 18

3.2 Propriedades térmicas da amostra 18

3.3 Ensaios de reometria rotacional 20

3.4 Experimento em reômetro multipasse 20

3.5 Estimação de parâmetros lineares 21

3.6 Estimação de parâmetros não lineares 22

3.7 Determinação de N1 via GIMP 24

3.8 Simulação numérica do escoamento em reômetro MPR5S utilizando o OpenFOAM 26

4 Resultados e Discussões **28**

4.1 Propriedades térmicas da amostra 28

4.2 Estudo reológico e estimação de parâmetros lineares 29

4.3 Experimento em reômetro multipasse 33

4.4 Desenvolvimento de uma metodologia para determinação da primeira diferença de tensão normal em imagens de birrefringência via tratamento de imagem 36
4.5 Simulação computacional do escoamento de polímero fundido em reômetro MPR5S usando OpenFOAM 44

5 Conclusão **57**

Referências Bibliográficas **60**

Apêndice A **66**

Lista de Figuras

2.1 Seção de teste do reômetro multi-pass (MPR). 4
2.2 Diferença de pressão em um típico experimento *SingleShot*.Adaptada de SCELSI *et al.* (2009) 6
2.3 Setup óptico para análise de imagens de birrefringência induzida por escoamento no MPR5S (Adaptação de SCELSI *et al.* (2009)). 9

3.1 Dimensões da geometria *slit-die* 21
3.2 Diagrama de blocos da metodologia proposta para a estimação dos parâmetros não lineares dos modelos constitutivos PEREIRA (2019). 23

4.1 Análise térmica diferencial para o LLDPE. 28
4.2 Análise termogravimétrica do LLDPE (a)Estudo da degradação térmica (b) Análise isotérmica a 140°C. 29
4.3 Viscosidade em função da taxa de cisalhamento do LLDPE, obtida em reômetro AR-2000 e via regra de Cox-Merz. 30
4.4 Curvas de $G^{'}$, $G^{''}$ e η^{*} para LLDPE obtidas em reômetro $AR-2000$. 30
4.5 Valores experimentais e previstos de $G^{'}$ e de $G^{''}$ para a amostra de LLDPE a 140°C usando $(a)N_M$=2 $(b)N_M$=3 $(c)N_M$=4 e $(d)N_M$=5. . 31
4.6 $(a)\chi^2$ *vs* $N_M(b)\sigma_{max}$ *vs* N_M e $(c)R^2_{G^{'},G^{''}}$ *vs* N_M. 32
4.7 Evolução temporal da queda de pressão em diferentes velocidades no reômetro multipasse. 34
4.8 Evolução temporal das imagens de birrefringência em diferentes tempos para a velocidade dos pistões igual a 0,1 mm/s: a) antes do estado estacionário (b) estado estacionário (c) depois do estado estacionário. 34
4.9 Evolução temporal das imagens de birrefringência em diferentes tempos para a velocidade dos pistões igual a 0,25 mm/s: (a) antes do estado estacionário (b) estado estacionário (c) depois do estado estacionário. 35
4.10 Evolução temporal das imagens de birrefringência em diferentes tempos para a velocidade dos pistões igual a 0,5 mm/s: a) antes do estado estacionário (b) estado estacionário (c) depois do estado estacionário. 35

4.11 Numeração das franjas (k) da amostra GPPS1 a 1,0 mm/s. 37
4.12 Uso da ferramenta "limiar" do software GIMP para determinação da parede do escoamento; o eixo x corresponde à linha central de escoamento. 37
4.13 Determinação dos limites das franjas escuras usando a ferramenta "Seleção por cor". 38
4.14 Comparação dos resultados de determinação de N_1 em função da linha central do escoamento da amostra GPPS1 a 1,0 mm/s obtidos com GIMP e por FARIAS *et al.* (2014). 40
4.15 Numeração das franjas (k) da amostra LLDPE a 0,1 mm/s. 41
4.16 Numeração das franjas (k) da amostra LLDPE a 0,25 mm/s. 42
4.17 Numeração das franjas (k) da amostra LLDPE a 0,5 mm/s. 42
4.18 PSD em função da linha central de escoamento da amostra de LLDPE obtida por dois diferentes leitores **(a)**:0,1 mm/s; **(b)**:0,25 mm/s; **(c)**:0,5 mm/s; **(d)**: média das leituras realizadas pelos leitores. . . . 43
4.19 Geometria gerada via *BlockMesh*. 44
4.20 Imagem ampliada da malha hexaédrica usada na simulação. 45
4.21 Resultado obtido avaliando (a) U_x, (b) $|PSD|$, (c) τ_{xy} e (d) pressão em três diferentes malhas. 46
4.22 Campo de velocidades a 0,5 mm/s. 48
4.23 Linhas de corrente a 0,5 mm/s. 49
4.24 Velocidade na linha de simetria predita via simulação computacional no openFOAM. 49
4.25 Velocidade ao longo da distância entre a parede e a linha central de escoamento predita via simulação computacional no openFOAM. . . . 50
4.26 Diferença de tensão principal na linha de simetria predita via simulação computacional no openFOAM. 51
4.27 Comparação entre os resultados experimentais e preditos via simulação em OpenFOAM. 52
4.28 Comparação entre os campos de tensão do LLDPE a 0,1 mm/s, obtidos via experimentos no MPR5S e simulação em OpenFOAM. . . . 52
4.29 Comparação entre os campos de tensão do LLDPE a 0,25 mm/s, obtidos via experimentos no MPR5S e simulação em OpenFOAM. . . 53
4.30 Comparação entre os campos de tensão do LLDPE a 0,5 mm/s, obtidos via experimentos no MPR5S e simulação em OpenFOAM. . . . 53
4.31 Campo de pressão a 0,5 mm/s. 54
4.32 Diferença de pressão na linha de simetria predita via simulação computacional no openFOAM. 55

4.33 Comparação da diferença de pressão experimental e numérica para a amostra LLDPE. 56

A.1 Campo de velocidade a 0.1 mm/s 66
A.2 Linhas de corrente a 0.1 mm/s 67
A.3 Campo de pressão a 0.1 mm/s 67
A.4 Campo de velocidade a 0.25 mm/s 68
A.5 Linhas de corrente a 0.25 mm/s 68
A.6 Campo de pressão a 0.25 mm/s 69

Lista de Tabelas

2.1 Lista de todas as versões do MPR já produzidas e suas respectivas melhorias 5

3.1 Informações disponíveis da amostra estudada. 18
3.2 Protocolo de análise - DSC 19
3.3 Condições de contorno conforme notação do OpenFOAM 27

4.1 Espectro de Relaxação LLDPE para $k = 4$ 33
4.2 Média das medidas e sua respectiva dispersão obtida usando *software* GIMP 39
4.3 Número de volume de elementos em cada uma da malhas e sua respectiva razão de aspecto 45
4.4 Erro relativo das malhas 1 e 2 em relação à malha 3 47
4.5 Condições de escoamento da amostra LLDPE 47
4.6 Variação da função objetivo para estimação dos termos não lineares PEREIRA (2019) 47
4.7 Parâmetros utilizados pelo modelo Giesekus 48

A.1 Média das medidas obtidas por dois diferentes leitores em experimento *single shot* com velocidade igual a 0,1 mm/s usando *software* GIMP. 69
A.2 Média das medidas obtidas por dois diferentes leitores em experimento *single shot* com velocidade igual a 0,25 mm/s usando *software* GIMP. 70
A.3 Média das medidas obtidas por dois diferentes leitores em experimento *single shot* com velocidade igual a 0,5 mm/s usando *software* GIMP. 71

Nomenclatura

C	Coeficiente de tensão óptico $[Pa^{-1}]$
Co	Número de Courant
2D	Tensor Taxa de deformação $[s^{-1}]$
d	Comprimento do meio anisotropico [m]
De	Número de *Deborah*
g	Módulo de relaxação $[kg.m^{-1}.s^{-2}]$
G'	Módulo de armazenamento $[kg.m^{-1}.s^{-2}]$
G''	Módulo de perda$[kg.m^{-1}.s^{-2}]$
G^*	Módulo complexo $[kg.m^{-1}.s^{-2}]$
M	Massa molar $[g.mol^{-1}]$
$\bar{M}_n$	Massa molar média em número $[g.mol^{-1}]$
$\bar{M}_w$	Massa molar média em massa $[g.mol^{-1}]$
$\bar{M}_w/\bar{M}_n$	Indice de polidispersão
$\bar{M}_z$	Massa molar média Z $[g.mol^{-1}]$
$\mathbf{n}$	Tensor indice de refração
N_1	Primeira diferença de tensões normais $[kg.m^{-1}.s^{-2}]$
N_2	Segunda diferença de tensões normais $[kg.m^{-1}.s^{-2}]$
N_M	Número de modos de ralaxão
p	Pressão $[kg.m^{-1}.s^{-2}]$
r	Raio [mm]
R_e	Número de Reynolds
T	Temperatura $[°C]$
t	Tempo [s]
$\mathbf{U}$	Vetor velocidade $[m.s^{-1}]$

W_e Número de Weissenberg

U Velocidade média [$m.s^{-1}$]

Z Espessura da fenda (slit) [mm]

Letras gregas

α Fator de mobilidade, parâmetro não-linear dos modelos constitutivos

χ^2 Função objetivo

ΔP Diferença de pressão [bar]

$\Delta\sigma$ Diferença de tensão principal [kg.m^{-1}.s^{-2}]

Δn Birrefrigência

$\eta(\dot{\gamma})$ Viscosidade não-newtoniana [$kg.m^{-1}.s^{-1}$]

$\eta^{'}$ Viscosidade dinâmica[$kg.m^{-1}.s^{-1}$]

$\eta^{''}$ Viscosidade imaginaria[$kg.m^{-1}.s^{-1}$]

η^{*} Viscosidade complexa[$kg.m^{-1}.s^{-1}$]

$\dot{\gamma}$ Taxa de deformação [s^{-1}]

$\dot{\gamma}_0$ Taxa de deformação constante [s^{-1}]

η_p Viscosidade polimérica a taxa de deformação nula [$kg.m^{-1}.s^{-1}$]

η_s Viscosidade newtoniana [$kg.m^{-1}.s^{-1}$]

λ Tempo de relaxação [s]

λ Comprimento de onda [nm]

ω_i Frequência experimenta [rad/s]

ρ Massa especifica [$kg.m^{-1}.s^{-2}$]

σ Desvio padrão

τ_p Tensor da tensão para a contribuição polimérica [$kg.m^{-1}.s^{-2}$]

τ_s Tensor da tensão para a contribuição do solvente newtoniano [$kg.m^{-1}.s^{-2}$]

τ Tensor das tensões [$kg.m^{-1}.s^{-2}$]

τ_{11} Tensões normais xx [$kg.m^{-1}.s^{-2}$]

τ_{22} Tensões normais yy [$kg.m^{-1}.s^{-2}$]

τ_{33} Tensões normais zz [$kg.m^{-1}.s^{-2}$]

τ_{21} Tensão de cisalhamento [$kg.m^{-1}.s^{-2}$]

Subescrito

i Contador do número de experimentos

app Aparente

k Índice para cada modo de relaxação ou contador do número de franjas

p Correspondente à contribuição polimérica

Ei Dados experimentais

$G^{'}, G^{''}$ Corresponde simultaneamente a contribuição e $G^{'}$ and $G^{''}$

Siglas

CFD *Computacional Fluid Dynamics*

DSC Diferential Scanning Calorimetry

FIB *Flow-Induced Birefringence*

GIMP *GNU Image Manipulation Program*

GLP *GNU Public Licence*

IMA Instituto de Macromoleculas

LLDPE Poletileno Linear de Baixa Densidade

LTFD Laboratório de Termofluidodinâmica

LIAP Laboratório de Instrumentação Avançada de Petroleo

MPR MultiPass Rheometer

NIDF Nucleo Interdiciplinar de Dinâmica dos Fluidos

OpenFOAM Open Source Field Operation and Manipulation

PSD Principal Stress Difference

SOR Stress Optical Rule

SAOS Small Amplitude Oscillatory Shear

TGA Análise Térmogravimetrica

Capítulo 1

Introdução

O comportamento reológico dos fluidos viscoelásticos é bastante distinto dos fluidos Newtonianos, pois além de combinarem efeitos elásticos e viscosos na resposta mecânica, esses materiais apresentam viscosidade dependente da taxa de deformação aplicada. Essa resposta reológica complexa pode variar de um material para outro ou mesmo entre diferentes grades de um mesmo material, o que torna necessário estabelecer um conjunto ótimo de parâmetros de processamento para cada matéria-prima utilizada. O compreendimento de tais parâmetros, na maioria das vezes, exige procedimentos de tentativa-e-erro, que representam um custo elevado para as operações industriais. Dessa forma, há motivação para compreender melhor como as propriedades reológicas dos polímeros afetam seu processamento e a qualidade do produto final. Uma alternativa é o uso de técnicas experimentais em conjunto com simulações numéricas. Tal procedimento é um promissor caminho na redução de custos, além de auxiliar na compreensão de uma variedade de materiais em condições reais de processamento.

1.1 Objetivos da pesquisa

Estudar o comportamento de um *grade* de polietileno linear de baixa densidade em reômetro MPR5S e por simulação computacional via *OpenFOAM*.

• Desenvolver uma metodologia para determinação da diferença de tensão principal (PSD) em imagens de birrefringência induzida por escoamento obtidas em reômetro MPR5S.

• Realizar experimentos de reometria rotacional para estimação de parâmetros lineares.

• Estimação dos parâmetros não lineares do modelo constitutivo utilizando dados experimentais e simulação computacional.

1.2 Estrutura do trabalho

No Capítulo 2, são apresentados alguns conceitos necessários para o entendimento do trabalho, além da revisão bibliográfica sobre os métodos encontrados na literatura para resolver o problema estudado.

No Capítulo 3, são apresentados os materiais utilizados, os métodos e formulações propostas para solucionar o problema em estudo.

No Capítulo 4, são apresentados os resultados obtidos neste trabalho, divididos nos seguintes tópicos: (i) caracterização das propriedades térmicas do material; (ii) caracterização reológica e estimação de parâmetros lineares; (iii) processamento em reômetro *multipasse* e obtenção de imagens de birrefringência; (iv) quantificação do campo de tensão usando a nova abordagem proposta e (v) simulação numérica do escoamento de LLDPE fundido em uma geometria *slit-die* em um reômetro utilizando o *OpenFOAM*.

Por fim no Capítulo 5, são apresentadas as conclusões e algumas sugestões para trabalhos futuros.

Capítulo 2

Revisão bibliográfica

As técnicas convencionais de reometria, como as utilizadas nos reômetros rotacionais com as geometrias dos tipos placas paralelas e cone-placa, permitem a obtenção de propriedades reológicas de polímeros fundidos medidas pela relação entre tensão e taxa de deformação (MORRISON, 2001a). No entanto, a busca da profunda compreensão das propriedades viscoelásticas de fluidos poliméricos em condições realistas de escoamento envolvendo, tanto cisalhamento quanto deformação elongacional, é essencial para a melhoria de equipamentos industriais e otimização de processos industriais.

Uma alternativa para contornar esse problema foi o desenvolvimento do reômetro multipasse (MPR) (MACKLEY *et al.*, 1995). O MPR permite caracterizar o comportamento durante o processamento de fluidos complexos e tem sido utilizado para estudos reológicos de uma ampla variedade de fluidos via ensaios reo-ópticos, com a obtenção de imagens de birrefringência induzida pelo escoamento, ensaios oscilatórios e estudo de cristalização induzida por escoamento (HASSELL and MACKLEY, 2008). Essas informações, associadas à fluido-dinâmica computacional, oferecem uma oportunidade para avaliar o desempenho de simulações numéricas para condições que são similares a muitas situações de processamento (LEE and MACKLEY, 2001).

2.1 Reômetro MPR-5

O reômetro multi-pass (MPR) foi desenvolvido pelo Prof. Mackley e colaboradores do *Polymer Fluids Group* da Universidade de Cambridge. Eles obtiveram bons resultados ao determinar o comportamento de polímeros fundidos (MACKLEY *et al.*, 1995) (SCELSI *et al.*, 2009),(MACKLEY and HASSELL, 2011).

O MPR foi desenvolvido como um reômetro capilar, capaz de executar vários testes usando uma pequena quantidade de amostra (12 g de polímeros) (MACKLEY *et al.*, 1995). Em linhas gerais, a seção de teste do equipamento é dividida em

três partes. O barril superior, barril inferior e uma seção central. Os barris superior e inferior contem os transdutores de pressão para a obtenção da diferença de pressão medidos na seção central FIGURA 2.1. A seção central, foi projetada para ser flexível e capaz de acomodar capilares de diferentes comprimentos e diâmetros. Posteriormente, a seção central passou por modificações que possibilitaram acomodar diferentes geometrias e a janela do setup óptico, permitindo assim observações de imagens de birrefringência induzida pelo escoamento. Isso tornou possível o uso do equipamento em estudos reo-ópticos (MACKLEY *et al.*, 2000) (LEE and MACKLEY, 2001) (COLLIS and MACKLEY, 2005) (HASSELL *et al.*, 2009) ;(LORD *et al.*, 2010); (SCELSI *et al.*, 2009) (FARIAS *et al.*, 2014).

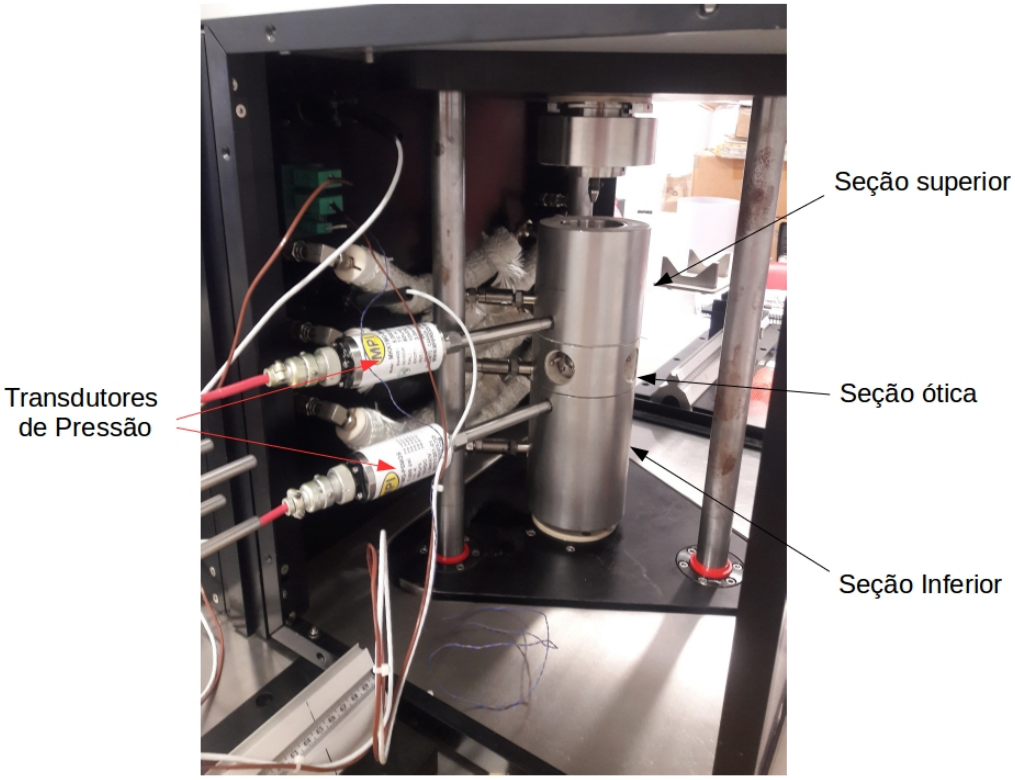


Figura 2.1: Seção de teste do reômetro multi-pass (MPR).

Posteriormente, algumas versões passaram a contar com um módulo de raios X, em vista de viabilizar a investigação de microestruturas (MACKLEY *et al.*, 2000). O MPR permite a visualização de escoamentos complexos precisos com condições de fronteira bem definidas, que podem ser simuladas numericamente.

A única versão produzida e comercializada do modelo mais atual a MPR5S está localizada na Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ) e pode ser encontrada no Núcleo Interdisciplinar de Dinâmica dos Fluidos (NIDF). A Tabela 2.1 mostra um resumo de todas as versões já produzidas, localizações e quais melhorias foram realizadas.

Tabela 2.1: Lista de todas as versões do MPR já produzidas e suas respectivas melhorias

Modelo	Localização	Aspecto Mecânico	Controlador	Aplicação
MPR 1	Cambridge	Protótipo, atualmente desmontado	Kelsey	Líquidos
MPR 2	Cambridge	Clamped sections	Kelsey	Liquidos e fundido
Nova 1	Canada	Analise em três estagios	Kelsey	Controle de Polimerização
MPR 3	Cambridge	Raio-X	TTS	Raio-X
MPR 4	Cambridge	Pequenas amostras	TTS	Reológico e óptico
BASF 1	Alemanha	Similar ao MPR4	TTS	Reológico e optico
Unilever 1	Uk	Design especial	TTS	Aplicação especial
MPR5 Dow 1	Bélgica	Similar ao MPR4	Moog digital	Reológico e optico
MPR5 Brisbane 1	Austrália	Similar ao MPR4	Moog digital	Reológico e optico
MPR5 Huelva 1	Espanha	Similar ao MPR4	Moog digital	Reológico e optico
MPR5 India 1	India	Similar ao MPR4	Moog digital	Reológico e optico
MPR5S	Brasil	Similar ao MPR4	Moog digital	Reologico, óptico e raio-x

O MPR possui vários modos de operação, tais como *SinglePass Mode, Multi-Pass Mode e Oscillatory Mode* (MACKLEY *et al.*, 1995) (MACKLEY and HASSELL, 2011). O *SinglePass Mode* é o mais importante para este trabalho e consiste no movimento de ambos os pistões para cima ou para baixo em uma velocidade única forçando o escoamento do material através da seção central. Nesse modo de operação, quando os pistões começam a se mover, a diferença de pressão através da seção central de teste geralmente aumenta rapidamente para um nível de estado estacionário e permanece lá até o relaxamento do fundido após os pistões pararem (SCELSI *et al.*, 2009) (FARIAS *et al.*, 2014). A Figura 2.2 mostra a variação temporal da diferença de pressão em um típico experimento *SimgleShot*.

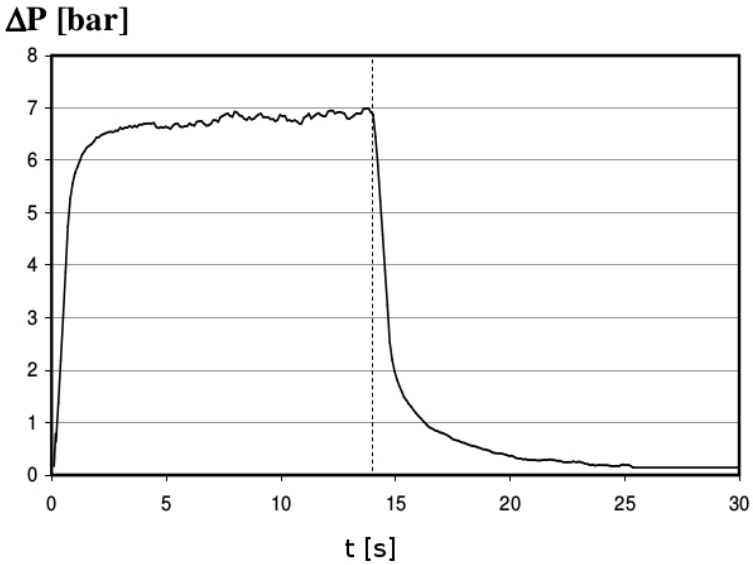


Figura 2.2: Diferença de pressão em um típico experimento *SingleShot*.Adaptada de SCELSI *et al.* (2009)

Para um pistão de raio R, movendo-se a uma velocidade υ_p, a vazão volumétrica através da seção de teste é apresentada na Equação 2.1 (BIRD *et al.*, 1987) (SCELSI *et al.*, 2009):

$$Q = \pi R^2 \upsilon_p \tag{2.1}$$

A determinação da taxa de cisalhamento de um fluido newtoniano escoando em um capilar de raio R é mostrada na Equação 2.2 (BIRD *et al.*, 1987) (SCELSI *et al.*, 2009)

$$\dot{\gamma}_w = \frac{4Q}{\pi R^3} \tag{2.2}$$

Contudo, para um fluido não newtoniano, a determinação da taxa de cisalhamento aparente na parede é subestimada. O valor real dessa taxa é obtido usando

a correção de Rabinowitsch, Equação 2.3 (SCELSI *et al.*, 2009).

$$\dot{\gamma}_w = \frac{1}{4}\left(3 + \frac{d(log\dot{\gamma}_{app,w})}{d(log\sigma_w)}\right)\dot{\gamma}_{app,w} \tag{2.3}$$

Para geometrias do tipo fenda, de comprimento L, largura h e profundidade d, em que ($d \gg h$), a tensão de cisalhamento na parede é dada pela Equação 2.4 (SCELSI *et al.*, 2009).

$$\sigma_w = \frac{h\Delta P}{2L} \tag{2.4}$$

A taxa de cisalhamento aparente na parede é determinada pela Equação 2.5 (SCELSI *et al.*, 2009):

$$\dot{\gamma}_{app,w} = \frac{6Q}{h^2 d} \tag{2.5}$$

Por fim, a taxa de cisalhamento corrigida é igual à Equação 2.6 (SCELSI *et al.*, 2009)

$$\dot{\gamma}_{app} = \frac{1}{3}\left(2 + \frac{d(log\dot{\gamma}_{app,w})}{d(log\sigma_w)}\right)\dot{\gamma}_{app,w} \tag{2.6}$$

Em trabalhos recentes, é proposto que a taxa de cisalhamento na parede seja definida como Equação 2.7 (REYNOLDS *et al.*, 2018):

$$\dot{\gamma}_{app} = \left(\frac{6Q}{Z^2 d}\right)\left(\frac{2+n}{3}\right) \tag{2.7}$$

em que Z é a largura da fenda (mm), d é a profundidade da fenda (mm) e Q é a taxa volumétrica fixa (mm^3/s), igual à velocidade do pistão (mm/s) multiplicada pela área da seção transversal do reservatório e n é o fator de correção de Rabinowich (REYNOLDS *et al.*, 2018).

Birrefringência induzida por escoamento - FIB

A birrefringência induzida pelo escoamento (*Flow Induced Birefringence* – FIB) (FULLER, 1995) é um método óptico usado para obter informações sobre o campo de tensões gerado durante o escoamento. Ela é uma técnica com grande potencial de aplicação na área de polímeros, pelo fato da quantidade observada ou medida ser efeito da orientação molecular e o perfil de tensões ser obtido em toda a região de análise (FARIAS *et al.*, 2014).

A birrefringência ou dupla refração ocorre em materiais anisotrópicos; ou seja, materiais em que uma propriedade varia dependendo da direção em que ela é medida. Polímeros fundidos e soluções poliméricas são materiais essencialmente isotrópicos, pois apresentam uma distribuição aleatória de suas cadeias.

Durante o escoamento, as moléculas poliméricas passam por regiões de contração e expansão; isso faz com que suas cadeias sejam orientadas na mesma direção do escoamento. Assim o meio, antes isotrópico, passa a ter característica anisotrópica, permitindo assim o uso da tecnita de birrefringência.

Em um material birrefringente, há dois índices de refração diferentes ($n_1 \neq n_2$). Quando a luz polarizada viaja através de um material birrefringente, ela passa a ter dois componentes diferentes de velocidade, gerando um deslocamento de fase Equação 2.8 (FULLER, 1995) .

$$n_{11} - n_{22} = \frac{\delta\lambda}{2\pi d} \tag{2.8}$$

em que λ é o comprimento de onda da luz polarizada que incide sobre o meio birrefringente, $n_{11} - n_{22}$ é o índice de birrefringência principal e d é o comprimento do meio anisotrópico.

Quando a diferença de fase, δ, associada é deslocada de um número inteiro múltiplo de 2π do comprimento de onda, a birrefringência é dada pela Equação 2.9, em que agora temos um novo termo k (k = 0, 1, 2, ...) referente à ordem da franja (MACKLEY *et al.*, 1995).

$$n_{11} - n_{22} = \frac{k\lambda}{d} \tag{2.9}$$

O MPR5S conta com um sistema para obtenção de imagens de birrefringência induzida por escoamento, Figura 2.3. Esse setup conta com uma fonte de luz monocromática de comprimento de onda igual a 520 nm, duas lentes paralelas para ajuste de foco, um par de polarizadores e outro de analisadores, além de uma câmera de vídeo. O polarizador é alinhado verticalmente com o escoamento e o analisador está alinhado horizontalmente, enquanto as placas de onda estão a 45° da direção vertical e a 90° uma da outra. Usando essa configuração, um padrão de franjas escuras e brilhantes com intervalo de tensão constante pode ser observado (SCELSI *et al.*, 2009).

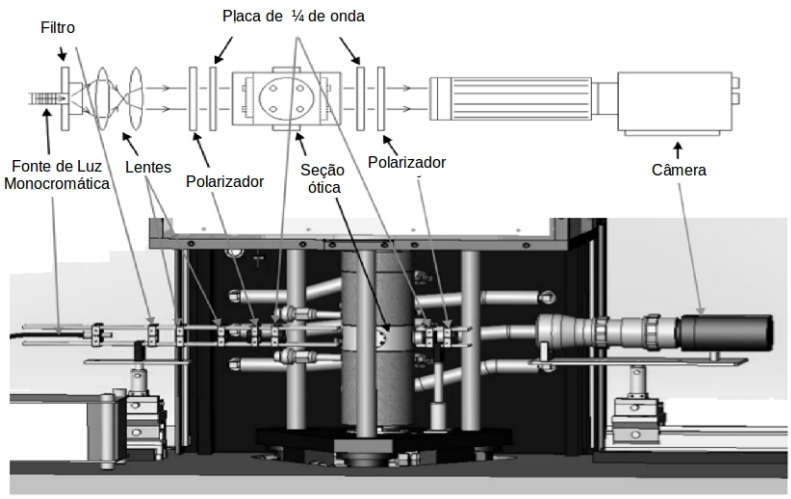


Figura 2.3: Setup óptico para análise de imagens de birrefringência induzida por escoamento no MPR5S (Adaptação de SCELSI *et al.* (2009)).

Para quantificar a anisotropia observada nas imagens, o padrão de franjas pode ser convertido em perfis de tensão em termos da diferença de tensão principal (PSD: *Principal Stress Diference*), considerando válida a regra da tensão óptica, Equação 2.10 (MACKLEY *et al.*, 1995) .

$$n_{11} - n_{22} = C(\sigma_{11} - \sigma_{22}) \tag{2.10}$$

em que $n_{11} - n_{22}$ é o índice de birrefringência principal, $\sigma_{11} - \sigma_{22}$ é a diferença de tensão principal e C é o coeficiente de tensão óptico que estabelece a relação entre a tensão e o índice de refração, sendo dependente da estrutura química de um determinado material é quase independe da temperatura acima de 150°C (COLLIS and MACKLEY, 2005)

As Equações 2.9 e 2.10 permitem a medida quantitativa do campo de tensões do escoamento de um polímero fundido a partir das observações de birrefringência, que pode ser comparada com a predição numérica do campo de tensão ao utilizar a seguinte expressão, Equação 2.11 (MACKLEY *et al.*, 1995).

$$PSD = \sigma_{11} - \sigma_{22} = 2\left[\left(\frac{\tau_{11} - \tau_{22}}{2}\right)^2 + \tau_{12}^2\right]^{\frac{1}{2}} \tag{2.11}$$

Na linha central, onde o escoamento é elongacional, a componente de tensão de cisalhamento é nula e, dessa forma, a Equação 2.11 pode ser escrita como (MACKLEY *et al.*, 1995):

$$PSD = |\tau_{11} - \tau_{22}| \tag{2.12}$$

A Equação 2.12 pode ser combinada com as Equações 2.9 e 2.10 resultando na

Equação 2.13 (MACKLEY *et al.*, 1995):

$$|PSD| = |\tau_{11} - \tau_{22}| = \frac{k\lambda}{|C|\,d} \tag{2.13}$$

na qual $|PSD|$ é a primeira diferença de tensões normais. A partir da contagem da ordem das franjas e conhecendo os valores de λ, C e d, $|PSD|$ poderá ser determinada ao longo da linha central do escoamento utilizando a Equação 2.13.

O uso de imagens de birrefringência induzida por escoamento vem auxiliando o desenvolvimento de métodos para estimação de parâmetros e desenvolvimento de trabalhos usando simulação computacional (FARIAS *et al.*, 2014) (CASTRO *et al.*, 2018). COLLIS and MACKLEY (2005) mostraram a capacidade de predição de campos de tensão usando o *software* de simulação *ANSYS PolyFlow* no estudo de poliestirenos monodispersos de diferentes massas molares e blendas destes materiais com polímeros ramificados.

2.2 Equações governantes e modelos constitutivos de fluidos poliméricos

Qualquer problema de mecânica dos fluidos deve satisfazer duas equações: a conservação de massa, também chamada de equação da continuidade, Equação 2.14, e a equação da quantidade de movimento, Equação 2.15. Para um fluido incompressível, essas assumem as seguintes formas (BIRD *et al.*, 2007):

$$\nabla \cdot (U) = 0 \tag{2.14}$$

$$\frac{\partial\,(\rho U)}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho U U) = -\nabla p + \nabla \cdot \tau \tag{2.15}$$

em que ρ é a massa específica, U é o vetor velocidade, p é a pressão e τ é o tensor das tensões. O termo referente à força gravitacional está incorporado no termo correspondente ao gradiente de pressão (BIRD *et al.*, 2007).

Para que o sistema de equações desse modelo seja completo, é necessário adicionar uma equação constitutiva mecânica. Para fluidos newtonianos incompressíveis, independente da geometria, tem-se a Equação 2.16 (BIRD *et al.*, 2007).

$$\tau = 2\eta D \tag{2.16}$$

em que η é o coeficiente de viscosidade newtoniana e D é o tensor taxa de deformação dado pela Equação 2.17 (BIRD *et al.*, 2007)

$$D = \frac{1}{2}\left(\nabla U + [\nabla U]^T\right) \tag{2.17}$$

Como essa equação constitutiva é explícita em termos de velocidade, ela pode ser substituída na Equação 2.15, resultando na Equação 2.18 (BIRD *et al.*, 2007):

$$\frac{\partial(\rho U)}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho U U) - \eta \nabla^2 U = -\nabla p \tag{2.18}$$

Assim, a análise de escoamentos de fluidos newtonianos se resume à resolução do sistema de equações diferenciais formado pelas Equações 2.14 e 2.18, tendo como incógnitas a pressão e as componentes da velocidade.

Os escoamentos incompressíveis de fluidos poliméricos também possuem sua solução na equação da continuidade e na equação de quantidade de movimento. No entanto, ao resolver um escoamento de fluido não-newtoniano, surgem algumas dificuldades adicionais, pois esse tipo de escoamento leva em consideração equações constitutivas mais complexas, que devem ser resolvidas simultaneamente às equações de conservação de massa e de quantidade de movimento.

A forma que a equação da continuidade é apresentada para um fluido newtoniano não difere da maneira que é usada em um fluido polimérico, Equação 2.14.

A equação da quantidade de movimento, Equação 2.15, no entanto, é reescrita dividindo o termo da tensão em duas contribuições distintas, Equação 2.19 (BIRD *et al.*, 1987)

$$\frac{\partial(\rho U)}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho U U) = -\nabla p + \nabla \cdot \tau_s + \nabla \cdot \tau_p \tag{2.19}$$

em que τ_s é a contribuição do solvente para o tensor das tensões e τ_p é a contribuição polimérica para esse tensor. Dessa forma, os polímeros podem ser considerados como um mistura de um solvente e um soluto polimérico. O solvente possui comportamento newtoniano, Equação 2.20 (BIRD *et al.*, 1987).

$$\tau_s = 2\eta_s D \tag{2.20}$$

em que η_s é a viscosidade dinâmica do solvente. O tensor das tensões adicionais τ_p na Equação 2.19 deve ser obtido por meio de equações constitutivas provenientes de teorias sobre reologia de fluidos, como por exemplo a teoria cinética, a teoria de redes de soluções concentradas e polímeros fundidos e a teoria da reptação (LARSON, 2013).

Como esse tensor não pode, geralmente, ser escrito explicitamente em função do gradiente de velocidades (como no caso da contribuição Newtoniana), o sistema de equações a ser analisado passa a ser composto pelas Equações 2.14 e 2.18, juntamente com outra equação diferencial para a definição de τ_p . Além disso, os componentes

de τ_p passam também a ser incógnitas do problema, juntamente com a pressão e os componentes da velocidade (FAVERO, 2009)

Fluido Newtoniano Generalizado (FNG)

Os modelos de FNG consistem na primeira generalização da mecânica de fluidos clássica para a mecânica dos fluidos não-newtonianos. Esses modelos podem ser aplicados satisfatoriamente somente em casos onde ocorrem escoamentos estacionários, por cisalhamento puro e taxas de deformação elevadas. Porém eles não são capazes de prever os efeitos elásticos. A formulação desse modelo considera que a viscosidade não é fixa, mas uma função da magnitude do tensor taxa de deformação. Para obtermos esse modelo devemos substituir a Equação 2.21 na Equação 2.19 (BIRD *et al.*, 1987) (MORRISON, 2001b):

$$\tau_s = 2\eta_s(\dot{\gamma})D, \quad \tau_p = 0 \tag{2.21}$$

em que a viscosidade η_s é agora uma função de $\dot{\gamma}$, que é igual ao segundo invariante do tensor taxa de deformação D. Existem muitos modelos empíricos que fornecem relações matemáticas para a viscosidade em função da taxa de deformação mas geralmente só são válidos para determinados fluidos ou em determinadas regiões de aplicação, BIRD *et al.* (1987).

O modelo mais simples e mais conhecido para a viscosidade dependente da taxa de deformação é a Lei da Potência, Equação 2.22 (MORRISON (2001a), (BIRD *et al.*, 1987)), dada por:

$$\eta_s(\dot{\gamma}) = K\dot{\gamma}^{n-1} \tag{2.22}$$

em que K é um parâmetro de consistência e n é o expoente do modelo Lei da Potência. Esses parâmetros são dependentes do fluido e são obtidos pelo ajuste de curvas a dados experimentais.

Carreau-Yasuda desenvolveram um modelo, Equação 2.23, com capacidade de descrever bem a viscosidade para uma ampla faixa de taxa de deformação (BIRD *et al.*, 1987) (MORRISON, 2001b).

$$\frac{\eta_s - \eta_\infty}{\eta_{s_0} - \eta_\infty} = \left[1 + (\lambda\dot{\gamma})^\alpha\right]^{\frac{n-1}{\alpha}} \tag{2.23}$$

em que a viscosidade em baixas deformações η_{s_0}, a viscosidade em altas taxas de deformação η_∞ , a constante de tempo λ e as constantes n e α são parâmetros característicos do fluido. O modelo original de Carreau considera $a = 2$, sendo esse parâmetro introduzido na equação por Yasuda (BIRD *et al.*, 1987).

O modelo FNG é capaz de prever de forma satisfatória fenômenos puramente

viscosos e para os quais os efeitos da viscosidade não-newtoniana têm grande importância. Entretanto, ele não é capaz de quantificar efeitos elásticos devido as restrições adotadas na sua concepção. Sua aplicação pratica abrange por exemplo, o calculo de vazão em extrusoras de rosca simples e o cálculo de pressões e tempos para preenchimento de moldes em processos de injeção (FAVERO, 2009).

Fluido Viscoelástico Linear (FVL)

O modelo mais simples para fluido viscoelástico, que considera o caráter viscoso e elástico de um fluido em uma única equação, é o modelo para fluido viscoelástico linear. A primeira proposta foi realizada por MAXWELL (1964). Esse modelo apresenta uma relação linear entre a tensão e deformação e pode ser entendido como uma combinação das equações de Hooke para sólido elástico $\tau_E = G\dot{\gamma_E}$ e de Newton para a viscosidade $\tau_v = \mu\dot{\gamma_v}$.

$$\tau_s = 2\eta_s D \tag{2.24}$$

$$\tau_{Pk} + \lambda_k \frac{\partial \tau_{Pk}}{\partial t} = 2\eta_{Pk} D, \quad K = 1, 2, 3, ..., N \tag{2.25}$$

$$\tau_p = \sum_{K=1}^{N} \tau_{Pk} \tag{2.26}$$

em que a Equação 2.25 é o modelo linear de Maxwell e N é o número de modos. As constantes λ_k e η_{pk} são o tempo de relaxação e a viscosidade polimérica a uma taxa de deformação nula para cada modo de relaxação, respectivamente. A solução dos sistema consiste em resolver a Equação para N modos de relaxação e obter a tensão τ_p pela superposição da tensão calculada individualmente para cada modo.

Todos os modelos apresentados daqui por diante levam em consideração a formulação multimodo. A grande vantagem dessa abordagem é a obtenção de soluções mais realistas e condizentes com dados experimentais. A maioria dos materiais poliméricos compõe-se de estruturas moleculares de diferentes tamanhos e consequentemente apresentam diferentes tempos de relaxação. O espectro de relaxação pode ser considerado desde um até um número N de modos necessários para uma boa representação do fluido considerado (FAVERO, 2009).

Fluido Viscoelástico Não-Linear

Os modelos viscoelásticos não-lineares permitem descrever, ao menos qualitativamente, efeitos elásticos e as características não-lineares como diferenças de tensões normais e viscosidade não-newtoniana. Existe uma grande variedade desses modelos,

sendo que cada um deles prever um determinado conjunto de fenômenos, podendo apresentar deficiências em outros. Os modelos diferenciais, que são de interesse deste trabalho, podem ser obtidos pela da generalização do fluido viscoelástico linear, Equação 2.25. As modificações realizadas consistem na substituição das derivadas em relação ao tempo pela derivada convectiva no tempo e/ou na inclusão de termos não-lineares e parâmetros nas equações. Essa derivada surgiu pela necessidade de obrigar as equações de estado constitutivas lineares a serem objetivas; isto é, a serem independentes do movimento dos eixos dos sistemas de coordenadas utilizados (BIRD *et al.*, 1987) e pode ser representada conforme a Equação 2.27 :

$$\overset{\nabla}{\tau}_{Pk} = \frac{D}{Dt}\tau_{Pk} - [\tau_{Pk} \cdot \nabla U] - [\nabla U^T \cdot \tau_{Pk}] \tag{2.27}$$

Para tensores simétricos, ela adquire a seguinte forma, Equação 2.28

$$\overset{\nabla}{\tau}_{Pk} = \frac{D}{Dt}\tau_{Pk} - [\tau_{Pk} \cdot \nabla U] - [\tau_{Pk} \cdot \nabla U]^T \tag{2.28}$$

em que $\frac{D}{Dt}\tau_{Pk}$ é a derivada material dada pela Equação 2.29

$$\frac{D}{Dt}\tau_{Pk} = \frac{\partial}{\partial t}\tau_{Pk} + U \cdot \nabla \tau_{Pk} \tag{2.29}$$

Esses modelos não estão limitados a pequenas deformações, como é o caso do modelo de fluido viscoelástico linear. São modelos mais realistas, que permitem obter, no mínimo, informações qualitativas em relação a efeitos viscoelásticos lineares e não-lineares em diversos escoamentos, dos mais simples aos mais complexos.

Um dos modelos criados a partir das teorias cinéticas para soluções poliméricas concentradas e polímeros fundidos é o modelo Oldroyd-B (LARSON, 2013). Esse modelo pode ser compreendido por um conjunto de esferas ligadas por uma mola, em que a esfera representa a força de arraste viscoso do solvente sobre a macromolécula. As molas, por sua vez, representam a elasticidade ou efeito restaurador do polímero. A expressão matemática do modelo de Oldroyd-B é dada pela Equação 2.30 (BIRD *et al.*, 1987).

$$\tau_{Pk} + \lambda \overset{\nabla}{\tau}_{Pk} = 2\eta_{Pk}(D + \lambda_r \overset{\nabla}{D}) \tag{2.30}$$

em que $2\overset{\nabla}{D}$ é a derivada convectiva do tensor taxa de deformação e λ_r é um segundo tempo de relaxação definido por $\lambda_r = \frac{\eta_s}{\eta_s + \eta_{Pk}}$. O modelo de Oldroyd-B é capaz de prever escoamentos transientes e efeitos elásticos. No entanto, pode estimar valores constantes da viscosidade e dos coeficientes das tensões normais em relação à taxa de deformação. Para escoamentos extensionais, o modelo de Oldroyd-B possui a deficiência de calcular uma viscosidade extensional infinita para valores de taxa de deformação tais que $(2\dot{\epsilon}\lambda) > 1$, sendo λ é o maior tempo de relaxação do espectro

de relaxação.

Para representar de forma mais real o comportamento do fluido, existe uma classe de modelos similares ao modelo Oldroyd-B, tais como o modelo de White-Metzner, que considera a viscosidade polimérica e o tempo de relaxação como funções da taxa de deformação (LARSON, 2013). O modelo de White-Metzner é capaz de prever razoavelmente a dependência da viscosidade com a taxa de deformação e o primeiro coeficiente de tensões normais. No entanto, não é recomendado para escoamentos livres de cisalhamento (BIRD *et al.*, 1987).

Outro modelo muito conhecido é o modelo reológico desenvolvido por GIESEKUS (1982). Esse modelo também é fundamentado em considerações moleculares com sistemas do tipo esfera/mola, em que a mola segue a lei de Hooke. Diferentemente do modelo de Oldroyd-B, no modelo de Giesekus foi introduzido um efeito de não-isotropia na definição da força de arrasto sobre as esferas. Esse modelo, Equação 2.31, resulta em uma equação com forma ainda análoga às anteriores, porém contendo termos não lineares dados pelos produtos entre o tensor das tensões (GIESEKUS, 1982).

$$\tau_{Pk} + \lambda_k \overset{\nabla}{\tau}_{Pk} + \alpha_k \frac{\lambda_k}{\eta_{Pk}} (\tau_{Pk} \cdot \tau_{Pk}) = 2\eta_{Pk} D \tag{2.31}$$

O modelo de Giesekus considera a contribuição das moléculas circundantes para a relaxação das tensões pela incorporação de um parâmetro empírico α associado ao movimento Browniano anisotrópico ou arrasto anisotrópico das moléculas (BIRD *et al.*, 1987). O modelo de Giesekus é capaz de descrever o comportamento pseudoplástico corretamente, mas não é muito preciso na descrição da viscosidade elongacional, pois mostra um comportamento monotônico da evolução da viscosidade extensional em função do tempo para altos valores da taxa de deformação, o que leva a patamares permanentes e finitos da viscosidade extensional após ser atingido o estado permanente.

Pode-se observar que o modelo de Giesekus reduz-se ao modelo de Oldroyd-B no limite de pequenas deformações, o que é equivalente a fazer $\alpha_K = 0$. Se $\alpha_K \neq 0$ e $0 \leq \alpha_K \leq 1$. Esse modelo conduz a uma primeira diferença de tensões normais N_2 diferente de zero (FAVERO, 2009). No entanto, previsões fisicamente coerentes são observadas com $0 \leq \alpha_K \leq 1/2$ (BIRD *et al.*, 1987).

Existe uma série de outros modelos mais complexos e completos para o escoamento viscoelástico, por exemplo o modelo de Phan- Thien-Tanner (THIEN and TANNER, 1977), derivado da teoria de rede de soluções concentradas e polímeros fundidos. O modelo Pom-Pom (MCLEISH and LARSON, 1998), mostra um comportamento não-linear coerente é obtido ao mesmo tempo para fluxos elongacionais e cisalhantes. Ao considerar que as propriedades reológicas dos polímeros dependem

da estrutura topológica das moléculas poliméricas, esse modelo fundamenta-se na teoria de reptação e em uma topologia simplificada para as moléculas ramificadas. Esses modelos dependem da determinação de parâmetros não-lineares que vão além do escopo deste trabalho.

2.3 Escoamento Viscoelástico usando OpenFOAM

O conjunto de ferramentas que reúne técnicas de simulação computacional que abranjam escoamentos, transferência de calor e/ou de massa é conhecido como fluidodinâmica computacional (CFD) (VERSTEEG and MALALASEKERA, 2007). Tais técnicas, tiveram o maior crescimento na década de 60 devido ao aumento da capacidade de processamento dos computadores, podendo assim ser aplicada em processos com maior complexidade e em diferentes áreas do conhecimento.

O uso das ferramentas de CFD tem como principais vantagens a redução na quantidade de experimentos, geração de resultados em tempo reduzido e a capacidade de averiguar a viabilidade técnica de um determinado projeto. Entretanto, as simulações numéricas tem sua formulação baseada em modelos matemáticos, devido a isso, apesar dos resultados mostrarem uma capacidade de predição satisfatória, não reproduzem exatamente a realidade dos experimentos.

Entre os pacotes de simulação computacional disponíveis no mercado, destaca-se o OpenFOAM. O pacote é constituído de *solvers* e utilitários para os mais variados problemas de escoamento, envolvendo reações químicas, turbulência, transferência de calor, interação fluido-estrutura, eletromagnetismo, entre outras aplicações. Em 2004, o OpenFOAM teve seu código liberado, tornando-se de domínio público por meio da licença GLP (*Gnu Public License*). A partir desse momento houve um aumento no número de usuários, pois além de se poder usar os muitos *solvers* padrões que o pacote já possuía , pôde-se então construir *solvers* para problemas específicos (FAVERO, 2009).

O OpenFOAM é um pacote de bibliotecas escritas em linguagem $C++$. Essas bibliotecas são compostas basicamente de utilitários, aplicações e tutoriais que funcionam como um estudo dirigido para os usuários. Desde 2009 o OpenFOAM é usado para soluções de problemas envolvendo simulação numérica de fluidos viscoelásticos. FAVERO *et al.* (2010b) desenvolveram e implementaram o *solver viscoelasticFluidFoam* no software OpenFOAM para resolver escoamento isotérmico de fluidos viscoelásticos. No solver, estão presentes modelos constitutivos diferenciais não lineares para escoamento de fluidos viscoelásticos na formulação multimodo.

Esse trabalho abriu espaço para uma série de outros, como FAVERO *et al.*

(2010a), em que foi desenvolvida uma variação do *solver viscoelasticFluidFoam* para analise de fluxo em superfície livre de cisalhamento. Essa nova versão é conhecida como *viscoelasticInterFoam*. GURANOV *et al.* (2013) usaram o modelo Giesekus para comparar resultados experimentais de escoamento em tubos com predições computacionais usando o OpenFOAM. KOPPLMAYR and MAYRHOFER (2015) usaram o OpenFOAM no estudo de sistemas bifásicos para coextrusão em diferentes combinações de polímeros. XU *et al.* (2017) implementaram um solver viscoelástico baseado no modelo OpenFOAM para Rolie-Poly, que é um modelo constitutivo monomodo derivado da teoria molecular baseada em tubo.

O uso de técnicas numéricas como ferramenta de predição do comportamento de fluidos viscoelásticos durante o processamento em reômetro multipasse é um tema abordado por diversos autores (AHMED and MACKLEY, 1995),(LEE *et al.*, 2001), (COLLIS and MACKLEY, 2005),(HASSELL *et al.*, 2009),(LORD *et al.*, 2010) e (SCELSI *et al.*, 2009) Entretanto, em todos os exemplos citados, os pacotes de simulação computacional eram pagos. O trabalho de FARIAS *et al.* (2014) foi o primeiro a usar o OpenFOAM. No seu trabalho, os resultados experimentais obtidos no processamento de dois diferentes grades de poliestireno foram comparados com resultados numéricos obtidos em OpenFOAM.

Capítulo 3

Materiais e Métodos

Neste capítulo, são apresentados os materiais utilizados e a metodologia utilizada neste trabalho. Inicialmente, será realizada uma série de experimentos de caracterização da amostra estudada e a obtenção de parâmetros lineares e não lineares. Apresenta-se também uma descrição do processo de carregamento e de operação do reômetro multipasse para obtenção de imagens de birrefringência induzida por escoamento. Também será apresentado o desenvolvimento de uma metodologia mais acurada de obtenção do $|PSD|$ a partir de imagens de birrefringência usando o software GIMP. Por fim, apresenta-se uma simulação numérica do escoamento da amostra em uma geometria *slit-die* utilizando o *OpenFOAM*.

3.1 Amostra utilizada

Foi utilizada uma amostra de polietileno linear de baixa densidade (LLDPE), gentilmente cedida pela Braskem. Algumas informações sobre as características da amostra utilizada estão apresentadas na Tabela 3.1.

Tabela 3.1: Informações disponíveis da amostra estudada.

Amostra	$M_w(g/mol)$	$M_n(g/mol)$	$M_z(g/mol)$	M_w/M_n
LLDPE	148415	37996	3.91	524000

3.2 Propriedades térmicas da amostra

Em geral, os polímeros são processados em elevadas temperaturas, o que pode afetar diretamente as propriedades reológicas e a integridade do material. Diante dessa possibilidade, faz-se necessário efetuar a análise térmica da amostra utilizada para: i) determinar a temperatura de fusão da amostra, garantindo assim que os experimentos sejam conduzidos com a amostra totalmente fundida e ii) verificar se a

temperatura e o tempo de processamento no reômetro MPR5S não levarão à degradação do polímero.

Analise térmica diferencial - DSC

A análise térmica diferencial ou DSC (*Differential Scanning Calorimetry*) tem como objetivo obter informação por meio do monitoramento de fluxo de calor em função da temperatura, permitindo identificar mudanças de fase nas quais há variação muito pequena no valor de massa da amostra, tais como mudanças estruturais, reações e transições sólido-sólido, cristalização, fusão, polimerização e reações catalíticas.

Essa análise foi realizada em equipamento fabricado pela TA Instruments, modelo DSC Q1000, sob taxa de nitrogênio de 50 ml/min e taxa de aquecimento de 10° C/min. O roteiro de todo experimento é apresentado na Tabela 3.2.

Tabela 3.2: Protocolo de análise - DSC

Etapa	**Procedimento**	**Tempo (min)**
1	Aquecimento de 20°C a 180°C	16
2	Isoterma a 180°C	15
3	Resfriamento de 180°C a 20°C	16
4	Isoterma a 20°C	15
5	Aquecimento de 20°C a 180°C	16
6	Isoterma a 180°C	15
7	Resfriamento de 180°C a 20°C	16
8	Isoterma a 20°C	15
9	Aquecimento de 20°C a 180°C	16

Análise termogravimétrica - TGA

A Análise Termogravimétrica tem como objetivo avaliar a perda ou a agregação de massa de uma amostra em função da temperatura ou do tempo, em um ambiente de atmosfera controlada. Para o presente trabalho, dois experimentos foram realizados em um equipamento modelo Q500, fabricado pela TA Instruments. As condições em que cada experimento foi realizado são apresentadas a seguir:

1° – Com o objetivo de determinar a variação da massa e consequentemente a degradação da amostra, foi realizado um ensaio na faixa de temperatura de 30°C a 700°C , em atmosfera de nitrogênio, a 10°C/min;

2° – Durante o processamento no reômetro MPR5S, a amostra fica submetida a um ambiente com elevada temperatura por longo período de tempo. Durante esse tempo, a amostra pode sofrer mudança em suas características comprometendo os resultados das próximas etapas. Em vista de identificar a ocorrência dessas possíveis

alterações na amostra, foi realizado um experimento onde a amostra foi submetida a uma temperatura de 140°C durante 8 horas.

3.3 Ensaios de reometria rotacional

A caracterização reológica via reometria rotacional foi realizada no Instituto de Macromoléculas da UFRJ. Os módulos dinâmicos G' e G"da amostra LLDPE foram determinados em reômetro rotacional AR 2000 da TA Instruments, via ensaios dinâmicos com geometria de pratos paralelos. Os ensaios foram realizados em triplicata e a temperatura usada para os testes foi de 140°C. A varredura de frequência foi conduzida em um intervalo de 0,01 a 100 rad/s com uma deformação de 1% para a amostra.

3.4 Experimento em reômetro multipasse

Os experimentos com reômetro multipasse MPR nº 5 (MPR5S) foram realizados no Laboratório de Instrumentação Avançada de Petróleo (LIAP), que faz parte do Núcleo Interdisciplinar de Mecânica dos Fluidos (NIDF), localizado na Universidade Federal do Rio de Janeiro.

A preparação do equipamento para realização dos experimentos consiste na montagem da seção de teste, que é composta de três partes; cada uma deve ser montada, aquecida e carregada individualmente. A parte inferior foi fixada e aquecida até atingir a temperatura de 140°C. Nesse momento, foram adicionadas pequenas quantidades da amostra, pressionando periodicamente com uma barra metálica para evitar a formação de bolhas de ar. Quando o carregamento da parte inferior foi concluído, iniciou-se a montagem da parte central do barril. Essa seção contém a geometria e as janelas de quartzo por onde passam os feixes de luz. As dimensões da geometria usada podem ser vistas na Figura 3.1.

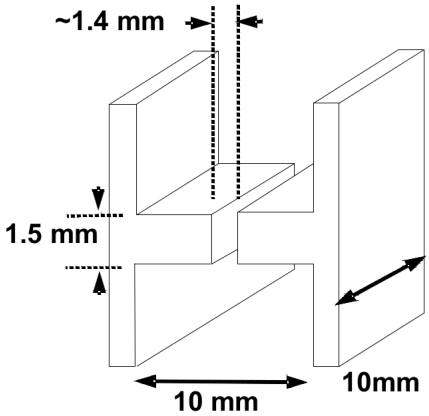


Figura 3.1: Dimensões da geometria *slit-die*

Seguindo o procedimento descrito no manual do MPR5S, o pistão inferior foi deslocado até que a amostra preenchesse a geometria localizada na parte central. Por fim, foi feita a montagem e o carregamento do barril superior. O conjunto completo foi deslocado para a posição desejada de início da medida. Finalizada a montagem e o condicionamento térmico, o sistema adquire a configuração apresentada na Figura 2.1

Ao finalizar a montagem da seção de teste, iniciou-se a montagem do módulo óptico, responsável por condicionar o feixe de luz que passará pela janela óptica do barril central e, na sequência, será capturado pela câmera de vídeo. Esse módulo é composto por uma fonte de luz, lentes, polarizadores, placas de 1/4 de onda e uma câmera de vídeo. O diagrama com todos os elementos do módulo óptico é mostrado na Figura 2.3.

Após a montagem da seção de teste e do modulo óptico, definiu-se o modo de operação do reômetro. No modo de passagem única, ambos os pistões se movem para cima ou para baixo em velocidades iguais, forçando assim o material através da geometria. As velocidades escolhidas para realização dos experimentos foram 0,05; 0,1; 0,25; 0,5 e 1,0 mm/s. As imagens de birrefringência induzida por escoamento foram obtidas com auxílio de uma câmera de vídeo modelo Retiga-4000R, fabricada pela QImaging.

3.5 Estimação de parâmetros lineares

O espectro de relaxação não é avaliado diretamente a partir de dados experimentais, sendo determinado de maneira indireta e representado pelos módulos dinâmicos G' e G" (FARIAS *et al.*, 2014). MUSTAPHA and PHILLIPS (2000) propuseram o uso da técnica de regressão não linear para a estimação de λ_k e g_k. A proposta feita por

MUSTAPHA and PHILLIPS (2000) foi implementada por FARIAS (2009), onde foi avaliada a adequação do modelo de Maxwell com o aumento de modos de relaxação necessários para representar o polímero. A função objetivo para tal problema é definida como Equação 3.1:

$$\chi^2 = \min_{N_M,\lambda_k,g_k} \sum_{i=1}^{2N_E} \frac{1}{\sigma_0^2} \left[\frac{\sum_{i=1}^{N_M} K_{i,k} g_k}{G_i} - 1 \right]^2 \tag{3.1}$$

em que $\sigma_i = \sigma_0 G_i$ é o erro experimental em cada ponto experimental i, G_i são os dados experimentais medidos nas frequências ω_i para $i = 1, 2, 3....N_E$, sendo N_E o número de experimentos e N_M é o número de modos de relaxação. Os valores teóricos dos módulos dinâmicos foram escritos da seguinte forma, Equações 3.2 e 3.3:

$$G_i^{'}(\omega_i) = \sum_{k=1}^{N_M} K_{i,k}^{'} g_k = \sum_{k=1}^{N_M} \frac{\omega_i^2 \lambda_k^2}{1 + \omega_i^2 \lambda_k^2} g_k \qquad 1 \leq i \leq N_E \tag{3.2}$$

$$G_i^{''}(\omega_i) = \sum_{k=1}^{N_M} K_{i,k}^{''} g_k = \sum_{k=1}^{N_M} \frac{\omega_i \lambda_k}{1 + \omega_i^2 \lambda_k^2} g_k \qquad 1 \leq i \leq N_E \tag{3.3}$$

As incógnitas do problema de otimização são o número de modos de relaxação (N_M) e os $2N_M$ parâmetros do modelo λ_k e g_k.

Por se tratar de uma problema de mínimos quadrados, foi escolhido o Método de Newton com a modificação de Levenberg-Marquadt na matriz Hessiana. Tal modificação assegura a positividade da matriz Hessiana pela da adição de um fator ajustável na diagonal dessa matriz ou da sua inversa, garantindo a obtenção de um mínimo da função objetivo (MUSTAPHA and PHILLIPS, 2000) (FARIAS, 2009) FARIAS *et al.* (2014).

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 determinação calculado considerando a contribuição simultânea de cada módulo G' e G" FARIAS (2009) FARIAS *et al.* (2014) PEREIRA (2019).

3.6 Estimação de parâmetros não lineares

A obtenção de parâmetros não lineares contou com a colaboração de outros pesquisadores. As informações aqui mostradas foram obtidas a partir de pesquisas ainda em desenvolvimento. A metodologia para a estimação dos parâmetros não lineares dos modelos constitutivos foi inicialmente apresentada por FARIAS *et al.* (2014). O trabalho de PEREIRA (2019) está dando continuidade a esse estudo, buscando tais

parâmetros a partir de duas propriedades reológicas não lineares: N_1 (primeira diferença de tensões normais) e $\eta(\dot{\gamma})$ (viscosidade dependente da taxa de cisalhamento). Dessa forma, a seguinte função objetivo foi definida como a Equação 3.4:

$$F_{obj} = \min_{(\alpha_k)} \sum_{i=1}^{N_E} \left[(N_{1,i}^{sim} - N_{1,i}^{exp})^2 + (\eta(\dot{\gamma})_i^{sim} - \eta(\dot{\gamma})_i^{exp})^2 \right] \tag{3.4}$$

em que N_E é o número de dados experimentais, α_k representa o parâmetro não linear do modelo constitutivo Giesekus, $N_{1,i}^{exp}$ é a primeira diferença de tensões normais obtida experimentalmente na linha central do escoamento via GIMP, $N_{1,i}^{sim}$ é a primeira diferença de tensões normais obtida por meio de simulação no software OpenFOAM. O termo $\eta(\dot{\gamma})^{exp}$ foi obtido obtidas pelos experimentos realizados no reômetro rotacional, enquanto o termo $\eta(\dot{\gamma})_i^{sim}$ foi determinado numericamente.

A metodologia para resolver o problema de otimização consiste das seguintes etapas, apresentadas no diagrama de bloco:

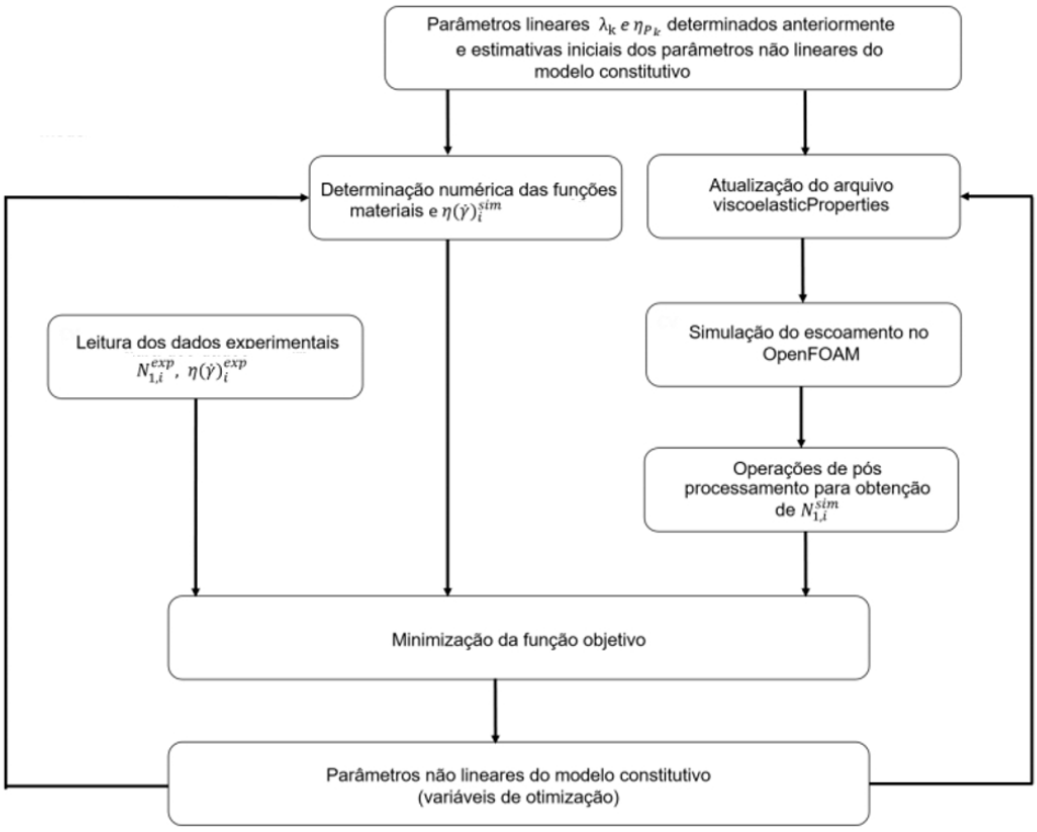


Figura 3.2: Diagrama de blocos da metodologia proposta para a estimação dos parâmetros não lineares dos modelos constitutivos PEREIRA (2019).

O Método de Newton foi utilizado para a determinação da função $\eta(\dot{\gamma})_i^{sim}$. Para a minimização da função objetivo foi selecionado o algoritmo de otimização RComplex com restrições de desigualdade, baseado no método de poliedros flexíveis (SECCHI, 2009) e com tolerância de 10^{-4} (PEREIRA, 2019).

A rotina de otimização é composta pelos arquivos objetive.c, otimiza.c e rcomplex.c. O arquivo objetive.c faz a leitura do arquivo dos dados experimentais, atualiza o arquivo viscoelasticProperties do solver viscoelasticFluidFoam com os parâmetros obtidos, chama a simulação CFD e em seguida, a etapa de pós-processamento para a obtenção de $N_{1,j}^{sim}$. Por fim, calcula a função objetivo. O arquivo otimiza.c contém a chamada do otimizador para minimização da função objetivo e as restrições de desigualdade, de modo a manter $0 < \alpha_K < 1$. Dessa forma, um novo conjunto de parâmetros $p = \alpha_1, \alpha_2, \alpha_3 ... \alpha_n$ é obtido de modo a minimizar a função objetivo e o arquivo viscoelasticProperties é atualizado com esses valores para a próxima simulação CFD até que os critérios de convergência sejam atingidos (PEREIRA, 2019).

3.7 Determinação de N1 via GIMP

Como descrito anteriormente, a partir das imagens de birrefringência induzida por escoamento, é possível determinar a primeira diferença de tensão normal na linha central de escoamento. FARIAS *et al.* (2014) utilizaram régua e esquadro para realizar medidas em imagens de birrefringência impressas em folhas do tipo A3. Esse procedimento é pouco acurado, demasiadamente lento. Diante disso, surge a necessidade do desenvolvimento de uma metodologia mais acurada e que seja capaz de analisar de forma mais rápida todo o escoamento. Com o objetivo de contornar esse problema, foi proposta uma metodologia usando o software GIMP. Essa nova metodologia foi usada para analisar os resultados apresentados por FARIAS *et al.* (2014). Após a validação, essa mesma metodologia foi aplicada para a amostra de LLDPE.

Desenvolvimento de uma metodologia para determinação da primeira diferença de tensão normal em imagens de birrefringência via tratamento de imagem

Imagens de birrefringência induzida por escoamento foram apresentas por FARIAS *et al.* (2014). Nesse estudo, dois diferentes *grades* de poliestireno foram processados no reômetro MPR4 localizado na Cambridge Univesity. A condição especificada dos experimentos no reômetro multipasse MPR4 foi a velocidade de deslocamento dos pistões (0,1; 0,2; 0,5; 1 e 2 mm/s nos testes da amostra GPPS1 e 0,05; 0,1; 0,2; 0,5 e 1 mm/s nos testes da amostra GPPS2). Os dados coletados durante as medidas foram a queda de pressão entre os dois pontos de monitoramento de pressão e as imagens de padrões de franjas brilhantes e escuras. Foi considerado $C = -4.5X10^9$ Pa^{-1} para o coeficiente de tensão óptico do poliestireno (COLLIS and MACKLEY,

2005) e utilizada luz polarizada monocromática de comprimento de onda de 514 nm. Os dados foram coletados em um intervalo de queda de pressão constante, gerando um conjunto composto por 54 imagens. Para o desenvolvimento dessa nova metodologia, apenas a velocidade de 1,0 mm/s foi analisada.

Inicialmente, foi estabelecida a relação entre a dimensão real da geometria e a quantidade de componentes denominados *pixels*, mostrados em cada imagem. Para isso, as imagens passaram por 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 componentes da imagem cujo valor está dentro da faixa de tons selecionada e os *pixels* pretos representam valores fora da faixa marcada, sendo possível delimitar a região de escoamento e de parede da geometria. Como a geometria *slit-die*, utilizada durante o experimento, possui 5 mm de extensão real, usando a ferramenta "medida" foi possível encontrar a quantidade de *pixels* que representa tal região. As funções do *software* GIMP permitem que seja determinada a relação entre o número de *pixels* e a dimensão da imagem.

Posteriormente, foi iniciada a determinação da localização da linha central do escoamento, região de suma importância, uma vez que nela o escoamento é elongacional e a diferença de tensão principal é representada pela primeira diferença de tensões normais. Para a localização da linha central, foi identificado o ponto médio entre as paredes do canal de escoamento, usando a ferramenta "medida". As medidas foram realizadas na linha central, partindo do início da imagem até o centro das franjas escuras k (k = 0,1,2,3...). Foi possível determinar o centro da franja escura usando a ferramenta "seleção por cor". Essa ferramenta 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. Tendo determinado as regiões de interesse, a ferramenta delimita os pontos onde a referida cor está presente. Dessa forma, o processamento de 15 imagens obtidas no intervalo de queda de pressão constante para cada experimento foi realizado e os resultados obtidos para cada imagem foram agrupados em uma tabela para o devido tratamento estatístico. Com as informações da distância dos centros de cada franja escura, com sua respectiva ordem k e com o coeficiente de tensão óptico, o perfil do módulo da primeira diferença de tensão normal foi determinado ao longo da linha central do escoamento.

Com as informações da distância de cada franja, com sua respectiva ordem e com coeficiente de tesão óptico, usou-se a Equação 2.13, para determinar a primeira diferença de tensão normal.

3.8 Simulação numérica do escoamento em reômetro MPR5S utilizando o OpenFOAM

A simulação numérica do escoamento foi realizada no *software* OpenFOAM. A escolha desse software deve-se à existência de pacotes disponíveis, para este trabalho, tais como o viscoelastFluidFoam (FAVERO, 2009). Esse contém, implementado em seu código, uma série de modelos para solução de problemas envolvendo escoamentos viscoelásticos. Modelos como Giesekus, EPTT e POM-POM são exemplos já implementados e validados (FAVERO, 2009). Algumas considerações foram adotadas para solução deste problema. Foi considerado um escoamento isotérmico, laminar e com condição de simetria. A simulação foi realizada até que o estado estacionário foi atingido.

Para a geometria slit-die, Figura 3.1, a taxa de cisalhamento na parede é expressa como: (REYNOLDS *et al.*, 2018)

$$\dot{\gamma}_{app} = \left(\frac{6Q}{Z^2 d}\right)\left(\frac{2+n}{3}\right) \tag{3.5}$$

sendo Z a largura da fenda (mm), d a profundidade da fenda (mm), Q a vazão volumétrica fixa (mm^3/s), igual à velocidade do pistão (mm/s) multiplicada pela área da seção transversal do reservatório, e n o fator de correção de Rabinowich.

O número de Weissenberg é dado pela Equação 3.6 (MORRISON, 2001b) (BIRD *et al.*, 1987):

$$We = \dot{\gamma}_{app}\tilde{\lambda} \tag{3.6}$$

na qual $\tilde{\lambda}$ é o tempo de relaxação característico do polímero definido pela Equação 3.7 (MORRISON, 2001b).

$$\tilde{\lambda} = \frac{1}{\eta_{pk}} \sum_{i=1}^{N_M} \lambda_k \eta_{Pk} \tag{3.7}$$

As condições de contorno para o problema são de velocidade igual a zero nas paredes. Na entrada, foi dada uma condição de velocidade uniforme correspondente a cada uma das velocidades dos pistões, totalizando três casos de simulação. Na saída, foi usada a condição de Neumann, onde o escoamento está plenamente desenvolvido. Para a pressão, foi definido gradiente um normal igual a zero na entrada e também nas paredes, enquanto que na saída o valor foi fixado em zero. No termo da tensão, foi fixado valor igual a zero na entrada e gradiente normal igual a zero nas paredes e na saída. As regiões de entrada e saída da geometria foram estendidas, garantido assim, o desenvolvimento completo do escoamento e nenhuma influência dos efeito de entrada. Para uma melhor visualização, são listadas na Tabela 3.3

todas as condições de contorno utilizadas de acordo com a notação do OpenFOAM.

Tabela 3.3: Condições de contorno conforme notação do OpenFOAM

Contorno	**U**	τ	p
Entrada	fixedValue	fixedValue	zeroGradient
Saída	zeroGradient	zeroGradient	fixedValue
Parede	fixedValue	zeroGradient	zeroGradient
Simetria	symmetryPlane	symmetryPlane	symmetryPlane

As malhas computacionais foram desenvolvidas usando a ferramenta *blockMesh* incluída no OpenFOAM. Os testes de convergência de malha foram realizados com três diferentes malhas.

Todas as simulações foram realizadas utilizando o Método de Euler implícito para resolução do termo temporal, com passo de tempo adaptativo controlado para manter o número máximo de Courant da malha abaixo de $0,8$ e um passo de tempo máximo de 10^{-3} s. O método utilizado para resolução do sistema linear discretizado foi o de gradientes conjugados (HEATH, 2018), CG, com pré-condicionamento, algébrico multi-grid (AMG) (WESSELING, 2004), para a pressão, e pré-condicionamento de Cholesky(ALI and JENNINGS, 1984), para a velocidade e tensão. As tolerâncias dos *solvers* do sistema linear foram definidas como 10^{-8}, para pressão, 10^{-7} para a velocidade e tensão dentro de um mesmo passo de tempo. Os valores definidos para a relaxação das variáveis foram 0,2 para a pressão e 0,5 para a velocidade e tensão. Os termos advectivos div(phi,U) e div(phi,tau) foram interpolados com linearUpwindV cellLimited e *upwind*. Os demais termos foram interpolados por Diferenças Centrais (WESSELING, 2004) (VERSTEEG and MALALASEKERA, 2007).

Capítulo 4

Resultados e Discussões

4.1 Propriedades térmicas da amostra

A Figura 4.1 apresenta os resultados para as análises de Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) para o LLDPE. O ensaio foi conduzido conforme descrito na Tabela 3.2. Em toda a faixa de temperatura, os únicos eventos térmicos observados foram as mudanças de fase. Durante todos os ciclos de aquecimento, foi observado um pico endotérmico, aproximadamente de $123,5°$C; esse pico indica a temperatura em que ocorre a fusão do LLDPE.

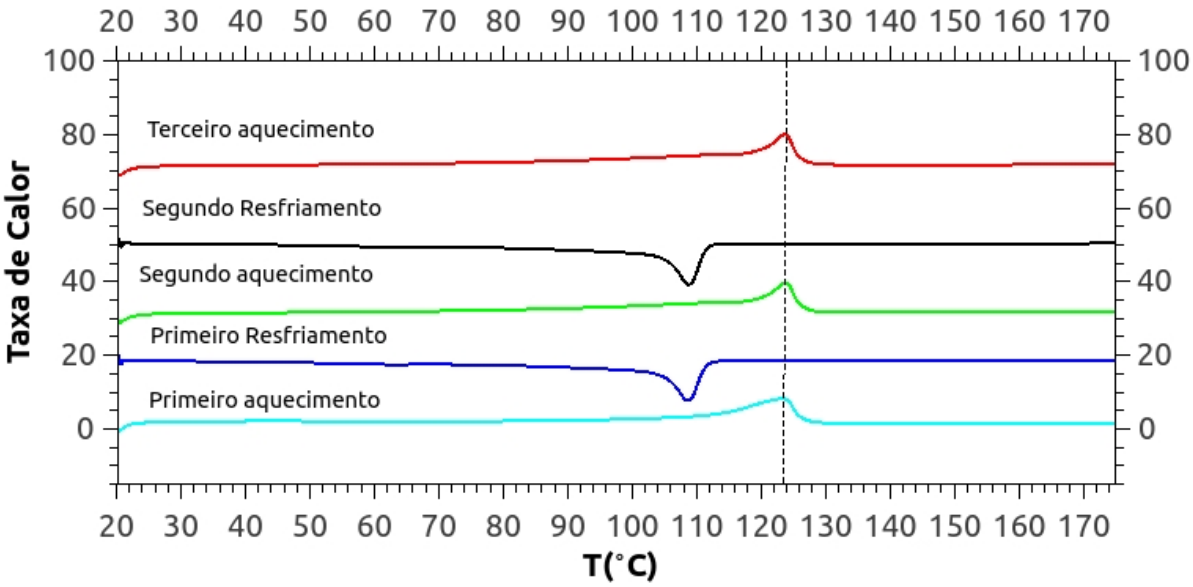


Figura 4.1: Análise térmica diferencial para o LLDPE.

O MPR5S é capaz de realizar experimentos em uma extensa faixa de temperatura (-5 a 220)°C. Na análise termogravimétrica, Figura 4.2a, observa-se que a degradação da amostra inicia-se em aproximadamente $400°C$, assegurando que o LLDPE não sofrerá degradação quando processado no MPR5S. Diante disso, definiu-

se a temperatura de 140°C para ser utilizada nos experimentos subsequentes.

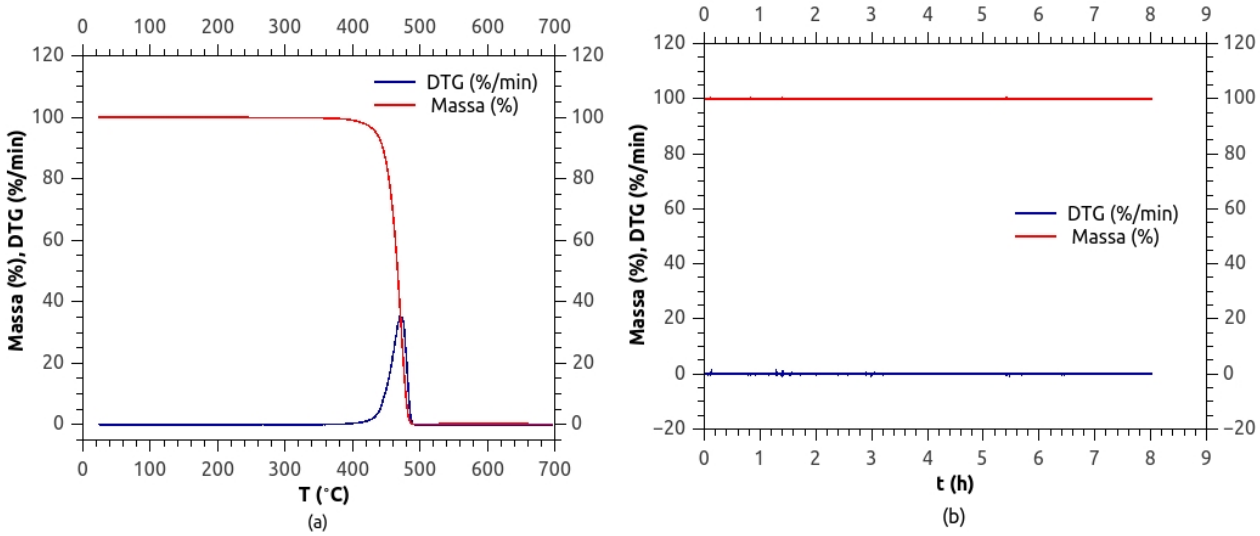


Figura 4.2: Análise termogravimétrica do LLDPE (a)Estudo da degradação térmica (b) Análise isotérmica a 140°C.

Como o MPR5S possibilita a realização de vários experimentos usando a mesma amostra, testes preliminares mostraram que algumas amostras apresentavam mudanças em suas propriedades, passando do transparente para uma coloração opaca. Para avaliar a ocorrência de algum tipo de degradação ao longo do tempo, realizou-se uma análise termogravimétrica isotérmica, em que uma amostra de LLDPE foi submetida à temperatura de 140°C durante oito horas e nenhuma degradação foi observada durante o período de duração do experimento, Figura 4.2(b).

4.2 Estudo reológico e estimação de parâmetros lineares

Conhecer a região onde a relação entre tensão e deformação é linear é útil para o estudo das propriedades de materiais viscoelásticos, pois as informações obtidas nessas regiões podem ser relacionadas diretamente com as propriedades e características estruturais do material.

Normalmente, as propriedades reológicas de um material viscoelástico são independentes da tensão até um nível crítico de deformação. Além desse ponto, o comportamento do material é não-linear e o módulo de armazenamento diminui. A dependência da amplitude de tensão dos módulos de armazenamento e de perda (G', G'') é um primeiro passo para caracterizar o comportamento viscoelástico.

A curva completa de medidas em baixas taxas de cisalhamento para a amostra LLDPE é apresentada na Figura 4.3. Os dados para altas taxas de cisalhamento

foram obtidos pela aplicação da regra de Cox-Merz (COX and MERZ, 1958) (BIRD *et al.*, 1987) (MORRISON, 2001b) nos dados obtidos durante experimentos oscilatórios.

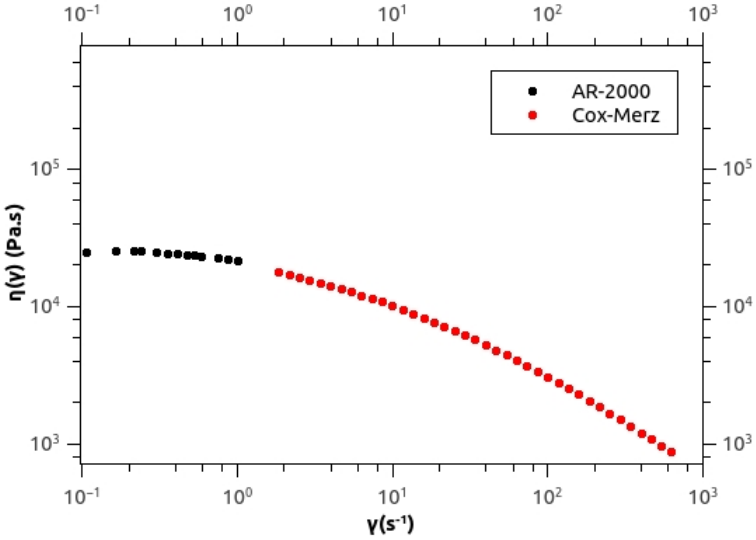


Figura 4.3: Viscosidade em função da taxa de cisalhamento do LLDPE, obtida em reômetro AR-2000 e via regra de Cox-Merz.

A Figura 4.4 apresenta os resultados de três experimentos de reometria rotacional, todos realizados na temperatura de 140°C, faixa de frequência de 0,01 a 100 rad/s e deformação de 1 %. Os resultados possibilitaram a determinação do erro experimental, assim como a estimação dos parâmetros lineares via otimização.

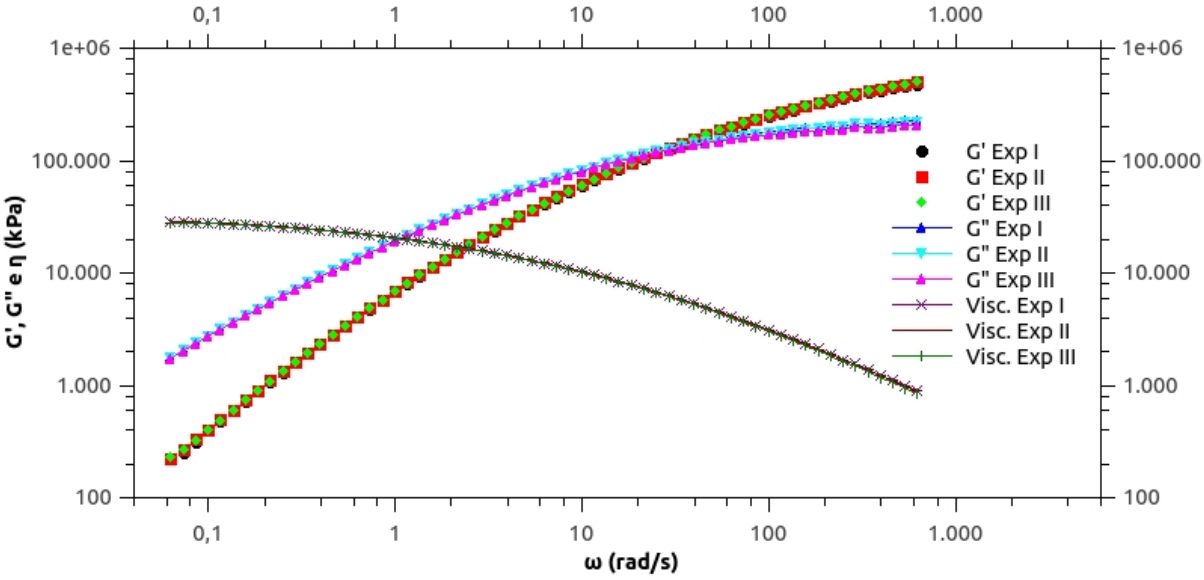


Figura 4.4: Curvas de G', G'' e η^* para LLDPE obtidas em reômetro $AR-2000$.

Na Figura 4.5, comparam-se os valores experimentais e previstos de G' e G'' da amostra LLDPE usando dois, três, quatro e cinco modos. Pode-se observar um bom ajuste aos resultado experimentais a partir do uso de quatro modos.

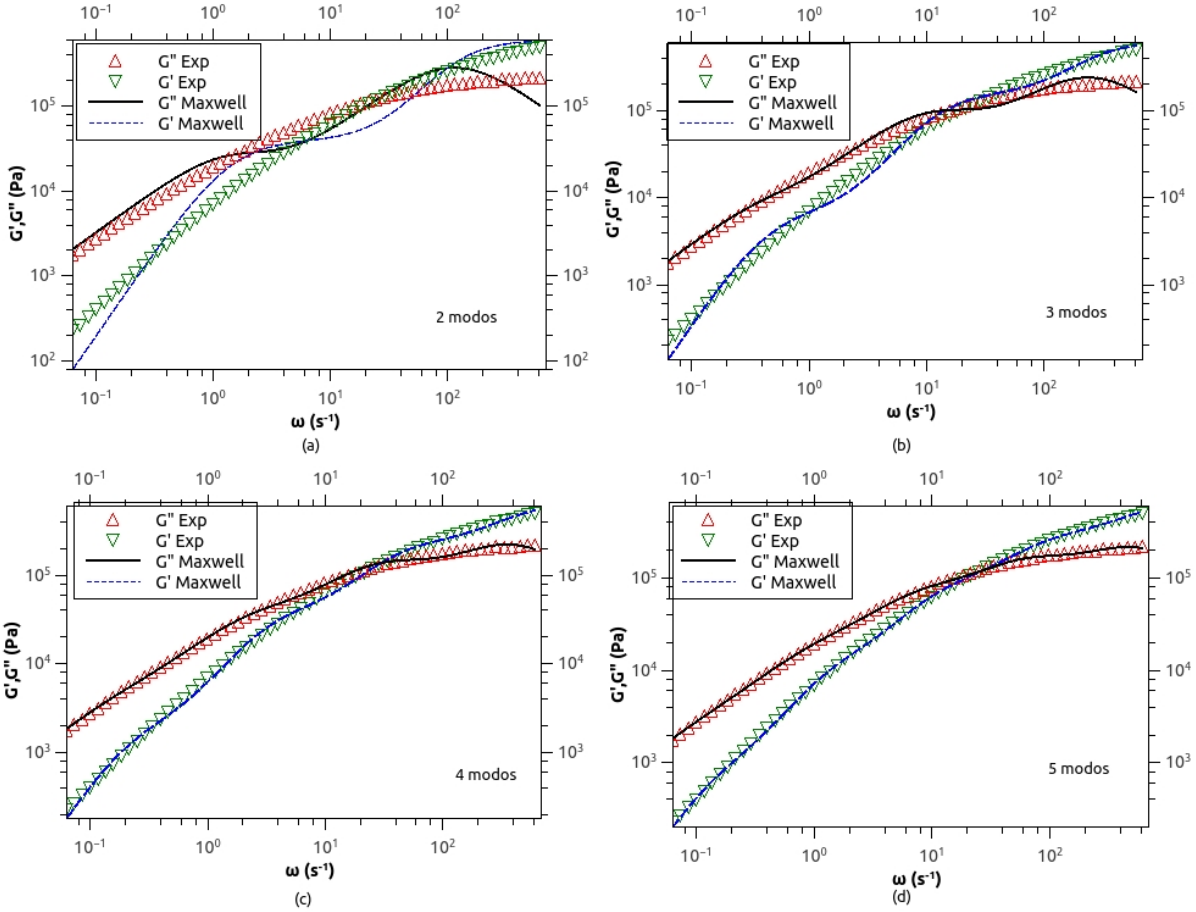


Figura 4.5: Valores experimentais e previstos de G' e de G'' para a amostra de LLDPE a 140°C usando $(a)N_M$=2 $(b)N_M$=3 $(c)N_M$=4 e $(d)N_M$=5.

A Figura 4.6 (a) mostra a variação dos valores da função-objetivo, Equação 3.1. É possível observar a redução dos valores da função objetivo com o aumento do número de modos de Maxwell. Com o uso de quatro modos, a função objetivo é igual a 0.025 e a partir de sete modos, não se observa uma redução significativa dos valores de χ^2 .

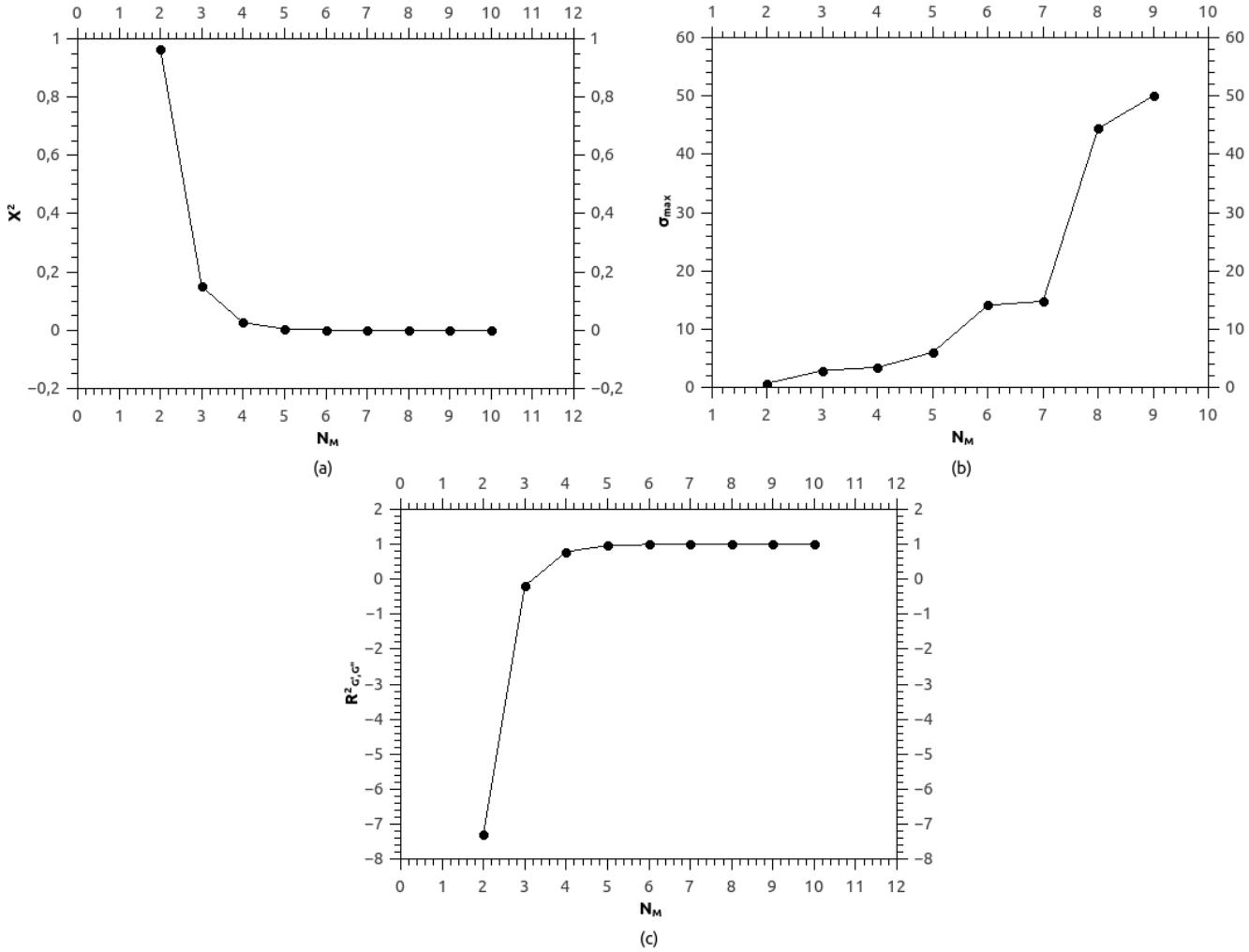


Figura 4.6: $(a)\chi^2$ *vs* $N_M(b)\sigma_{max}$ *vs* N_M e $(c)R^2_{G',G''}$ *vs* N_M.

Valores de desvio-padrão percentual superiores a 10% são detectados quando se tenta representar as amostras com um número de modos de Maxwell superior a 6, conforme Figura 4.6 (b). O incremento no número de modos aumenta o erro associado aos parâmetros estimados e, consequentemente, compromete a qualidade dos resultados da estimação.

O coeficiente de determinação calculado, ao considerar uma contribuição simultânea de G' e G'', é apresentado na Figura 4.6 (c). Observa-se que ao usar $N_M = 5$ o coeficiente $R^2_{G',G''}$ atinge o valor máximo, o que permite obter um bom ajuste aos dados experimentais.

A determinação do número de modos deve levar em conta todos os resultados apresentados nas Figuras 4.5 e 4.6. Porém, deve-se ter sempre como objetivo o uso do menor número de modos que seja capaz de descrever o comportamento viscoelástico da amostra. Vale comentar que o aumento do número de modos exige um maior esforço computacional, pois cada modo adicional envolve a resolução de uma equação constitutiva a mais.

Com base nesses resultados, foi definido $N_M = 4$ como sendo suficiente para representar os dados experimentais com uma boa acurácia. O espectro de relação e seus respectivos erros são mostrados na Tabela 4.1.

Tabela 4.1: Espectro de Relaxação LLDPE para $k = 4$

k	λ_k	$\sigma_{\lambda k}$	η_{pk}	$\sigma_{\eta_{pk}}$
1	0,003	0,0001	1036,247	0,624
2	0,030	0,0007	13603,685	1,703
3	0,344	0,0074	13603,685	6,354
4	4,764	0,072	9289,565	3,676

Esses resultados são utilizados como parâmetros lineares do Modelo Giesekus durante toda etapa de simulação computacional.

4.3 Experimento em reômetro multipasse

Como anteriormente descrito, reômetro multipasse tem duplo de pistão. Cada um deles pode se mover com velocidades e sentidos diferentes de forma independente, forçando a amostra a passar através da seção de teste. Um ponto chave na análise do escoamento é a formação de um escoamento estacionário. Tal condição é atingida quando a queda de pressão através do canal for constante.

A Figura 4.7 mostra a evolução temporal da queda de pressão do LLDPE para diferentes velocidades. Pode-se observar que o estado estacionário foi obtido nos intervalos 45, 30 e 15 segundos para as velocidades de 0,1; 0,25 e 0,5 mm/s, respectivamente. A velocidade de 0.05 mm/s não foi utilizada por não ter sido suficiente para gerar um campo de tensão com franjas aparentes. A velocidade de 1.0 mm/s foi descartada pois a quantidade de franjas era demasiadamente elevada para o uso da regra da tensão óptica, Equação 2.10.

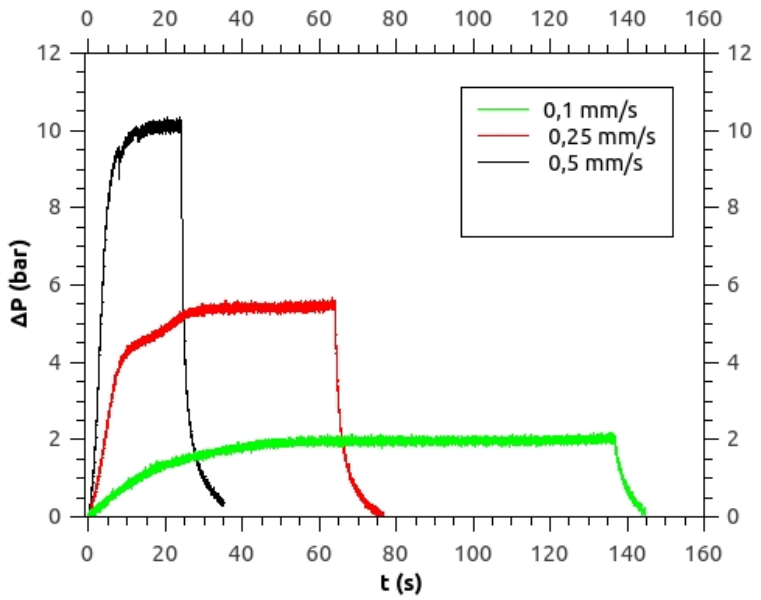


Figura 4.7: Evolução temporal da queda de pressão em diferentes velocidades no reômetro multipasse.

A evolução da queda de pressão foi semelhante aos trabalhos de COLLIS and MACKLEY (2005), SCELSI *et al.* (2009) MACKLEY (2010) e FARIAS *et al.* (2014). Os valores máximos de ΔP encontrado em cada experimento foram 2,18, 5,69 e 10,33 bar, respectivamente, para as velocidades de 0,1; 0,25 e 0,5 mm/s.

Nas Figuras 4.8, 4.9 e 4.10, é mostrada a evolução do campo de tensão antes, durante e depois do desenvolvimento do estado estacionário para cada uma das velocidades testadas.

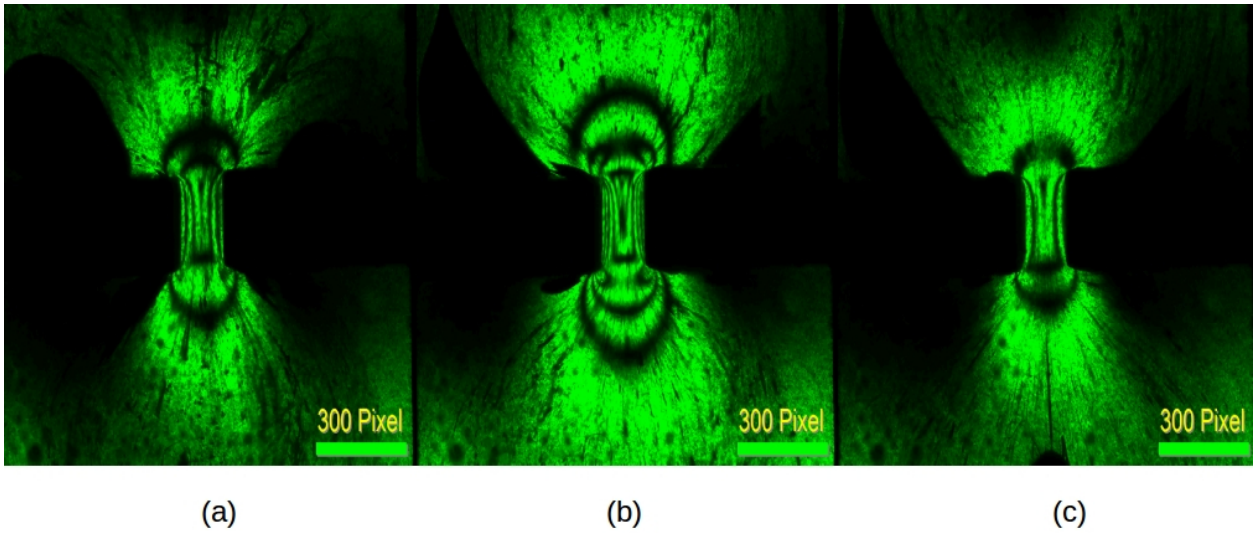
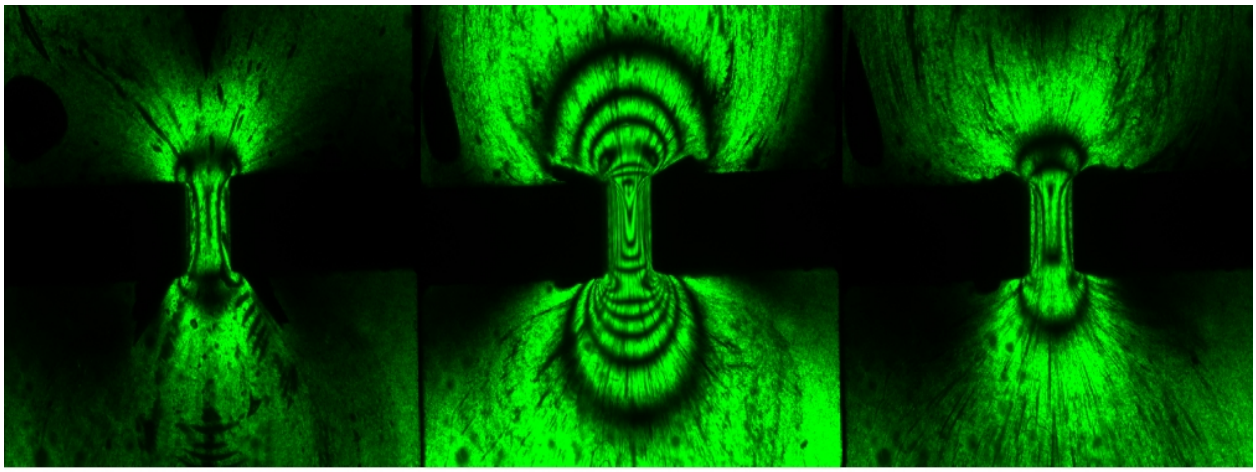
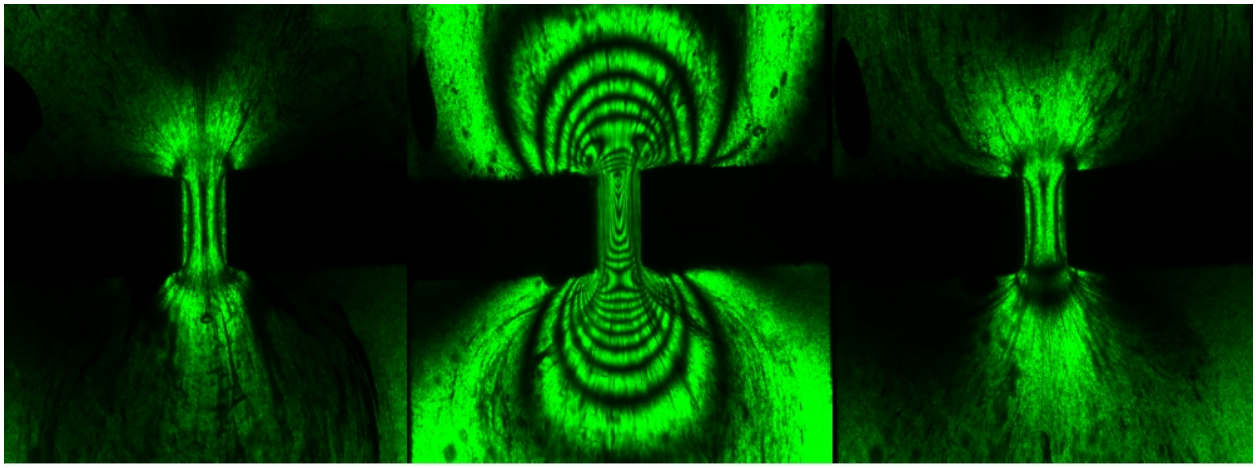


Figura 4.8: Evolução temporal das imagens de birrefringência em diferentes tempos para a velocidade dos pistões igual a 0,1 mm/s: a) antes do estado estacionário (b) estado estacionário (c) depois do estado estacionário.



(a) (b) (c)

Figura 4.9: Evolução temporal das imagens de birrefringência em diferentes tempos para a velocidade dos pistões igual a 0,25 mm/s: (a) antes do estado estacionário (b) estado estacionário (c) depois do estado estacionário.



(a) (b) (c)

Figura 4.10: Evolução temporal das imagens de birrefringência em diferentes tempos para a velocidade dos pistões igual a 0,5 mm/s: a) antes do estado estacionário (b) estado estacionário (c) depois do estado estacionário.

A queda de pressão através da fenda e o número observado de franjas aumentaram com o aumento da velocidade dos pistões. Isso ocorre devido ao aumento da tensão provocada pela velocidade. As áreas escuras representam regiões de baixa tensão, já que são essencialmente zonas com pouco fluxo de material. Observa-se o aumento da tensão nas regiões de entrada, onde o material é forçado a passar pela contração e saída da fenda. Houve uma diminuição da tensão ao longo da fenda onde o material fundido relaxa. Os níveis máximos de tensão podem ser encontrados nas paredes da fenda (COLLIS and MACKLEY, 2005).

Existe uma simetria, entre o padrão de franjas exibido na entrada e na saída da fenda, Figuras4.8(b)4.9(b) e 4.10(b). Esse padrão de PSD se mantém em todos os experimentos realizados e mostra o comportamento clássico de uma resposta quase "newtoniana"da amostra (COLLIS and MACKLEY, 2005) (COVENTRY and MACKLEY, 2008). Por se tratar de um polímero linear de baixa densidade, formado por ramificações curtas, a resposta viscoelástica pouco influencia no padrão de simetria das franjas. Os trabalhos de COLLIS and MACKLEY (2005) e LORD *et al.* (2010) mostraram que o padrão de simetria deixa de ocorrer quando o material apresenta alta resposta viscoelástica (HDPE) ou é submetido a altas taxas de cisalhamento.

4.4 Desenvolvimento de uma metodologia para determinação da primeira diferença de tensão normal em imagens de birrefringência via tratamento de imagem

Identificação da ordem das franjas

A etapa inicial para a determinação quantitativa do perfil do módulo da primeira diferença de tensões normais N_1 ao longo da linha central do escoamento consistiu em determinar a ordem das franjas observadas nas imagens de birrefringência induzida pelo escoamento, obtidas em estado estacionário para as duas amostras de poliestireno, FARIAS *et al.* (2014). Neste trabalho, foi identificada a necessidade de revisar a determinação da ordem das franjas previamente apresentada no trabalho de FARIAS *et al.* (2014). A Figura 4.11 apresenta a ordem k das franjas visualizadas durante o escoamento da amostra de poliestireno, GPPS1, em velocidade de pistões igual a 1,0 mm/s, e as numerações especificadas no centro das franjas escuras. A ordem das franjas foi revisada tomando como base o trabalho de SCELSI *et al.* (2009) e orientações do Prof. Malcom Mackley.

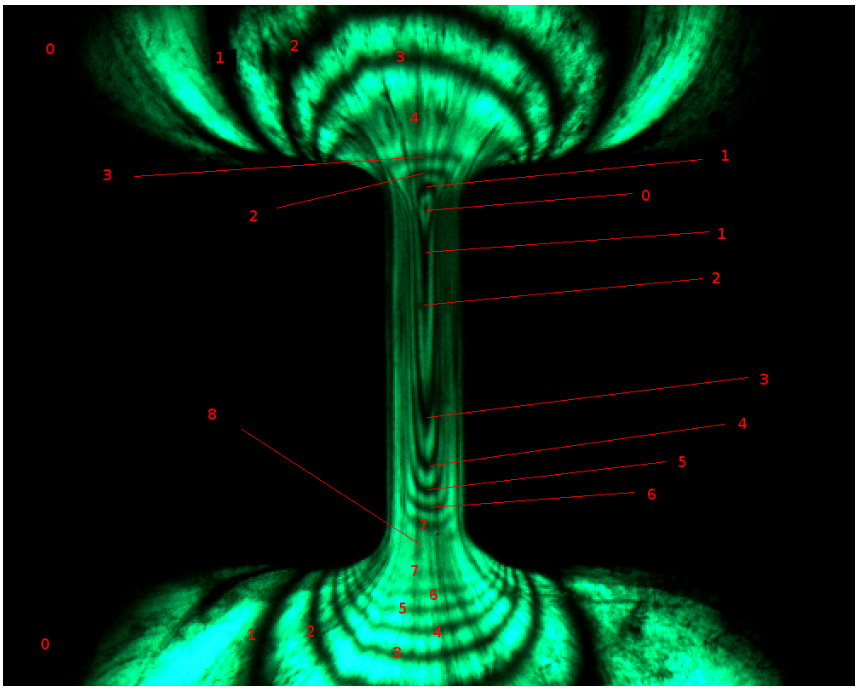


Figura 4.11: Numeração das franjas (k) da amostra GPPS1 a 1,0 mm/s.

Processamento das imagens de birrefringência com o software GIMP

A razão entre a distância e o número de pixels foi determinada usando a ferramenta "limiar". A imagem de birrefringência induzida pelo escoamento foi processada de forma que as paredes da geometria fossem apresentadas, conforme mostradas na Figura 4.12.

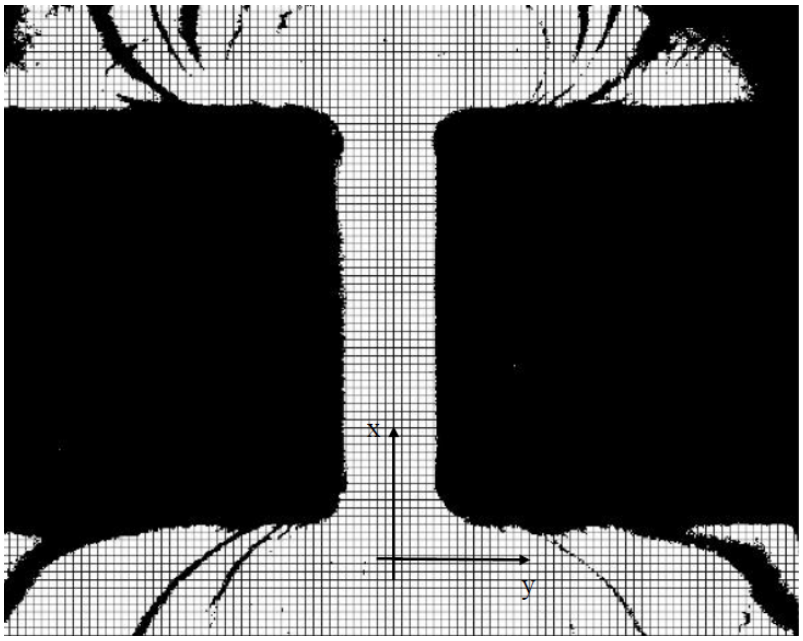


Figura 4.12: Uso da ferramenta "limiar" do software GIMP para determinação da parede do escoamento; o eixo x corresponde à linha central de escoamento.

A região clara corresponde ao caminho do escoamento, enquanto a região escura representa as paredes da geometria. A linha central de escoamento é representada pelo eixo x Figura 4.12. A geometria usada (*slit-die*) é composta por um canal de 5,0 mm de comprimento e 1,3 mm de espessura. Apesar das duas regiões serem conhecidas, o comprimento do canal foi escolhido como referência, pois essa região mostrou ter menor variação quando comparada com as outras dimensões da imagem.

Por exemplo, no experimento realizado com a amostra GPPS1 a 1,0 mm/s, ao se utilizar a ferramenta "medida" do *software* GIMP, foi determinado que o canal é formado por 460 pixels. A partir disso, calculou-se a razão entre o comprimento do canal e o número de pixels sendo o resultado igual a 1.08×10^{-2} mm/pixel. As imagens possuem dimensão de 1000×800 pixels e a linha central intercepta a imagem no plano xy no pixel número y = 493, sendo esse valor fixado como referência, as medidas foram realizadas ao longo de x. Para determinar o centro das franjas escuras foi necessário determinar os limites de cada uma dessas franjas. Para isso, a ferramenta "seleção por cor" foi utilizada, conforme mostrada na Figura 4.13.

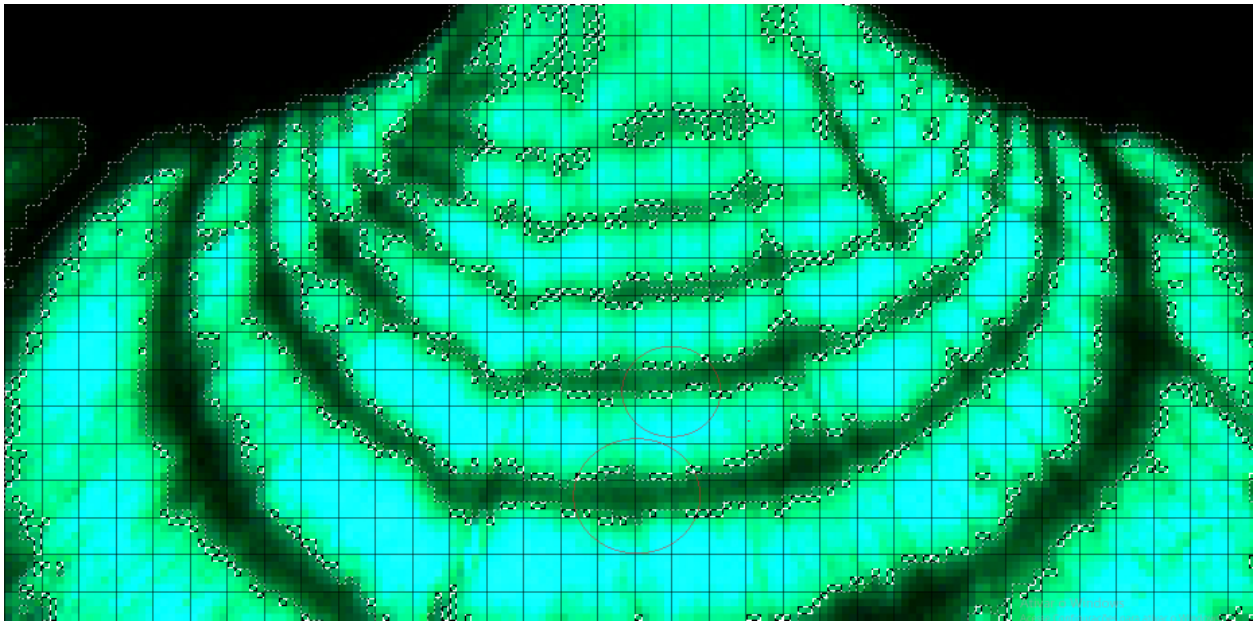


Figura 4.13: Determinação dos limites das franjas escuras usando a ferramenta "Seleção por cor".

A Tabela 4.2, mostra a média da distância dos centros das franjas escuras observadas nas Figuras 4.11, com o respectivo desvio-padrão, obtidos após o processamento de 54 imagens de cada experimento usando o software GIMP e o valor para o módulo da primeira diferença de tensões normais calculado pela Equação 2.13. Os baixos valores de desvios-padrão mostram boa confiabilidade da metodologia usando GIMP, pois pouco se afastam da média encontrada em cada ponto avaliado nas 54 imagens.

Tabela 4.2: Média das medidas e sua respectiva dispersão obtida usando *software* GIMP

Ordem da franja (K)	PSD kPa	Média da distância entre o centro da franja e a origem. (mm)	Desvio-padrão (mm)
3	34	-1,26	0,02
4	46	-0,92	0,02
5	57	-0,66	0,02
6	69	-0,43	0,03
7	80	-0,18	0,07
8	91	0,12	0,05
7	80	0,43	0,04
6	69	0,64	0,04
5	57	0,94	0,45
4	46	1,24	0,14
3	34	1,90	0,14
2	23	3,73	0,45
0	0	4,47	0,06
1	11	4,72	0,01
2	23	4,92	0,01
3	34	5,12	0,02
4	46	5,62	0,04
3	34	6,38	0,06

As Figuras 4.14 apresentam a comparação entre os resultados apresentados no trabalho de FARIAS *et al.* (2014) e os da Tabela 4.2 para o módulo da primeira diferença de tensão normal ao longo da linha central do escoamento para as amostras GPPS1. A nova identificação da ordem das franjas foi realizada para a velocidade de 1,0 mm/s.

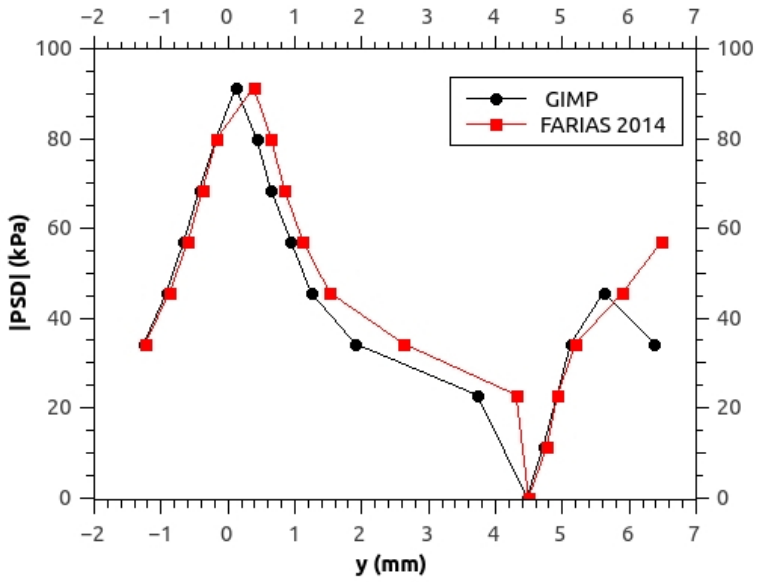


Figura 4.14: Comparação dos resultados de determinação de N_1 em função da linha central do escoamento da amostra GPPS1 a 1,0 mm/s obtidos com GIMP e por FARIAS *et al.* (2014).

As diferenças nos resultados em relação ao trabalho de FARIAS *et al.* (2014) indicam que o processamento das imagens de birrefringência contribui para a obtenção de resultados mais acurados, pois a determinação do limite das franjas escuras e a medida do centro da franja não dependem da sensibilidade visual do operador, tais tarefas passam a ser realizadas pelas ferramentas limiar e medida, implementadas no GIMP. Além disso, como o resultado obtido em um experimento de birrefringência induzida por escoamento é composto por várias imagens, a análise de uma imagem, mesmo dentro da região de diferença de pressão constante, pode não representar satisfatoriamente todo o fenômeno e para contornar tal problema utilizou-se um conjunto maior de imagens. Entretanto, o tempo de processamento também passa a ser maior. Em relação a isso, outra vantagem foi observada ao utilizar a metodologia GIMP. Quinze imagens foram processadas em oito mininutos, enquanto na abordagem manual, foram necessários 25 mininutos para processar uma imagem. Contudo, ressalta-se que que a metodologia GIMP para o processamento de imagens tem limitação para identificação de padrões que contenham um grande número de franjas, uma vez que seu centro pode ser sobreposto. Mais detalhes sobre a nova metodologia e os resultados obtidos para todas as velocidades e diferentes *grades* podem ser obtidos em CASTRO *et al.* (2018).

Determinação da primeira diferença de tensão normal da amostra LLDPE

A determinação da primeira diferença de tensão normal para imagens de birrefringência induzidas por escoamento da amostra LLPDE seguiu o procedimento descrito anteriormente. O coeficiente de tensão óptico para o polietileno é igual a $2,2 \times 10^{-9}$ (FULLER, 1995).

Para cada experimento realizado ($0,1; 0,25$ e $0,5mm/s$), foram selecionadas 15 imagens dentro do intervalo de queda de pressão constante. A identificação da ordem das franjas para cada experimento está apresentada nas Figuras 4.15, 4.16 e 4.17.

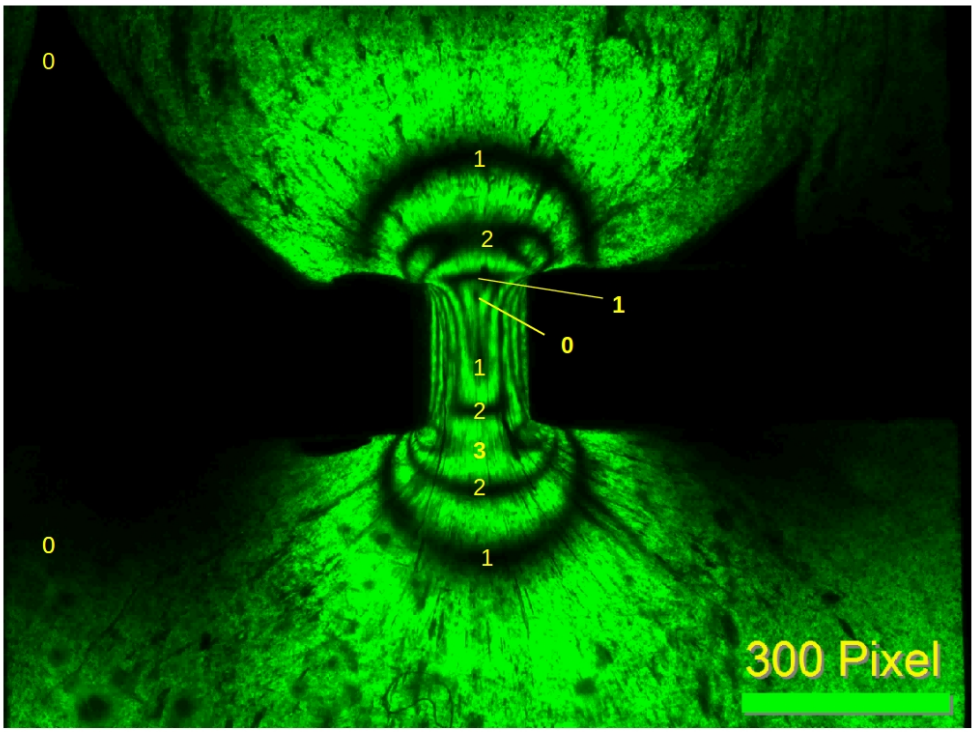


Figura 4.15: Numeração das franjas (k) da amostra LLDPE a 0,1 mm/s.

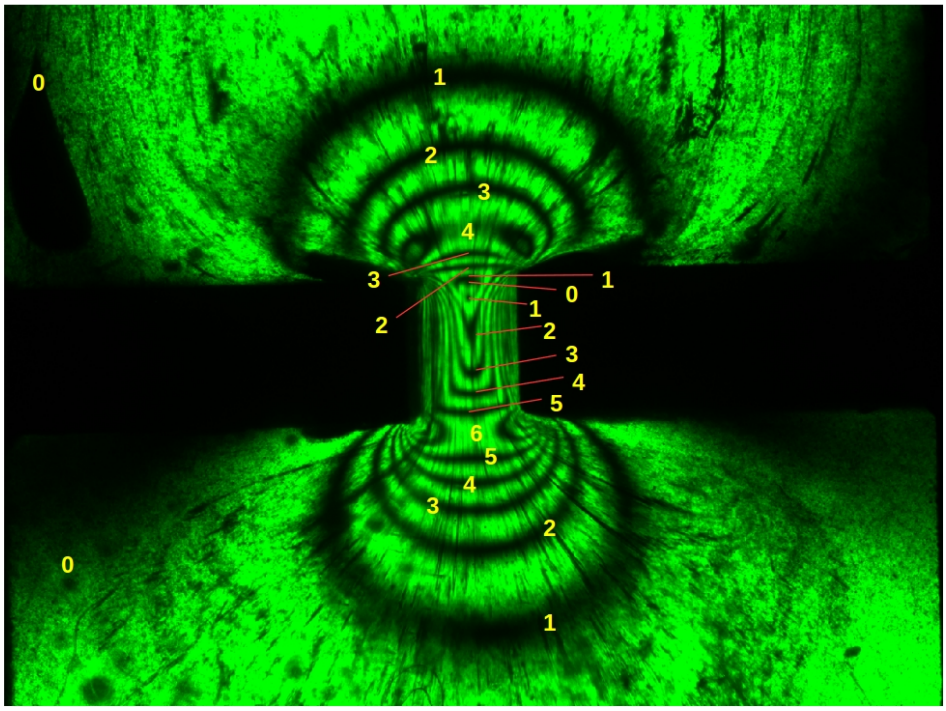


Figura 4.16: Numeração das franjas (k) da amostra LLDPE a 0,25 mm/s.

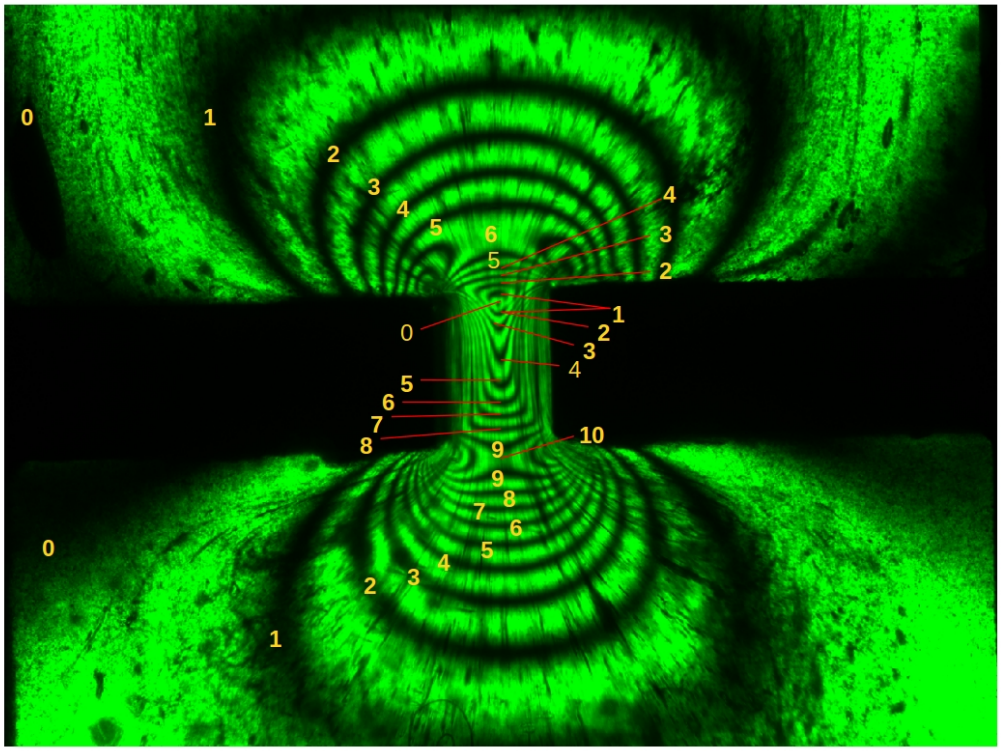


Figura 4.17: Numeração das franjas (k) da amostra LLDPE a 0,5 mm/s.

No trabalho de CASTRO *et al.* (2018), não é discutida a influência do leitor sobre a determinação da primeira diferença de tensão normal. Para averiguar tal fato, as

imagens foram analisadas por dois leitores diferentes. Os resultados encontrados para as três velocidades estão apresentados na Figura 4.18. Os dados com a média das medidas obtidas por cada um dos leitores podem ver vistas no Apêndice B.

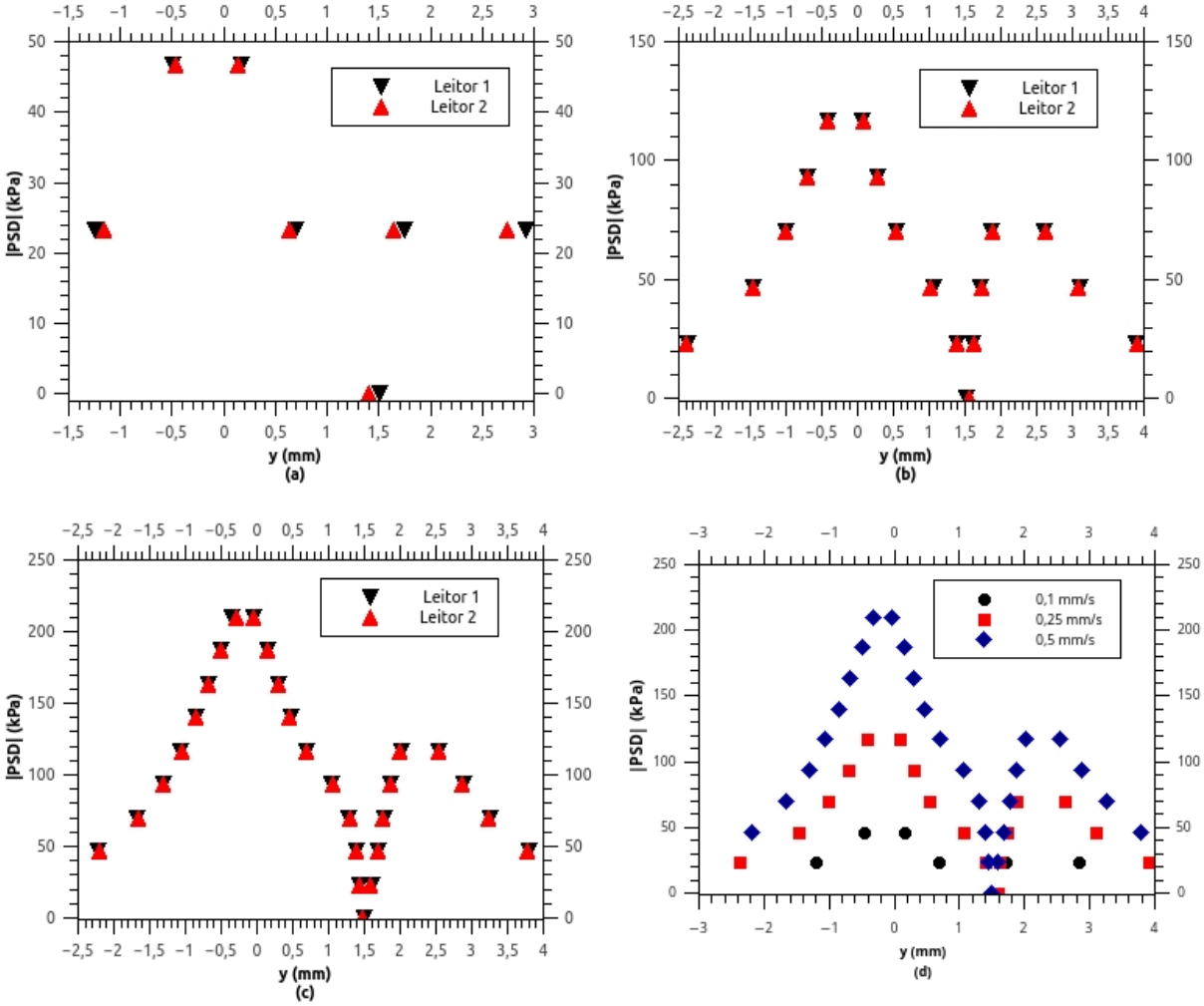


Figura 4.18: PSD em função da linha central de escoamento da amostra de LLDPE obtida por dois diferentes leitores **(a)**:0,1 mm/s; **(b)**:0,25 mm/s; **(c)**:0,5 mm/s; **(d)**: média das leituras realizadas pelos leitores.

A Figura 4.18 mostra boa concordância entre a leituras realizadas pelos leitores. A maior diferença entre leituras ocorre no experimento realizado a 0,1 mm/s Figura 4.18(a). Isso ocorre devido à maior espessura das franjas gerando um maior gradiente de cores, fazendo com que, dependendo do ponto em que o operador selecione como referência, obtenha respostas ligeiramente diferentes.

Devido ao pequeno tamanho amostral, não foi possível determinar qual a distribuição estatística desses dados. Então, foi realizado um teste não paramétrico com o objetivo de averiguar a concordância estatística entre os resultados obtidos. O teste de Wilcoxon (BULLETIN, 2013) mostrou que não existe uma diferença significativa entre os resultados encontrados por cada um dos leitores.

Em relação às curvas de $|PSD|$ obtidas pela nova metodologia, alguns pontos devem ser destacados. Em todas as diferentes velocidades, observa-se que na entrada da fenda predomina a resposta não linear do material, uma vez que a velocidade aumenta rapidamente nessa região. A ordem das franjas é k = 0 longe da região de entrada e atinge um ponto máximo na entrada da fenda k = 3 na Figura 4.18(a), k = 6 na Figura 4.18(b) e k = 10, na Figura 4.18(c). Vale ressaltar que, diferentemente do trabalho apresentado por CASTRO *et al.* (2018), os pontos $k = 3$ e $k = 2$, Figura 4.15 $k = 6$ e $k = 4$, Figura 4.16 e $k = 10$ e $k = 6$, Figura 4.17 não foram analisados, pois a regra da tensão óptica leva em consideração a espessura da franja. Esses pontos, apesar de existirem, não são aplicáveis para determinação da tensão pela metodologia proposta.

As curvas apresentam o ponto máximo próximo a y = 0, é uma região especial onde o polímero fundido atinge o canal da geometria. A distância entre o referido ponto máximo e o ponto mínimo é aproximadamente igual ao comprimento do canal (y = 1,5 mm). Logo após a saída da fenda (y= 1,5 mm), um novo ponto de máximo ocorre devido ao efeito da saída do canal. Nessa região, as moléculas se alongam na direção horizontal, contribuindo para o aumento da diferença das tensões normais. Esse mesmo comportamento foi observado nos trabalhos de HASSELL *et al.* (2008), SCELSI *et al.* (2009) e LORD *et al.* (2010).

4.5 Simulação computacional do escoamento de polímero fundido em reômetro MPR5S usando OpenFOAM

Foi desenvolvida uma malha usando a ferramenta *blockMesh* integrada ao OpenFoam. As Figura 4.19 e 4.20 mostram a geometria e a malha criada para a simulação. O refinamento foi feito junto às paredes e próximo à entrada da fenda, pois nessas regiões ocorrem os maiores gradientes das variáveis.

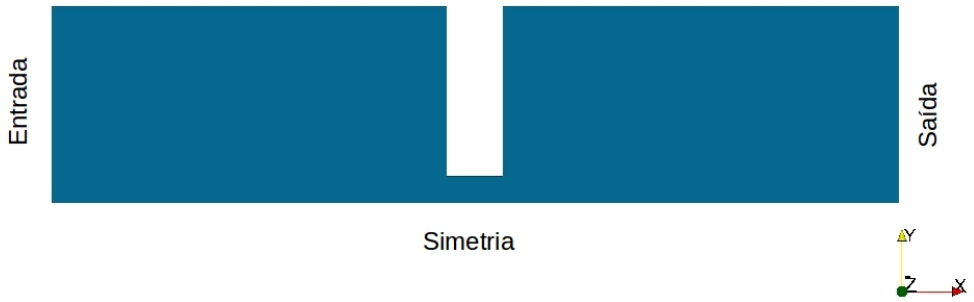


Figura 4.19: Geometria gerada via *BlockMesh*.

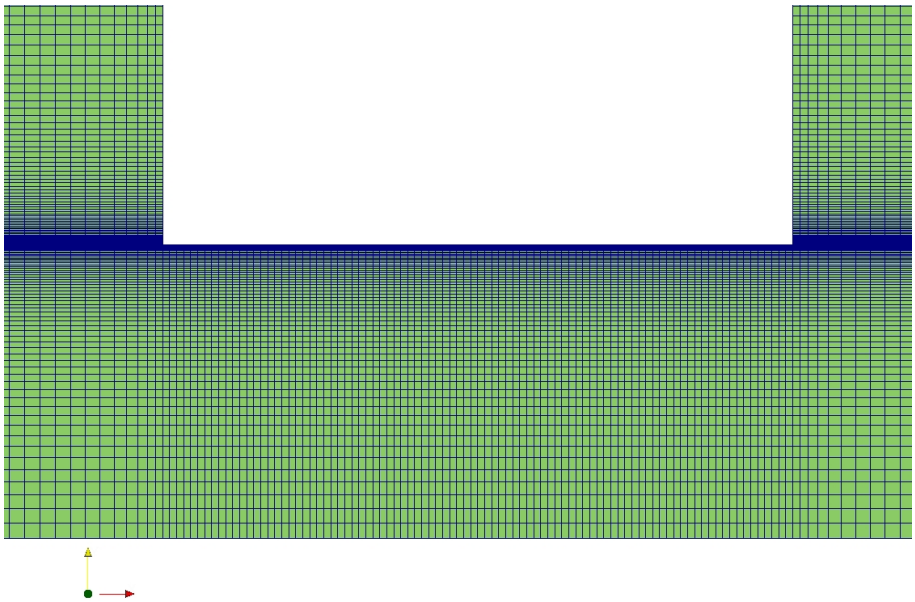


Figura 4.20: Imagem ampliada da malha hexaédrica usada na simulação.

O teste de malha é um passo importante da simulação, pois mostra qual a malha tem a melhor relação acurácia *vs* custo computacional. Os testes de convergência de malha foram feitos com três malhas diferentes. As informações a respeito das malhas estão descritas na Tabela 4.3.

Tabela 4.3: Número de volume de elementos em cada uma da malhas e sua respectiva razão de aspecto

Malha	Número de elementos	Razão de aspecto
1	36000	133,93
2	81000	153,92
3	182250	230,00

As simulações para teste de malha foram conduzidas usando o tutorial do solve viscoelasticfluidFoam implementado por FAVERO (2009). Foram avaliadas quatro variáveis ao longo da linha central, (eixo -X), Velocidade, $|PSD|$ e Pressão. A variação da tensão, τ_{xy}, foi a única avaliada na distância da parede da geometria até a região de simetria (eixo -y). Como mostrado na Figura 4.21, não se percebe diferença para os resultados encontrados entre as três malhas para a velocidade e $|PSD|$, Figura 4.21 (a) e (b). As diferenças mais perceptíveis aparecem no início das curvas de τ_{xy} e pressão Figura, 4.21 (c) e (d). Essas diferenças ocorrem devido a efeitos de entrada e de saída.

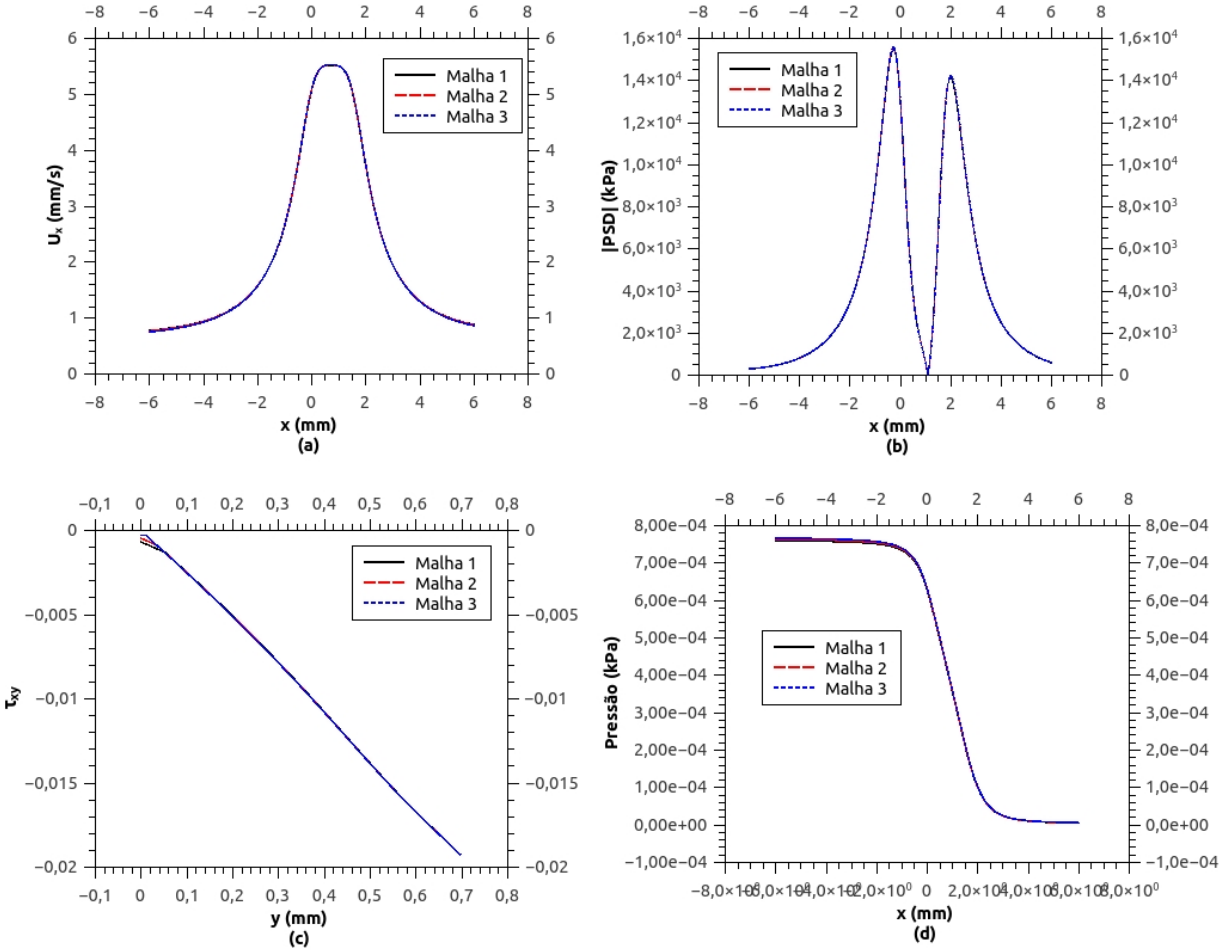


Figura 4.21: Resultado obtido avaliando (a) U_x, (b) $|PSD|$, (c) τ_{xy} e (d) pressão em três diferentes malhas.

O erro relativo máximo entre as malhas foi determinado usando a Equação 4.1

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

em que X_j^i corresponde aos pontos da linha de simetria da malha, o índice i corresponde às malhas 1 ou 2 e j corresponde aos pontos da curva que vão de 1 a N. O termo X_j^{ref} corresponde a pontos da malha 3. O termo $maxX_j^{ref}$ corresponde ao valor máximo do módulo de X^{ref} e ERM_{ax} corresponde ao valor de desvio máximo que ocorre dentre todos os pontos analisados.

A Tabela 4.4 traz uma comparação quantitativa de um erro relativo máximo em percentual que os resultados das malhas 1 e 2 apresentam em relação à malha 3.

Tabela 4.4: Erro relativo das malhas 1 e 2 em relação à malha 3

Malha	Erro relativo máximo em percentual			
	U	PSD	τ_{xy}	P
1	0,57	1,77	2,65	0,91
2	0,35	0,71	1,53	0,74

A variável mais afetada com a malha foi τ_{xy}. Percebe-se que o desvio da malha 1 em relação à malha 2 é menor que 1%. Levando em consideração que a malha 3 contém mais que o dobro da quantidade de elementos da malha 2 e que, apesar disso, as diferenças de predição entre as malhas 2 e 3 estão dentro de uma tolerância aceitável, optou-se pela utilização da malha 2 na obtenção do restante dos resultados apresentados neste trabalho.

A Tabela 4.5 apresenta os valores de W_e e $\dot{\gamma}_{app}$, calculados por meio das Equações 3.6 e 2.7, e os valores da queda de pressão ΔP_{exp} através da fenda medida durante os experimentos realizados no reômetro multipasse com a amostra LLDPE nas três velocidades utilizadas.

Tabela 4.5: Condições de escoamento da amostra LLDPE

Experimento	$U_x(mms^{-1})$	$\dot{\gamma}_{app}(s^{-1})$	ΔP_{exp}	W_e
1	0,1	3,56	2,18	5,81
2	0,25	8,91	5,69	14,52
3	0,5	17,82	10,33	29,05

Os termos não lineares, α_k, para cada uma das velocidades foram obtidos usando o procedimento descrito na Seção 3.6. O valor inicial do parâmetro α_k foi de 0,5 para todas as velocidades com restrição de variação entre $0 < \alpha_k < 1$. O número de iterações necessárias para solução do problema foi de 24, 30 e 42 para as velocidades de 0,1, 0,25 e 0,5 mm/s respectivamente. A variação dos valores da função objetivo é mostrada na Tabela 4.6.

O processo de estimação demanda um grande esforço computacional, pois ocorre de forma simultânea com a simulação computacional. O conjunto de parâmetros do modelo Giesekus utilizados durante a simulação são apresentados na Tabela 4.7.

Tabela 4.6: Variação da função objetivo para estimação dos termos não lineares PEREIRA (2019)

Velocidade (mm/s)	Iterações	$Fobj_{inicial}$	$Fobj_{final}$
0,1	24	0,062	0,041
0,25	30	0,29	0,13
0,5	42	3,69	0,23

Tabela 4.7: Parâmetros utilizados pelo modelo Giesekus

Modos	α_k			λ_k	η_{pk}	η_{sk}
	$\alpha_{0,1}$	$\alpha_{0,25}$	$\alpha_{0,5}$			
1	0,614	0,583	0,439	0,003	1036,247	0,1
2	0,654	0,610	0,551	0,030	6211,861	0,1
3	0,549	0,492	0,567	0,344	13603,685	0,1
4	0,128	0,158	0,524	4,764	9289,565	0,1

As Figuras 4.22, 4.23 e 4.31 apresentadas a seguir são referentes ao experimento na velocidade igual a 0,5 mm/s. As superfícies de contorno dos demais experimentos serão apresentadas no anexo por apresentarem comportamento similar. Na Figura 4.22, é apresentada a superfície de contorno da magnitude da velocidade para o experimento de 0.5 mm/s. Pode-se observar um aumento de quase dez vezes da velocidade no centro da fenda. Esse fenômeno é esperado, uma vez que a conservação de massa deve ser mantida. Isso faz com que a velocidade dentro do volume de controle aumente na região de entrada da fenda. As linhas de corrente da Figura 4.23 indicam o surgimento de vórtice nos cantos da geometria, antes e depois da fenda. Tais vórtices foram observados de forma indireta durantes os experimentos, pois algumas bolhas que estavam no sistema ficavam presas em um vórtice na mesma região. O mesmo padrão de vórtice foi encontrado via simulação no trabalho de LEE *et al.* (2001).

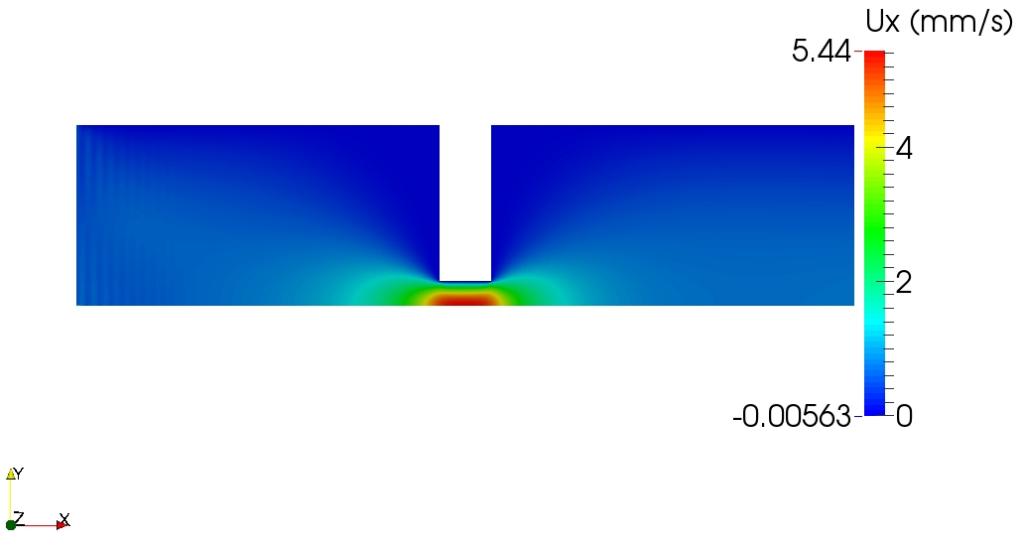


Figura 4.22: Campo de velocidades a 0,5 mm/s.

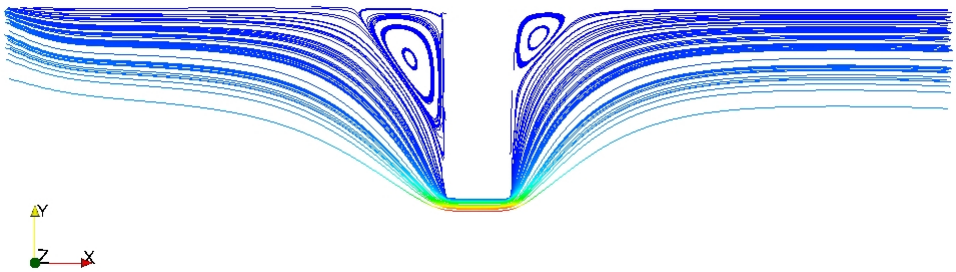


Figura 4.23: Linhas de corrente a 0,5 mm/s.

O perfil da velocidades medido ao longo da linha central do escoamento (Simetria) é mostrado na Figura 4.24. Em todos os casos, foi encontrado um aumento abrupto da velocidade ao se aproximar da entrada da fenda ($x = 0$), em aproximadamente dez vezes em todos os casos. Quando analisada ao longo da espessura da fenda, a velocidade apresenta um perfil semi-parabólico, Figura 4.25.

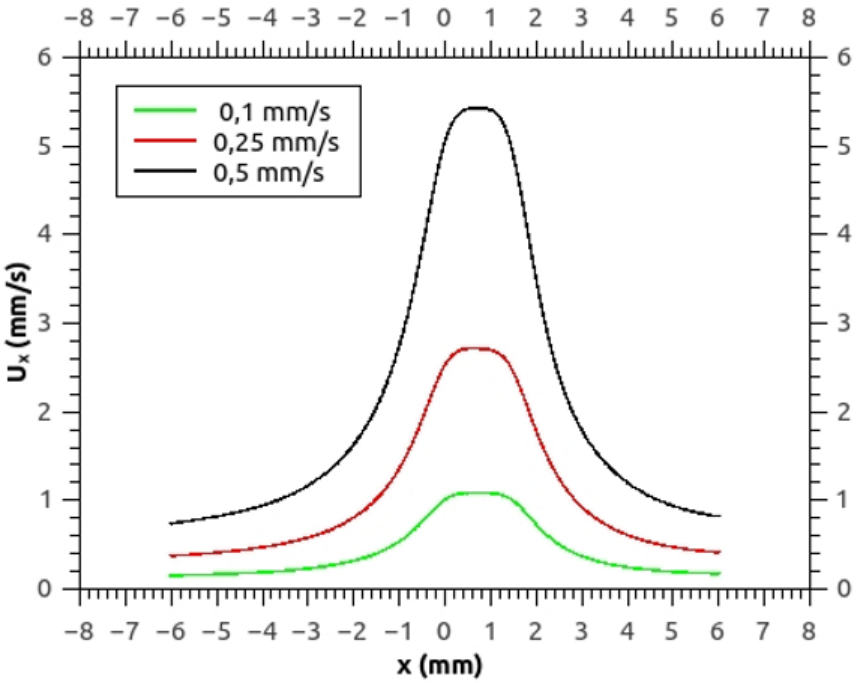


Figura 4.24: Velocidade na linha de simetria predita via simulação computacional no openFOAM.

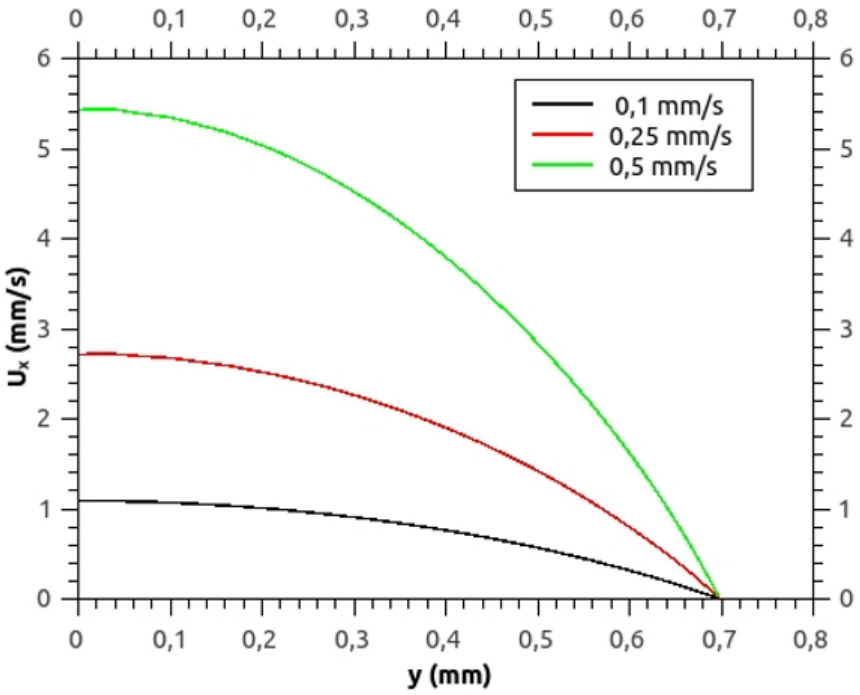


Figura 4.25: Velocidade ao longo da distância entre a parede e a linha central de escoamento predita via simulação computacional no openFOAM.

As curvas de $|PSD|$ obtidas ao longo da linha central de escoamento são mostradas na Figura 4.26. Nesse ponto, vale ressaltar que o $|PSD|$ é a variável mais crítica do problema, pois as elevadas taxas de elongação que ocorrem próximas às entrada e saída da fenda, fazem necessárias equações constitutivas com boa capacidade de predição. Como descrito na seção anterior, ao longo da linha central o perfil do $|PSD|$ segue um padrão. Na região anterior à entrada da fenda seu valor atinge o ponto máximo da curva. Ao longo da fenda, essas tensões vão diminuindo até tornarem-se iguais a zero. Ao sair da fenda, as cadeias começam a se expandir e um novo pico aparece. Além disso, observa-se que a distância entre os valores máximo e mínimo foi aproximadamente igual ao comprimento do canal em todas as simulações.

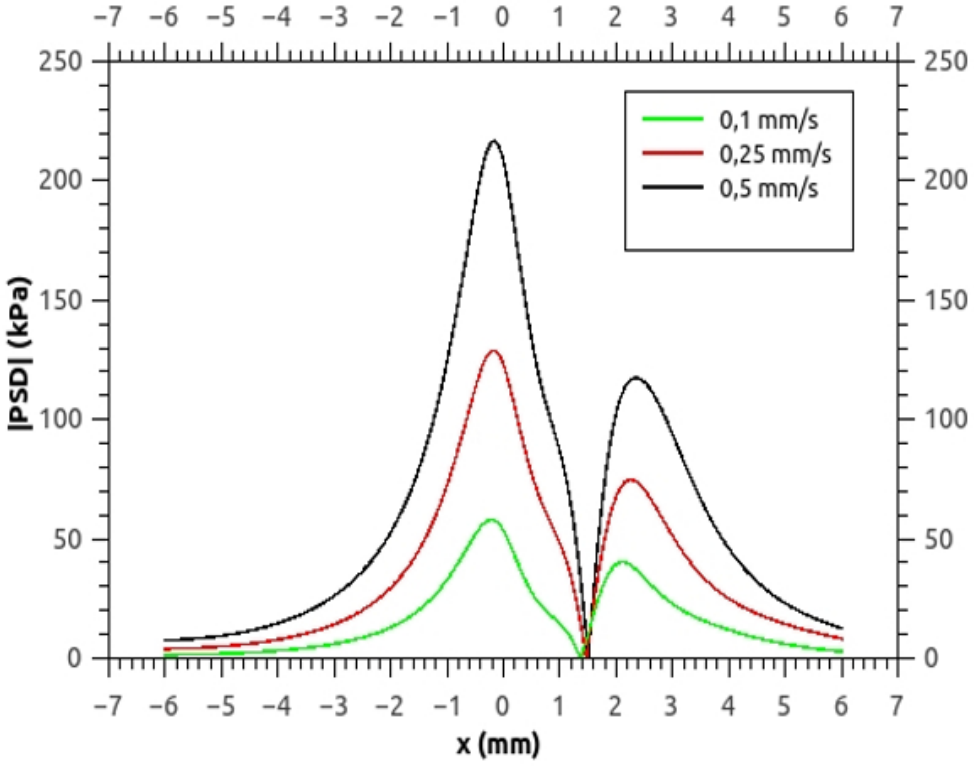


Figura 4.26: Diferença de tensão principal na linha de simetria predita via simulação computacional no openFOAM.

Os perfis obtidos via simulação foram comparados com os resultados experimentais obtidos com a nova metodologia proposta neste trabalho Figura 4.27. O resultado obtido com o *OpenFOAM* foi capaz de predizer satisfatoriamente os resultados experimentais. Os maiores desvios ocorrem nas regiões de entrada e de saída do canal, região onde o material sofre maior influência do termo não linear do modelo. Um maior refino na região de entrada e saída não apresentou mudança no resultado encontrado.

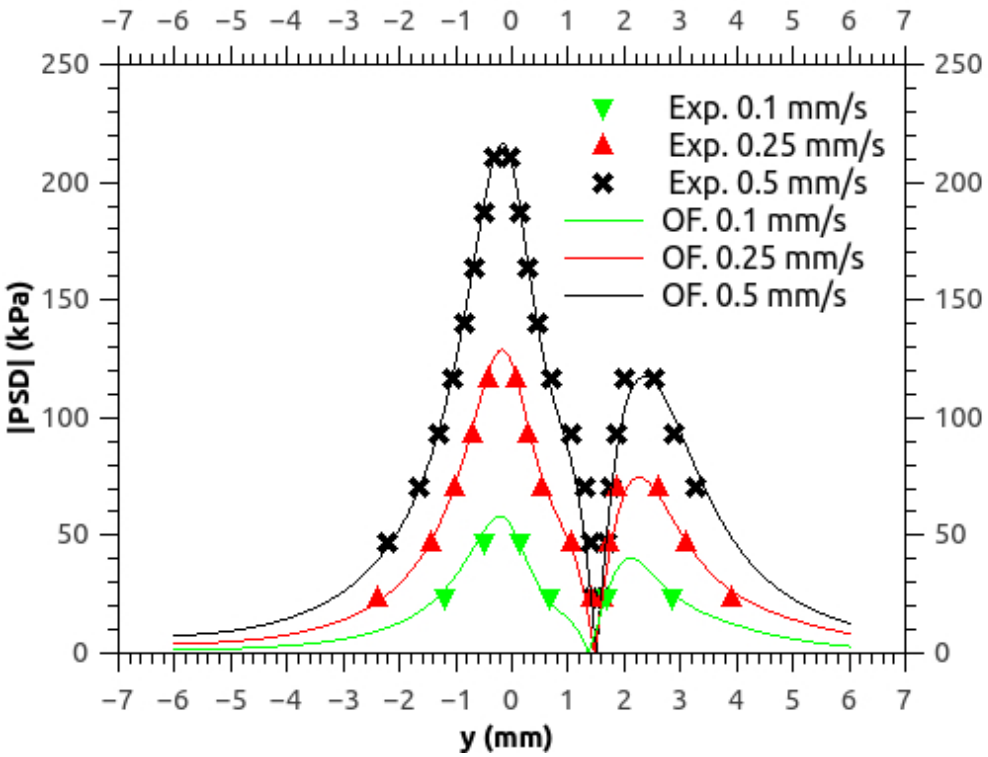


Figura 4.27: Comparação entre os resultados experimentais e preditos via simulação em OpenFOAM.

Por fim, os campos de tensão obtidos via birrefringência induzida por escoamento no MPR5S foram comparados com as predições feitas pelo *OpenFOAM*, Figuras 4.28, 4.29 e 4.30.

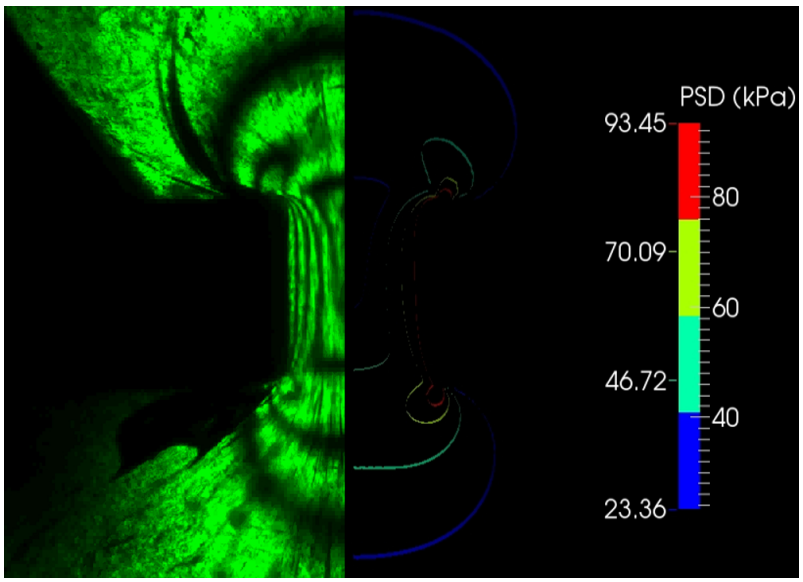


Figura 4.28: Comparação entre os campos de tensão do LLDPE a 0,1 mm/s, obtidos via experimentos no MPR5S e simulação em OpenFOAM.

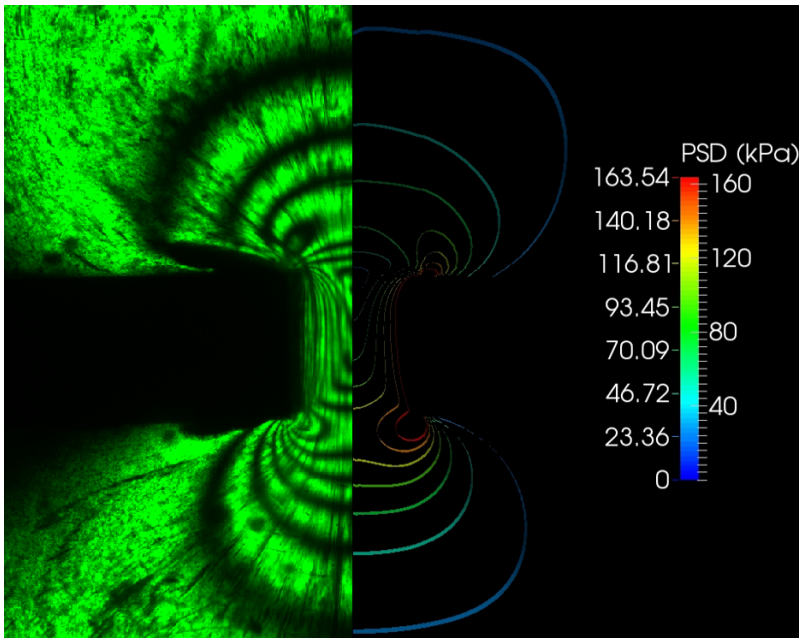


Figura 4.29: Comparação entre os campos de tensão do LLDPE a 0,25 mm/s, obtidos via experimentos no MPR5S e simulação em OpenFOAM.

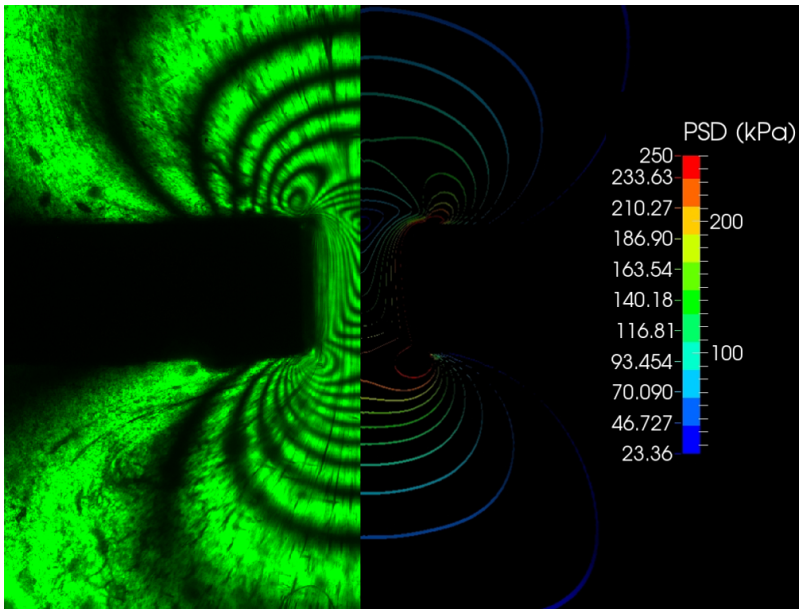


Figura 4.30: Comparação entre os campos de tensão do LLDPE a 0,5 mm/s, obtidos via experimentos no MPR5S e simulação em OpenFOAM.

Em todos os casos, observa-se um desvio entre os resultados experimentais e simulados na saída da geometria, franja $k = 2$, Figura 4.15, franja $k = 3$, Figura 4.16 e franja $k = 5$, Figura 4.17. Duas hipóteses podem explicar essa diferença. A primeira é em relação ao modelo usado. O modelo Giesekus tem dificuldade de descrever o comportamento em regiões com grande influência não linear (FAVERO, 2009). Estudos de simulação computacional realizados por COLLIS and MACKLEY

(2005) e COVENTRY and MACKLEY (2008) sugerem que essas diferenças entre os resultado na região de entrada e de saída ocorrem devido à necessidade de uma simulação "3D". Tal abordagem não foi realizada neste trabalho devido ao custo computacional associado.

Por fim, a superfície de contorno para pressão é apresentada na Figura 4.31. Por tratar-se de uma geometria sem suavização na aresta da região de entrada da fenda, a pressão apresenta valores significativos na seção posterior à contração. Na região posterior à fenda, a pressão atinge valores negativos próximo à região de vórtex.

Na Figura 4.32, é apresentado o perfil de pressão avaliado na linha central do escoamento. Ocorre pouca variação da pressão na região antes da fenda. Dentro da fenda ($0 \geq x \geq 1.5$), a queda de pressão é linear tendendo a zero à medida que se afasta da saída.

Figura 4.31: Campo de pressão a 0,5 mm/s.

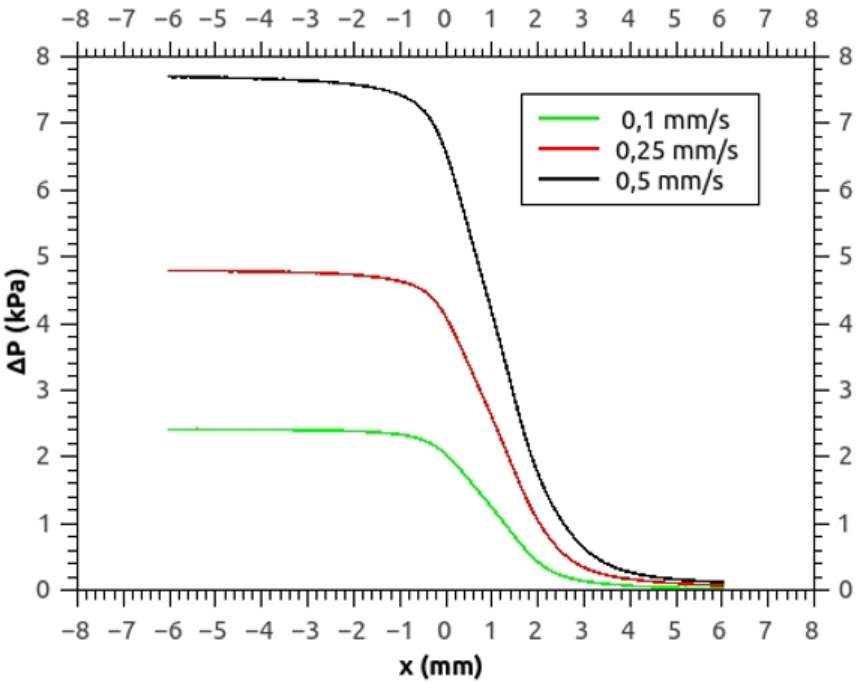


Figura 4.32: Diferença de pressão na linha de simetria predita via simulação computacional no openFOAM.

A comparação entre as quedas de pressão preditas pelo modelo Giesekus e os valores medidos durante os experimentos realizados no MPR5S é mostrada na Figura 4.33. Em velocidades baixas, as diferenças de pressão através da fenda calculadas numericamente foram próximas aos valores medidos experimentalmente. Contudo, essa diferença tornou-se maior com o aumento da velocidade e as predições para velocidades maiores. As predições computacionais ficaram acima das observações experimentais. Comportamento semelhante foi observado por COLLIS and MACKLEY (2005) SCELSI *et al.* (2009). Nos trabalhos de LEE *et al.* (2001) e de FARIAS *et al.* (2014), os valores experimentais ficaram abaixo das preditos via simulação.

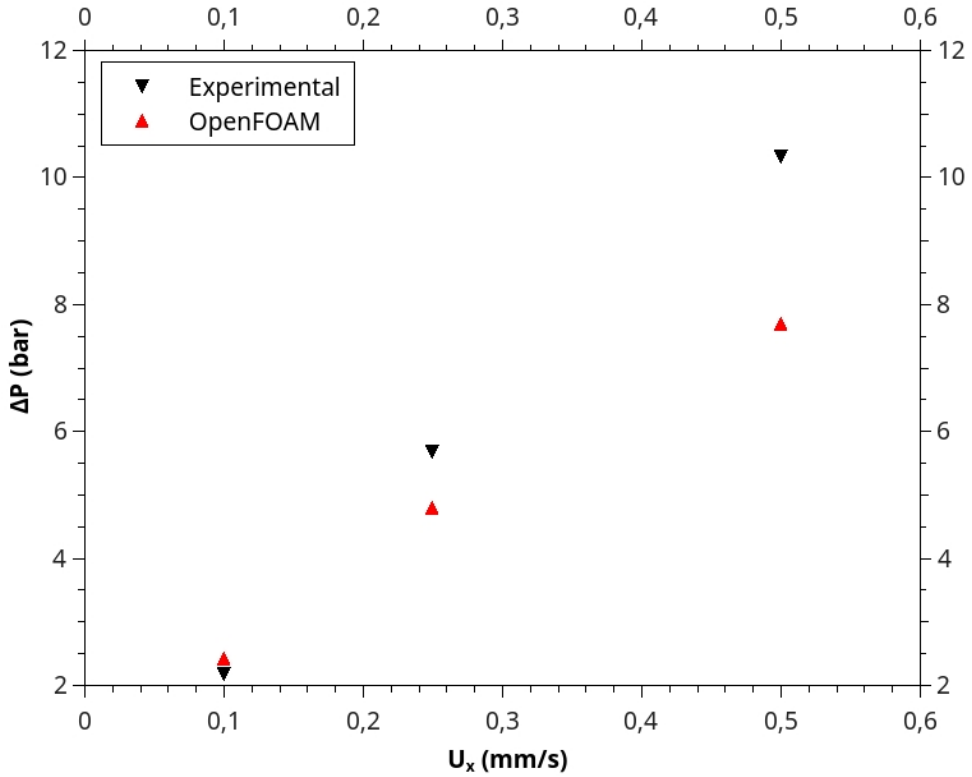


Figura 4.33: Comparação da diferença de pressão experimental e numérica para a amostra LLDPE.

Capítulo 5

Conclusão

Neste trabalho, foi estudado o comportamento reológico de uma amostra de polietileno linear de baixa densidade usando reômetro multipasse. Além disso, também foi desenvolvido um método de determinação da diferença de tensão principal em imagens de birrefringência induzida por escoamento obtidas em reômetro MPR5S usando um *software* de tratamento de imagem GIMP. Com as informações obtidas na etapa de caracterização, foi possível determinar os parâmetros lineares e não lineares para o modelo Giesekus. Por fim, os dados experimentais foram comparados com predições computacionais usando o *software* OpenFOAM.

A caracterização térmica foi realizada via experimentos de TGA e DSC. A DSC, mostrou que a fusão do LLDPE ocorre na temperatura de aproximadamente 123°C. Para garantir que a amostra estivesse totalmente fundida, foi definida a temperatura de realização dos experimentos de 140°C. A análise por TGA mostrou que o material não sofre degradação quando processado em temperaturas inferiores a 400 °C.

Em relação à obtenção dos parâmetros lineares, observou-se que o uso de quatro modos de Maxwell foram suficientes para descrever de forma satisfatória o comportamento do material. O uso de um número maior de modos não influenciou de forma significativa o ajuste dos parâmetros ao modelo de Maxwell. Com isso, ao considerar o número de modos e o custo computacional que a adição de cada um deles acarreta, foi definido o uso de quatro modos.

A metodologia proposta por PEREIRA (2019) mostrou-se promissora na obtenção de parâmetros não lineares. Os parâmetros obtidos foram essenciais para a qualidade dos resultados.

Em relação aos experimentos para avaliação da queda de pressão para a obtenção das imagens de birrefringência realizados no reômetro multipasse MPR5S, observou-se que esse equipamento revelou ótima capacidade para aquisição de dados experimentais. O *software* do equipamento possibilita trabalhar com total controle do movimento dos pistões, o que possibilita diversas condições de escoamento. Além disso, o módulo de teste permite o uso de diferentes geometrias, podendo criar

condições práticas de escoamentos. As informações sobre a queda de pressão entre a entrada e saída da geometria e o campo de tensão obtido indiretamente por técnica de birrefringência são informações valiosas para validação computacional. Apesar disso, este estudo apresenta algumas limitações. A etapa de carregamento é muito lenta devido à necessidade de evitar a formação de bolhas de ar; mesmo com todo cuidado, muitas bolhas apareceram durante os experimentos de birrefringência. Além disso, como os pistões estão limitados a se mover em um curso de aproximadamente trinta milímetros, a depender da velocidade utilizada, esse comprimento não é grande o suficiente para desenvolver o escoamento. Isso faz com que a região de queda de pressão constante seja pequena, impossibilitando a obtenção de boas imagens de birrefringência. Em relação ao *setup* óptico, como o protocolo descrito no manual do equipamento não é suficiente para obter boas imagens de birrefringência, o operador deve encontrar o melhor ajuste entre a distância dos componentes ópticos. O *software* de aquisição de imagens pode ser usado para melhorar a qualidade das imagens obtidas.

Foi mostrado que o software GIMP é adequado para o processamento das imagens e determinação de informações necessárias para a localização da linha central do escoamento e cálculo do módulo da primeira diferença de tensões normais. Os resultados obtidos, além de contribuírem para a caracterização reológica da amostra analisada, indicam que o processamento de imagens de birrefringência é de suma importância na análise do escoamento de polímeros fundidos no reômetro multipasse.

O OpenFOAM mostrou-se muito eficiente na solução do problema. Além de ser um *software* de código aberto, a flexibilidade na escolha de métodos de interpolação, modelos e pre-condicionadores faz do OpenFOAM uma ótima opção para solução de problemas envolvendo escoamento viscoelástico.

Apesar de simples, o modelo de Giesekus foi capaz de predizer o comportamento do material em diferentes condições de escoamento. Entre todas as variáveis analisadas, a pressão apresentou maior diferença entre a simulação e experimento. Tal diferença também foi observada em outros trabalhos; entretanto, com desvios bem maiores. Uma ótima concordância com os resultados experimentais foi observada para variável PSD. Pequenos desvios foram observados na saída da geometria, região onde o efeito não linear é fortemente presente.

Como proposta de trabalhos futuros podemos citar:

• Desenvolvimento de técnicas computacionais para medida indireta da viscosidade elongacional do material polimérico a partir de imagens de birrefringência induzida por escoamentos (FIB) em geometrias complexas do tipo coss-slot.

• Implementação de metodologia para a estimação de parâmetros em modelos constitutivos avançados para fluidos viscoelásticos a partir de imagens de birrefringência induzida por escoamento (FIB), espalhamento de raio-X a baixo ângulo

(SAXS) e medidas reológicas obtidas em reômetro multipasse (MPR).

Referências Bibliográficas

AHMED, R., MACKLEY, M. R., 1995, "Experimental centreline planar extension of polyethylene melt flowing into a slit die", *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, v. 56, n. 2, pp. 127–149. ISSN: 03770257. doi: 10.1016/0377-0257(94)01281-L.

ALI, A., JENNINGS, A., 1984, "A Robust Incomplete Cholesky-Conjugate Gradient Algorithm", *International Journal for Numerical Methods in Engineering*, v. 20, pp. 949–966. doi: 10.1002/nme.1620200511.

BIRD, R. B., ARMSTRONG, R. C., HASSAGER, O., 1987, *Dynamics of Polymeric Liquids, Volume 1: Fluid Mechanics*. Wiley-Interscience. ISBN: 047180245X.

BIRD, R. B., STEWART, W. E., LIGHTFOOT, E. N., 2007, *Transport Phenomena*. Editorial Limusa S.A. De C.V. ISBN: 9681863658.

BULLETIN, B., 2013, "Individual Comparisons by Ranking Methods Author (s): Frank Wilcoxon Reviewed work (s): Published by : International Biometric Society Stable URL : http://www.jstor.org/stable/3001968 ." v. 1, n. 6, pp. 80–83.

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. ISSN: 00354511. doi: 10.1007/s00397-017-1063-7.

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. ISSN: 03770257. doi: 10.1016/j.jnnfm.2005.02.010.

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. ISSN: 0148-6055.

doi: 10.1122/1.2836671. Available at: <http://scitation.aip.org/content/sor/journal/jor2/52/2/10.1122/1.2836671{%}5Cnhttp://sor.scitation.org/doi/10.1122/1.2836671>.

COX, W. P., MERZ, E. H., 1958, "Correlation of dynamic and steady flow viscosities", *Journal of Polymer Science*, v. 28, n. 118, pp. 619–622. doi: 10.1002/pol.1958.1202811812. Available at: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/pol.1958.1202811812>.

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. ISSN: 0104-1428. doi: 10.1590/0104-1428.1612. Available at: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci{_}arttext{&}pid=S0104-14282014000500012{&}lng=pt{&}tlng=pt>.

FARIAS, T. M., 2009, "Determinação de espectros de relaxação e distribuição de massa molar de polímeros lineares por reometria", .

FAVERO, J. L., SECCHI, A. R., CARDOZO, N. S., et al., 2010a, "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. ISSN: 03770257. doi: 10.1016/j.jnnfm.2010.08.010. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jnnfm.2010.08.010>.

FAVERO, J. L., SECCHI, A. R., CARDOZO, N. S., et al., 2010b, "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. ISSN: 00981354. doi: 10.1016/j.compchemeng.2010.07.010. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.compchemeng.2010.07.010>.

FAVERO, J. L., 2009, "SIMULAÇÃO DE ESCOAMENTOS VISCOELÁSTICOS: DESENVOLVIMENTO DE UMA METODOLOGIA DE ANÁLISE UTILIZANDO O SOFTWARE OpenFOAM E EQUAÇÕES CONSTITUTIVAS DIFERENCIAIS", p. 162.

FULLER, G. G., 1995, *Optical Rheometry of Complex Fluids (Topics in Chemical Engineering)*. Oxford University Press. ISBN: 0195097181. Available at: <https://www.amazon.com/Optical-Rheometry-Complex-Chemical-Engineering/dp/0195097181?SubscriptionId=0JYN1NVW651KCA56C102&tag=techkie-20&linkCode=xm2&camp=2025&creative=165953&creativeASIN=0195097181>.

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. 1-2, pp. 69–109. ISSN: 03770257. doi: 10.1016/0377-0257(82)85016-7.

GURANOV, I., ĆOĆIĆ, A., LEČIĆ, M., 2013, "Numerical Studies of Viscoelastic Flow Using the Software OpenFOAM", *Pamm*, v. 13, n. 1, pp. 591–592. ISSN: 16177061. doi: 10.1002/pamm.201310276. Available at: <http://doi.wiley.com/10.1002/pamm.201310276>.

HASSELL, D. G., MACKLEY, M. R., 2008, "Localised flow-induced crystallisation of a polyethylene melt", *Rheologica Acta*, v. 47, n. 4, pp. 435–446. ISSN: 00354511. doi: 10.1007/s00397-008-0263-6.

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, pp. 821–834. ISSN: 00354511. doi: 10.1007/s00397-008-0261-8.

HASSELL, D. G., EMBERY, J., MCLEISH, T. C. B., 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, n. 1-2, pp. 1–14. ISSN: 0377-0257. doi: 10.1016/j.jnnfm.2008.08.010. Available at: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0377025708001675>.

HEATH, M. T., 2018, *Scientific Computing: An Introductory Survey, Revised Second Edition*. SIAM - Society for Industrial and Applied Mathematics. ISBN: 1611975573. Available at: <https://www.amazon.com/Scientific-Computing-Introductory-Survey-Revised/dp/1611975573?SubscriptionId=AKIAIOBINVZYXZQZ2U3A&tag=chimbori05-20&linkCode=xm2&camp=2025&creative=165953&creativeASIN=1611975573>.

KOPPLMAYR, T., MAYRHOFER, E., 2015, "Numerical simulation of viscoelastic layer rearrangement in polymer melts using OpenFOAM??" *AIP Conference Proceedings*, v. 1664, n. 2015. ISSN: 15517616. doi: 10.1063/1.4918407.

LARSON, R. G., 2013, *Constitutive Equations for Polymer Melts and Solutions: Butterworths Series in Chemical Engineering*. Butterworth-Heinemann. ISBN: 1483130444.

LEE, K., MACKLEY, M. R., 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. ISSN: 00092509. doi: 10.1016/S0009-2509(01)00153-1.

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. ISSN: 01486055. doi: 10.1122/1.1389316. Available at: <http://scitation.aip.org/content/sor/journal/jor2/45/6/10.1122/1.1389316>.

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. ISSN: 01486055. doi: 10.1122/1.3306572. Available at: <http://scitation.aip.org/content/sor/journal/jor2/54/2/10.1122/1.3306572>.

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. ISSN: 03770257. doi: 10.1016/j.jnnfm.2011.01.007. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jnnfm.2011.01.007>.

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. ISSN: 0148-6055. doi: 10.1122/1.550637. Available at: <http://sor.scitation.org/doi/10.1122/1.550637>.

MACKLEY, M. R., MOGGRIDGE, G. D., SAQUET, O., 2000, "Direct experimental evidence for flow induced fibrous polymer crystallization occurring at a solid/melt interface", *Journal of Materials Science*, v. 35, n. 20, pp. 5247–5253. ISSN: 00222461. doi: 10.1023/A:1004824924912.

MACKLEY, M., 2010, "Stretching polymer chains", *Rheologica Acta*, v. 49, n. 5, pp. 443–458. ISSN: 00354511. doi: 10.1007/s00397-010-0435-z.

MAXWELL, J. C., 1964, "On the dynamical theory of gases", , n. January, pp. 26–78.

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. ISSN: 0148-6055. doi: 10.1122/1.550933. Available at: <http://sor.scitation.org/doi/10.1122/1.550933>.

MORRISON, F. A., 2001a, *Understanding Rheology (Topics in Chemical Engineering)*. Oxford University Press. ISBN: 0195141660.

MORRISON, F. A., 2001b, *Understanding Rheology (Topics in Chemical Engineering)*. Oxford University Press. ISBN: 0195141660. Available at: <https://www.amazon.com/Understanding-Rheology-Topics-Chemical-Engineering/dp/0195141660?SubscriptionId=0JYN1NVW651KCA56C102&tag=techkie-20&linkCode=xm2&camp=2025&creative=165953&creativeASIN=0195141660>.

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. ISSN: 0022-3727. doi: 10.1088/0022-3727/33/10/313.

PEREIRA, J. O., 2019, "MODELAGEM E SIMULAÇÃO DO ESCOAMENTO DE FLUIDOS VISCOELÁSTICOS EM REÔMETRO MULTIPASSE", .

REYNOLDS, C., THOMPSON, R., MCLEISH, T., 2018, "and stress relaxation of polymer melts", v. 44, n. March, pp. 0–34.

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. ISSN: 0148-6055. doi: 10.1122/1.3123209. Available at: <http://sor.scitation.org/doi/10.1122/1.3123209>.

SECCHI, 2009, *Otimização de Processos)*. COPPE/UFRJ.

THIEN, N. P., 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. ISSN: 03770257. doi: 10.1016/0377-0257(77)80021-9.

VERSTEEG, H., MALALASEKERA, W., 2007, *An Introduction to Computational Fluid Dynamics: The Finite Volume Method (2nd Edition)*. Pearson. ISBN: 0131274988.

WESSELING, P., 2004, *An Introduction to Multigrid Methods*. R.T. Edwards, Inc. ISBN: 1930217080. Available at: <https:

//www.amazon.com/Introduction-Multigrid-Methods-P-Wesseling/dp/1930217080?SubscriptionId=AKIAIOBINVZYXZQZ2U3A&tag=chimbori05-20&linkCode=xm2&camp=2025&creative=165953&creativeASIN=1930217080>.

XU, L., REN, X., YANG, W., et al., 2017, "A Viscoelastic Flow Solver for Rolie-Poly Model Based on OpenFOAM", .

Apêndice A

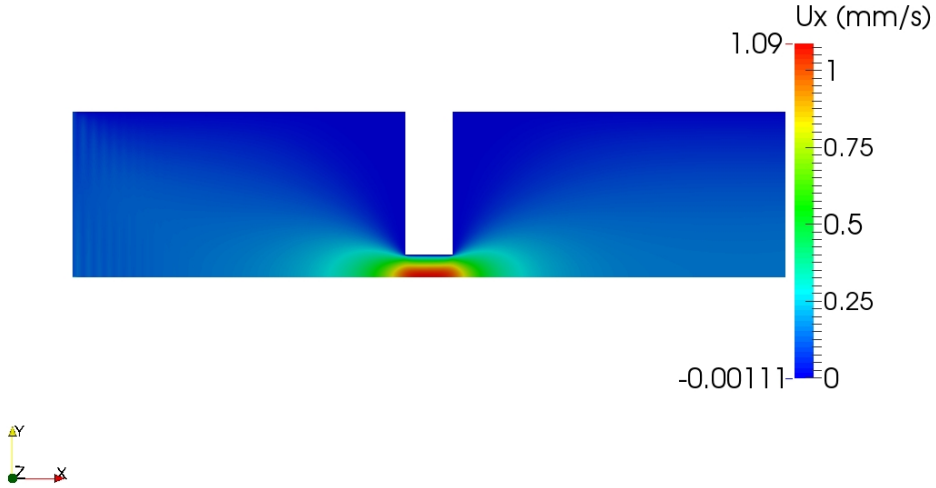


Figura A.1: Campo de velocidade a 0.1 mm/s

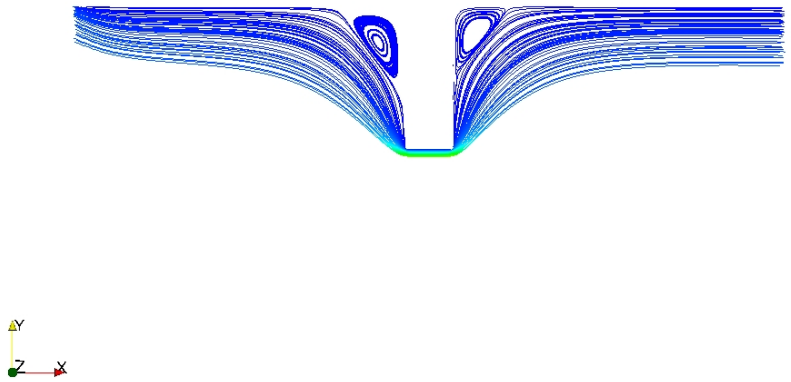


Figura A.2: Linhas de corrente a 0.1 mm/s

Figura A.3: Campo de pressão a 0.1 mm/s

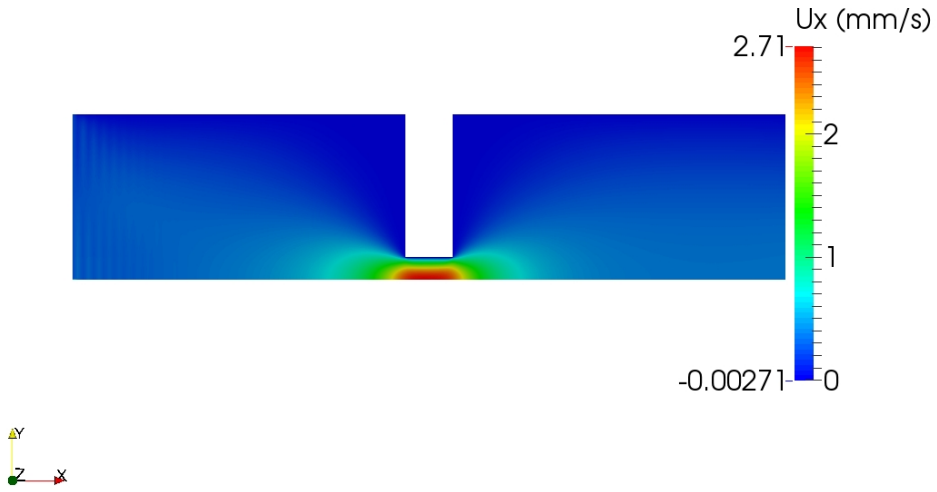


Figura A.4: Campo de velocidade a 0.25 mm/s

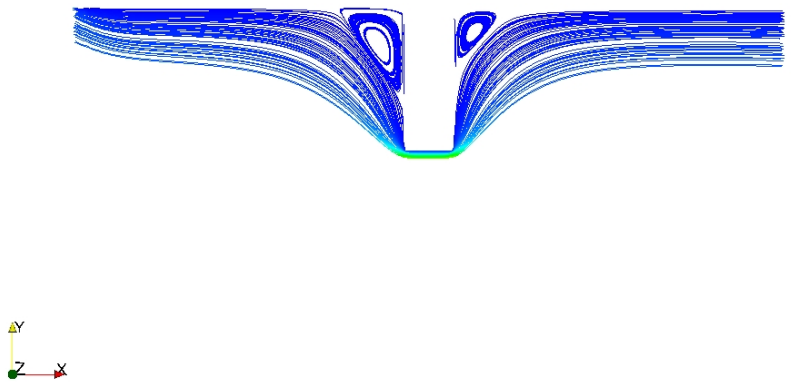


Figura A.5: Linhas de corrente a 0.25 mm/s

Figura A.6: Campo de pressão a 0.25 mm/s

Tabela A.1: Média das medidas obtidas por dois diferentes leitores em experimento *single shot* com velocidade igual a 0,1 mm/s usando *software* GIMP.

PSD (kPa)	Leitor 1 (mm)	Leitor 2 (mm)	Média (mm)
23,36	-1,25	-1,15	-1,20
46,72	-0,49	-0,45	-0,47
46,72	0,16	0,14	0,15
23,36	0,69	0,64	0,66
0,000	1,51	1,49	1,46
23,36	1,75	1,64	1,69
23,36	2,93	2,74	2,83

Tabela A.2: Média das medidas obtidas por dois diferentes leitores em experimento *single shot* com velocidade igual a 0,25 mm/s usando *software* GIMP.

PSD (kPa)	Leitor 1 (mm)	Leitor 2 (mm)	Média (mm)
23,36	-2,38	-2,39	-2,38
46,73	-1,46	-1,46	-1,46
70,09	-1,01	-1,01	-1,01
93,45	-0,70	-0,70	-0,70
116,82	-0,42	-0,42	-0,42
116,82	0,07	0,08	0,07
93,45	0,29	0,29	0,29
70,09	0,54	0,54	0,54
46,73	1,07	1,03	1,05
23,36	1,39	1,39	1,39
0,00	1,61	1,56	1,59
23,36	1,61	1,62	1,62
46,73	1,73	1,74	1,74
70,09	1,27	1,88	1,57
70,09	2,62	2,62	2,62
46,73	3,10	3,10	3,10
23,36	3,89	3,92	3,90

Tabela A.3: Média das medidas obtidas por dois diferentes leitores em experimento *single shot* com velocidade igual a 0,5 mm/s usando *software* GIMP.

PSD (kPa)	Leitor 1 (mm)	Leitor 2 (mm)	Média (mm)
46,73	-2,19	-2,21	-2,20
70,09	-1,66	-1,66	-1,66
93,45	-1,31	-1,31	-1,31
116,82	-1,05	-1,06	-1,05
140,18	-0,85	-0,85	-0,85
163,55	-0,67	-0,68	-0,67
186,91	-0,50	-0,50	-0,50
210,27	-0,29	-0,36	-0,32
210,27	-0,04	-0,04	-0,04
186,91	0,15	0,16	0,15
163,55	0,30	0,30	0,30
140,18	0,46	0,47	0,47
116,82	0,70	0,70	0,70
93,45	1,06	1,04	1,05
70,09	1,30	1,28	1,29
46,73	1,39	1,39	1,39
23,36	1,44	1,44	1,44
0,00	1,49	1,49	1,49
23,36	1,60	1,60	1,60
46,73	1,69	1,69	1,69
70,09	1,77	1,78	1,77
93,45	1,86	1,87	1,87
116,82	2,00	2,02	2,01
116,82	2,55	2,54	2,55
93,45	2,88	2,89	2,89
70,09	3,24	3,27	3,26
46,73	3,78	3,81	3,79