



Universidade do Minho
Escola de Engenharia

Bruno Manuel Ribeiro Alves

**Modelos Viscoelásticos
Fracionários**

Dissertação de Mestrado
Ciclo de Estudos Integrados Conducentes

ao

Grau de Mestre em Propriedades e
Tecnologia de Polímeros

Trabalho efetuado sob a orientação dos
Doutor Luís Jorge Lima Ferrás
**Professor Doutor João Miguel N. da
Costa Nóbrega**

Outubro de 2016

Declaração

Nome: Bruno Manuel Ribeiro Alves
Endereço electrónico: b.bruno.a@gmail.com
Título da dissertação: Modelos Viscoelásticos Fracionários

Orientadores:
Doutor Luís Jorge Lima Ferrás
Professor Doutor João Miguel Nóbrega

Ano de conclusão: 2017
Mestrado em Propriedades e Tecnologia de Polímeros

**É AUTORIZADA A REPRODUÇÃO INTEGRAL DESTA DISSERTAÇÃO
PARA EFEITOS DE INVESTIGAÇÃO, MEDIANTE DECLARAÇÃO
ESCRITA DO INTERESSADO, QUE A TAL SE COMPROMETE.**

Universidade do Minho, 22/09/2017

Assinatura:



Agradecimentos

Victoria Fouto Alves, minha amada filha, espero que um dia possas vir a ter aquilo com que eu sempre sonhei em ter. Apenas não tive cabeça para mais, não tive culpa.

Quero ainda deixar um agradecimento à minha esposa, Sara Helena Guilherme Fouto por estar sempre do meu lado nos bons e nos maus momentos.

E queria ainda pedir desculpas a todos aqueles que na minha vida magoei, pois não foi por mal.

Sumário

Os materiais poliméricos possuem uma estrutura complexa, que frequentemente origina comportamentos difíceis de antecipar, por vezes contra - intuitivos, como são os casos da diferença de tensões normais não nulas, do efeito de Weissenberg, do inchamento e da retração elástica.

Ao longo do tempo foram propostos diversos modelos para o comportamento destes materiais, que têm por objetivo permitir prever o seu comportamento e assim facilitar a concepção de sistemas que os incorporem. Os modelos reológicos clássicos apresentam diversas limitações, quer por não serem capazes de prever todos os aspetos relevantes ou por serem válidos para gamas estreitas das condições de fluxo.

Recentemente, surgiu um novo tipo de abordagem, baseada em derivadas e integrais de ordem não-inteira. Este tipo de derivadas deu origem a equações fracionárias que evoluíram da matemática pura e aplicada, para a aplicação a diversos ramos da engenharia. A utilização dos modelos fracionários em equações constitutivas, iniciou-se em 1921, sendo estes modelos baseados num elemento “springpot”, que permite interpolar o comportamento dos elementos tradicionais mola e amortecedor, através da ordem considerada para a derivada.

Na maioria dos casos, o modelo fracionário surge apenas como um modelo generalizado, que, embora se consiga perceber a influência dos novos parâmetros, não existe ainda uma derivação completa, baseada nas leis da física fundamental. O facto de esta ser uma teoria recente faz com que ainda não esteja estabilizada e fundamentada, surgindo então a necessidade de aferir a adequação destes novos modelos viscoelásticos fracionários, para a modelação de fluidos complexos.

Os principais objetivos deste trabalho foram a elaboração de um estado da arte detalhado sobre este tipo de modelos, almejando avaliar o seu

potencial para modelar o comportamento de fluidos viscoelásticos, a criação de uma ferramenta pedagógica que permita o uso destes modelos na modelação de resultados experimentais de caracterização de fluidos e o ajuste de dados experimentais e a comparação dos resultados finais.

Concluimos que modelos descritivos do comportamento de fluidos, como o Fractional Maxwell Model (FMM) e o modelo Standard Fractional Oder Viscoelastic para fluidos (SFOVF) têm uma excelente capacidade de ajuste em ensaios oscilatórios dinâmicos e que a qualidade de ajuste é influenciada pelo número de parâmetros.

Abstract

Polymeric materials are complex, and, very often originate counter-intuitive phenomena such as normal stress differences, the Weissenberg effect, extrudate swell, elastic retraction, etc.

In the last decades, several models were proposed in the literature with the aim of predicting such complex behaviors. These classical models allow a good fit to part of the experimental data, but, when the complexity is high, the models simplicity cannot provide reliable information. For example, some of the models cannot predict normal stress differences, or, they are only valid for small deformations, etc.

More recently, fractional derivatives and integrals became a hot topic, with application in every field of engineering. These fractional operators allow the use of non-integer orders for derivatives and integrals, and, it seems that this can be helpful in the modeling of physical processes where memory plays a major role, such as the case of viscoelastic fluids.

People started using and developing these models since 1921, and one the simplest models is given as an infinite combination of springs and dashpots, generalizing in this way the classical “spring-dashpot” model proposed by Maxwell.

In most of the cases, the generalized fractional models are just a generalized model with no true connection with the underlying physics and chemistry.

Since this is a recent theory, it is therefore needed to explore these models in detail, so that a good understanding of the theory can be achieved.

The aims of this work were to obtain a detailed state of the art about fractional viscoelastic models, assessing their application to model the behavior of viscoelastic fluids, to build a pedagogical tool that allow the fit of fractional models to real experimental data and to fit some experimental data found in literature and compare final results.

It was concluded that the FMM and SFOV fluid in 1D have an excellent performance of adjustment and thus the quality is modified by the number of model parameters.

Table des matières

INTRODUÇÃO E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....1

Fluidos Complexos – Polímeros Fundidos.....	2
Diferenças de tensões normais não nulas:.....	3
Efeito de Weissenberg e inchamento:.....	4
Retração elástica:.....	4
Modelação do Comportamento de Materiais Complexos.....	5
Do Surgimento de Derivadas de Ordem Fracionárias aos Modelos Fracionários.	8
Modelos Viscoelásticos Fracionários e Fluidos Complexos.....	10
Objetivos.....	11
Organização do Trabalho.....	11

EQUAÇÕES GOVERNATIVAS E REOLOGIA.....13

Classificação de Flúidos não-Newtonianos.....	15
Modelos inelásticos.....	16
Fluidos Viscoelásticos.....	17
Modelos viscoelásticos.....	19
Modelo de Maxwell.....	19
Modelo de Maxwell convectivo superior.....	23
Modelo PTT.....	24
Multimodo.....	25
Reologia e Reometria.....	26

INTRODUÇÃO AO CÁLCULO FRACIONÁRIO.....30

Derivada Fracionária.....	30
---------------------------	----

MODELOS VISCOELÁSTICOS FRACIONÁRIOS.....35

Do modelo linear de Hooke e de Newton ao modelo de Springpot.....	35
Do Modelo de Maxwell Clássico ao Modelo de Maxwell Fracionário.....	36
Do modelo de Gemant ao modelo de SFVOF.....	40
Modelo SFVOS.....	41

FERRAMENTA PEDAGÓGICA.....43

Principais Solvers das Ferramentas Pedagógicas.....	43
Software APIQUAL e software APIQUANT.....	44
Validação da metodologia de ajuste com o software APIQUANT.....	46

AJUSTE DE MODELOS VISCOELÁSTICOS

FRACIONÁRIOS.....54

Modelização de LLDPE catalisada via Ziggler - Nata.....	54
Modelização Viscoelástica Fracionária de PB.....	57
Modelização Viscoelástica Fracionária de PS.....	60
Modelização de tecnologia Exxon Mobil para a resina EM Exact 0201.....	62
Modelização Viscoelástica Fracionária em ensaios SAOS para LDPE via catalisadores Peróxidos.....	64
Modelização Viscoelástica Fracionária em ensaios SAOS para LLDPE catalisado via Catalisadores Metallocenos.....	67

CONCLUSÕES.....70

BIBLIOGRAFIA.....73

ANEXOS.....I

Interface da Ferramenta APIQUAL.....	I
Interface da Ferramenta APIQUANT.....	III
9.3. Manual da ferramenta pedagógica APIQUAL.....	IV
Manual da Ferramenta Pedagógica APIQUANT.....	IX

Lista de Abreviaturas

CAE - Computer Aided Engineering

UCM - Upper-Convected-Maxwell

PTT - Phan-Thien-Tanner

FMM - do inglês *Fractional Maxwell Model*

MMF - Modelo de Maxwell fracionário

LDPE - do inglês *Low Density Polyethylene*

LLDPE - do inglês *Linear Low Density Polyethylene*

SFVOF - do inglês *Standard FOV fluid in 1D*

SFVOS - do inglês *Standard FOV solid in 1D*

AZFM - do inglês *Anti-Zener fractional model*

ZFM - do inglês *Zener fractional model*

KVFM - do inglês *Kelvin-Voigt fractional model*

SAOS - do inglês *Small - Amplitude Oscillatory Shear*

FOV - do inglês *Fractional - Order Viscoelasticity*

PP - do inglês *Pom - Pom model*

SXPP - do inglês *Single eXtended Pom-Pom model*

DXPP - do inglês *Double eXtended Pom-Pom model*

DCPP - do inglês *Double Convected Pom-Pom model*

EM Exact 0201 - Exxon Mobil ® Exact 0201 grade

EM Exact 3132 - Exxon Mobil ® Exact 3132 grade

EM NTX 101 - Exxon Mobil ® NTX 101 grade

EP NA 952-00 - Equistar Petrothene ® NA 952-00

PS - Poliestireno

PB - Polibutadieno

PE - Polietileno

mBLDPE 1840 - Dow Affinity PL 1840

mBLDPE 1880 - Dow Affinity PL 1880

Nomenclaturas

G(t) - módulo de relaxação

$J(t)$ - módulo de fluência
 $G'(\omega)$ - módulo de armazenamento
 $G''(\omega)$ - módulo de perda
 $G''(\omega)/G'(\omega)$ - ângulo de fase
 ω - frequência angular
 t - tempo
 α - expoente fracionário
 β - expoente fracionário
 V - Quasi-propriedade
 G - Quasi-propriedade
 η - viscosidade
 τ - tempo de relaxação característico
 μ - do inglês *rubbery modulus*
 ρ - tempo característico de retardamento
 Γ - do inglês *Gamma function*
 E_α do inglês *Mittag-Leffler function*
 $G^*(\omega)$ - módulo complexo dinâmico
 $N1$ - 1ª diferença de tensões normais
 $N2$ - 2ª diferença de tensões normais
 $\tau(t)$ - equação constitutiva
 G - Módulo elástico

INTRODUÇÃO E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Foi com a primeira Revolução Industrial, que se verificaram alterações substanciais no respeitante à produtividade em diversos sectores da indústria, pois, foi nesse momento que se verificou uma transição de métodos de produção artesanais para métodos produtivos mais automatizados. Desde então, o Homem foi tentando otimizar os diversos processos industriais com base no conhecimento que foi adquirindo ao longo do tempo, recorrendo normalmente a processos de otimização baseados em metodologias tentativa-e-erro. Após a segunda Revolução Industrial, e caminhando em direção à era digital (com início em 1950-1970), ocorreram mudanças significativas nas tecnologias analógicas, mecânica e eletrónica (que passaram a beneficiar da tecnologia digital), sendo esta época caracterizada por uma proliferação dos computadores digitais.

A combinação de computadores com grande poder de cálculo, com a vontade e necessidade de otimizar processos da engenharia, levou ao desenvolvimento da Engenharia Assistida por Computador (*Computer Aided Engineering*, CAE, em inglês), que é uma ferramenta de trabalho onde se utiliza o computador como suporte à engenharia, auxiliando-a no desenvolvimento de projetos, por meio de análises sustentadas em cálculos numéricos, tais como: análises estruturais, estáticas ou dinâmicas, térmicas, magnéticas, de fluidos, análises acústicas e de impacto, fazendo do CAE uma ferramenta poderosa na redução dos recursos empregues até à obtenção de um produto final.

Com a ajuda do CAE, podem ser criados protótipos virtuais dos produtos e dos seus processos de fabrico, simulando assim o seu comportamento em condições reais. Podem ainda ser efetuados estudos prévios do fabrico no que toca a aspetos tais como, a estabilidade, a resistência, entre outros. Desta forma, é possível prever problemas na produção do novo produto, reduzindo assim custos adicionais associados a eventuais correções.

Algo semelhante acontece no respeitante ao projeto de ferramentas de produção que abrange a planificação do pré - projeto, a validação/otimização por método computacional (modelação numérica) (Saxena and Sahay, 2005) e por fim o seu fabrico (Lora et al., 2010). Neste contexto, a modelação numérica é utilizada para avaliar o desempenho dos produtos e ferramentas concebidos, através da indicação de diversos parâmetros, tais como propriedades do material, geometria e/ou a variáveis do processo.

FLUIDOS COMPLEXOS - POLÍMEROS FUNDIDOS

As equações que governam o escoamento de fluídos poliméricos (que no caso mais geral apresentam um comportamento que combina componentes viscosas e elásticas) são: a equação de conservação da massa (ou equação da continuidade), a equação da conservação da quantidade de movimento, a equação da conservação da energia (para prever a distribuição de temperatura) e uma equação constitutiva reológica, que descreve a relação entre os campos de velocidade e de tensões (Pinho, 2003).

Para modelar o escoamento de fluidos complexos, como é o caso dos materiais poliméricos, deve recorrer-se a modelos constitutivos mais elaborados, como por exemplo modelos viscoelásticos diferenciais ou integrais, os quais, podem considerar um ou mais modos, sendo neste caso designados por multimodo (Pinho, 2003). Isto acontece pois os modelos mais simples não são capazes de reproduzir, numa gama suficientemente alargada de taxas de deformação, o comportamento de fluidos que possuem macromoléculas na sua estrutura, como é o caso dos materiais poliméricos.

A resolução de forma sequencial das equações anteriormente descritas implica a utilização de métodos numéricos, visto as equações serem não lineares e estarem fortemente acopladas (Afonso et al., 2012).

Atualmente existem diversos códigos de modelação numérica de escoamento de fluidos, tanto comerciais como de distribuição livre (Star-CD ("STAR-CD," 2017.), Ansys POLYFLOW ("ANSYS Polyflow: CFD for

Extrusion, Forming & Molding,” 2017), OpenFOAM (“OpenFOAM | Free CFD Software | The OpenFOAM Foundation,” 2017)). Contudo, são poucos os que permitem efetuar a modelação com fluidos viscoelásticos, sendo comum a existência de apenas modelos inelásticos (Star-CD (“STAR-CD,” 2017.)), o que limita claramente a capacidade de modelar o comportamento de fluidos com reologia complexa.

Os polímeros fundidos apresentam um comportamento complexo, com particularidades que os distinguem dos restantes materiais. Algumas características destes fluidos são, por exemplo (Bird et al., 1987): a viscosidade dependente da taxa de deformação (na sua maioria, aparentam ter uma viscosidade decrescente com o aumento da taxa de deformação imposta), e as descritas em seguida.

1.1.1 Diferenças de tensões normais não nulas:

A **Figura 1** mostra o estado de tensão numa *partícula* de fluido. Quando em repouso, o único esforço a que o fluido está sujeito é a pressão hidrostática. Quando está em movimento e a deformar-se, devem ser considerados, para além da pressão hidrostática, todos os componentes do tensor das tensões desviatórios representados na **Figura 1**.

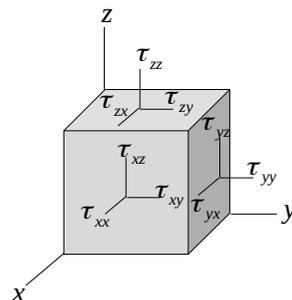


Figura 1 - Diferentes tensões num elemento infinitesimal

As medições experimentais de tensão, dizem respeito ao conjunto de tensões incluindo a pressão, logo, por forma a eliminar a pressão, foram definidas duas grandezas, a 1ª e a 2ª diferença de tensões normais, que no caso geral podem ser não nulas em materiais poliméricos (mas são nulas em fluídos inelásticos). A 1ª diferença de tensões normais, N1, é responsável por alguns fenómenos só verificados em materiais com este tipo de comportamento, como por exemplo o efeito de Weissenberg

(**Figura 2**) que se observa num recipiente com um varão em rotação. A segunda diferença das tensões normais é representada por N_2 , sendo normalmente muito baixa, podendo atingir valores máximos da ordem dos 20% de N_1 , mas possui sinal contrário.

1.1.2 Efeito de Weissenberg e inchamento:

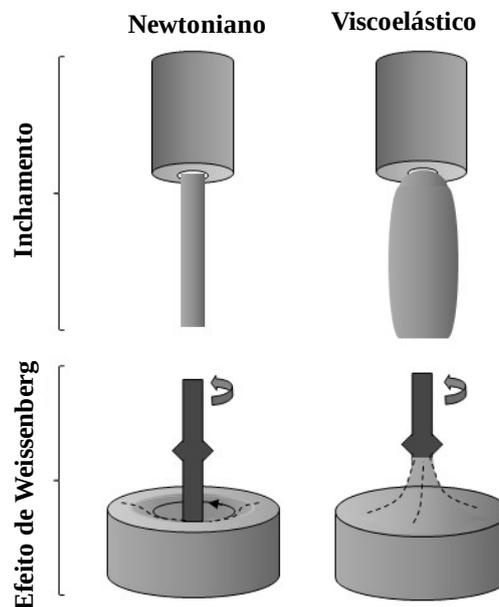


Figura 2 - Inchamento (topo) e efeito de Weissenberg (base) para fluidos Newtonianos e não-Newtonianos

O efeito de Weissenberg é caracterizado pela subida do fluido viscoelásticos por um varão em rotação. De notar que no caso dos fluídos inelásticos é observado um abaixamento no nível do fluido na região adjacente ao varão, devido à força centrífuga. Este comportamento sugere que o fluido é capaz de suportar diferenças de tensões normais. O Inchamento ocorre quando um fluido é forçado a passar por um canal (por exemplo a fieira de uma cabeça de extrusão) e subitamente abandona esse canal, passando a escoar sem a restrição das paredes, levando a um aumento e distorção da secção transversal.

1.1.3 Retração elástica:

Os fluídos viscoelásticos, ao contrário dos inelásticos, possuem uma estrutura molecular complexa. Uma das características inerentes à sua estrutura é a capacidade de recuperar parte da sua forma inicial (memória), quando sujeitos a uma pequena deformação.

MODELAÇÃO DO COMPORTAMENTO DE MATERIAIS COMPLEXOS

Tendo em conta o grau de complexidade, os diversos modelos existentes na literatura, podem ser divididos em: Newtonianos, não-Newtonianos inelásticos (estes modelos Newtonianos generalizados permitem estudar o comportamento de fluídos onde se considera a variação da viscosidade de corte com a taxa de deformação) e viscoelásticos (Pinho, 2003).

Existem vários modelos Newtonianos generalizados tais como: power - law, Bird - Carreau, etc.. (Pinho, 2003) e ainda modelos inelásticos com tensão de cedência, como por exemplo fluídos de Bingham (Pinho, 2003). Estes modelos representam adequadamente, por exemplo, o comportamento de compotas de frutas (Oliveira et al., 2012) e o comportamento reológico de alguns iogurtes comerciais (Mathias et al., 2013). De notar que, embora estes modelos sejam simples, não quer dizer que não produzam resultados aceitáveis. Muitos dos estudos numéricos encontrados na literatura são baseados nestes modelos (Gonçalves et al., 2013), (Galindo-Rosales and Rubio-Hernández, 2010). Alguns modelos Newtonianos generalizados são mais sofisticados que outros, conseguindo uns descrever o primeiro e o segundo patamar Newtoniano, enquanto outros, como por exemplo o modelo lei de potência (power - law), apenas consegue descrever a região em que a viscosidade não é constante (Pinho, 2003).

Para representar o comportamento de materiais mais complexos, existem também diversos modelos designados por viscoelásticos (Bird et al., 1987), que combinam as componentes viscosa e elástica e que podem possuir formulações diferenciais ou integrais. Historicamente, os primeiros modelos a retratar a viscoelasticidade datam do século XIX, e são conhecidos como os modelos lineares de Maxwell (Maxwell, 1867) e de Kelvin - Voigt (Bird et al., 1987). Uma possível representação deste tipo de modelos é dada pela combinação de molas (lei de Hooke, onde a tensão (τ) é diretamente proporcional à deformação (γ)) para representar a componente elástica, com amortecedores (equação de Newton, onde a

tensão (τ) é diretamente proporcional á taxa de deformação ($\dot{\gamma}$) para componente viscosa (Bird et al., 1987), tal como ilustrado na **Figura 3**.

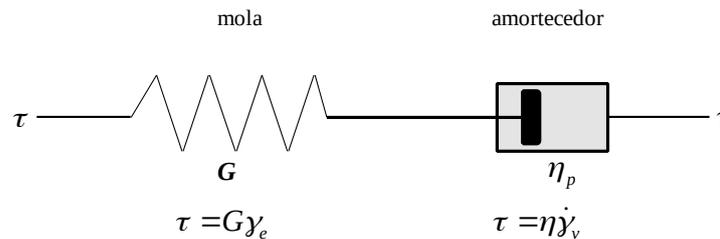


Figura 3 - Modelo mola-amortecedor

Como seria de esperar, os primeiros modelos desenvolvidos apresentam limitações. Por exemplo, o modelo de viscoelasticidade linear desenvolvido por Maxwell (Maxwell, 1867), tem como limitações não poder descrever a dependência da viscosidade com a taxa de corte, e, estar limitado a pequenas deformações (Pinho, 2003). Para tentar colmatar estas lacunas, o modelo original foi alterado, sendo transformado numa versão não-linear (UCM upper-convected-Maxwell). Nestes, a derivada da tensão no tempo é substituída por uma derivada convectiva, passando desta forma a equação a ser objetiva, ou seja, independente do sistema de coordenadas usadas (Pinho, 2003). De notar que o modelo de Maxwell foi originalmente desenvolvido para a viscoelasticidade de gases, sendo posteriormente adaptado para fluídos viscoelásticos.

Na literatura podem encontrar-se outros modelos viscoelásticos além dos modelos de Maxwell, UCM e do modelo de Kelvin-Voigt. Esses modelos, possuem diferentes naturezas e origens, podendo ser o produto de uma combinação de molas e amortecedores, ou, ter uma dedução física com base em teorias fundamentais, como é o caso do modelo Oldroyd - B (Bird et al., 1987), com base na teoria cinética para soluções concentradas e polímeros fundidos, como é o caso dos modelos de Giesekus e Leonov (Bird et al., 1987), e, por exemplo, o modelo Phan-Thien-Tanner (PTT) (Bird et al., 1987) baseado na teoria de rede de soluções concentradas e polímeros fundidos. De notar que estes modelos podem ser “melhorados” se considerarmos que o tempo de relaxação e o parâmetro da viscosidade podem ser funções do tensor das tensões (mais propriamente, de invariantes deste tensor para assegurar a necessária objetividade).

Recentemente, foram desenvolvidos modelos de Pom - Pom (PP) e suas variantes SXPP, DXPP e DCPP. O modelo Pom - Pom (McLeish and Larson, 1998) permite obter um comportamento não-linear coerente para escoamentos de corte e escoamentos extensionais. Este modelo é baseado na teoria de reptação (McLeish and Larson, 1998) e numa topologia simplificada para as moléculas ramificadas (McLeish and Larson, 1998).

Mesmo com um elevado grau de complexidade, estes modelos apenas permitem prever de forma aproximada o comportamento real dos fluídos mais complexos, visto a aproximação do meio contínuo assumir uma distribuição homogénea de propriedades que na realidade variam de ponto para ponto, como por exemplo a relaxação do fluido, que depende do estado de entrelaçamento das moléculas. Por forma a colmatar esta lacuna, foram propostos modelos multi - modo (Pinho, 2003), pois permitem ajustar as previsões do modelo a uma gama mais alargada de taxas de deformação. O valor da tensão induzida no material resulta assim de uma combinação, série de Prony (Tzikang, 2000), de um conjunto de tempos de módulos de relaxação (modos). As melhorias obtidas com os modelos multimodo resultam do facto de os polímeros, em função da sua estrutura molecular, possuírem intrinsecamente um número infinito de modos de relaxação (Bird et al., 1987).

Além dos modelos diferenciais, existem ainda os modelos integrais (que são modelos não lineares) que integram a história da deformação ao longo do tempo e surgem com o objetivo de colmatar as lacunas dos modelos diferenciais. Os modelos integrais mais conhecidos são o modelo de Boltzman e o de K-BKZ (Bird et al., 1987). Nestes modelos, as deformações passadas têm influência na deformação presente, sendo essa influência mais relevante, quanto mais próxima essa deformação estiver do momento actual. Através destes modelos pode obter-se uma relação explícita para a tensão, porém, o cálculo numérico torna-se mais dispendioso, devido ao facto de a cada passo ser necessário usar informação de todos os passos de tempo anteriores (Bird et al., 1987).

DO SURGIMENTO DE DERIVADAS DE ORDEM FRACIONÁRIAS AOS MODELOS FRACIONÁRIOS

Recentemente, começou a ser dada grande importância ao uso de derivadas de ordem não inteira, mais conhecidas como derivadas fracionárias. A derivada fracionária surge como uma generalização da derivada clássica (Padilla et al., 2008), sendo definida através de um integral, pois, devido ao teorema fundamental do cálculo integral, os dois operadores (derivada e integral) estão intimamente relacionados. A utilização das derivadas fracionárias tem vindo a aumentar a sua visibilidade devido à sua vasta gama de aplicações já identificada, principalmente na modelação de processos físicos (Machado et al., 2011). Estes operadores permitem descrever de uma forma compacta relações físicas complexas, para as quais os modelos/derivadas clássicas não se ajustam adequadamente, sendo a modelação do comportamento de fluídos viscoelásticos somente um exemplo de aplicação destes operadores, os quais já são usados em inúmeras áreas tecnológicas/científicas.

Existem várias definições para estes operadores, porém, todas possuem a mesma função: estabelecer uma ligação contínua entre as ordens inteiras consecutivas de diferenciação. Mediante as diferentes restrições impostas para efectuar essa ligação, diferentes definições podem ser encontradas na literatura, sendo umas mais simples e outras mais abstratas. A mais usual (no campo de aplicações à física) é a derivada fracionária de Caputo (Padilla et al., 2008), pois permite a introdução de condições fronteira de uma forma mais natural e com significado físico.

A área de aplicação destes modelos fracionários é muito vasta. Por exemplo, em economia é possível prever a taxa de juro ajustando diferentes modelos fracionários, e, podem ainda englobar-se vários modelos numa só equação de um modelo económico fracionário (Laurini and Hotta, 2008). Este tipo de operadores tem ainda uma ampla aplicação a diversos ramos da engenharia, tais como: Controlo fracionário em sistemas de engenharia (Machado et al., 2011), evolução do cálculo de variações e controlo ótimo para sistemas fracionários dinâmicos (Machado

et al., 2011), exploração dos fundamentos de relações constitutivas usadas em mecânica (Machado et al., 2011), engenharia elétrica e térmica (Machado et al., 2011), conhecimento fundamental de ondas (Machado et al., 2011) e processos de difusão (Machado et al., 2011). Estes modelos encontram ainda aplicação na física de plasmas; bioengenharia e aplicações biomédicas, imagem e processamento de sinal, etc. Talvez não seja demasiado arriscado afirmar que não existe uma área de conhecimento da física e engenharia que não possa beneficiar do cálculo fracionário.

A utilização dos modelos fracionários em equações constitutivas, iniciou-se em 1921 com Nutting (Nutting, 1921), que publicou um artigo intitulado “*A new general law of deformation*”. Em 1936 (Gemant, 1936) e 1938 (Gemant, 1938), Gemant, publicou dois trabalhos muito interessantes; inicialmente tentou desenvolver um método geral para analisar resultados experimentais relacionados com o comportamento de fluídos viscoelásticos, e, mais tarde, apresentou um artigo intitulado “*On fractional differentials*” sugerindo explicitamente o uso de derivadas fracionárias na modelação deste tipo de fluídos. Mais tarde, Caputo e Mainardi (Caputo and Mainardi, 1971) e Caputo (Caputo, 1974) estabeleceram a conexão entre derivadas fracionárias e a teoria de viscoelasticidade linear. Porém, a dedução desta ligação foi baseada no ajuste de observações experimentais, sendo apenas em 1983 que Bagley e Torvik (Bagley and Torvik, 1983), apresentaram uma base teórica para a aplicação do cálculo fracionário à viscoelasticidade, dando uma justificação física para este conceito. Neste trabalho, Bagley e Torvik estabeleceram a ligação entre a teoria molecular de Rouse - Zimm, que descreve o comportamento macroscópico de materiais viscoelásticos, e mostraram que os resultados dessas teorias moleculares são equivalentes para as relações constitutivas escritas em termos do cálculo fracionário.

Vários modelos podem ser encontrados na literatura. Gloeckle e Nonnenmacher (Gloeckle and Nonnenmacher, 1991) que generalizaram o modelo de Zener padrão para o fracionário, Welch et al (Welch et al., 1999) investigaram a resposta quási-estática de um modelo fracionário de

quatro parâmetros sólido. Mais tarde modelos diferenciais fracionários de cinco parâmetros foram investigados por Pritz (Pritz, 2003). Recentemente, Mainardi e Spada (Mainardi and Spada, 2011) apresentou equações constitutivas fracionárias, bem como as soluções analíticas para os módulos de relaxação e módulo de fluência, das generalizações lineares de Maxwell, Voigt, Burguers, Zener e Anti - Zener, e, Jaishankar e McKinley (Jaishankar and McKinley, 2012) mostraram que o modelo Fracionário de Maxwell (FMM - do inglês *Fractional Maxwell Model*), obtido com base no modelo viscoelástico de Maxwell melhora a capacidade dos modelos tradicionais na modelação do comportamento destes fluidos.

MODELOS VISCOELÁSTICOS FRACIONÁRIOS E FLUIDOS COMPLEXOS

Tal como acontece nos modelos viscoelásticos tradicionais, nos modelos fracionários também pode ser feita uma analogia com elementos discretos. Surge então um novo elemento, o "springpot" (**Figura 4**), que permite interpolar o comportamento dos elementos tradicionais mola e amortecedor, através da ordem considerada para a derivada. Deste modo obtém-se uma variação contínua entre o comportamento de sólidos e fluídos. As Leis de Hooke (Mola - derivada de ordem zero (D^0)) e de Newton (Amortecedor - derivada de ordem 1 (D^1)) passam então a ser casos particulares do "springpot" (Friedrich et al., 1999);

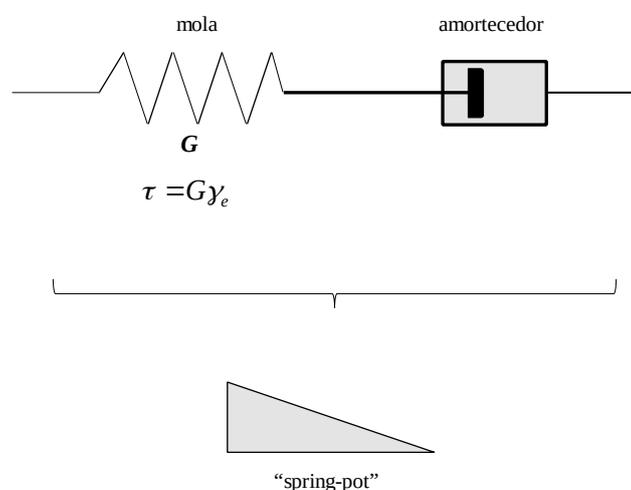


Figura 4 - O "Springpot" como uma generalização do conceito mola-amortecedor

Diversos produtos com os quais interagimos no nosso dia-a-dia contêm elevadas quantidades de materiais poliméricos e aditivos, levando a que,

os desenvolvimentos mais recentes, associados à modelação do comportamento de materiais complexos com base em modelos fracionários, permitam alargar substancialmente o campo de aplicação da reologia e, por esse motivo, justificam a realização de trabalhos de índole experimental que permitam contribuir para a aferição da aplicação destes modelos, assim como o estudo aprofundados destes novos modelos

OBJETIVOS

Os principais objetivos deste trabalho são a análise de modelos viscoelásticos fracionários mais relevantes encontrados na literatura, a construção de uma ferramenta pedagógica que os permita estudar e perceber melhor e a construção de uma ferramenta que permita fazer o ajuste destes modelos a dados experimentais. Desta forma iremos contribuir para a proliferação e desenvolvimento destes modelos promissores.

ORGANIZAÇÃO DO TRABALHO

No capítulo I, encontramos o levantamento bibliográfico sobre a modelação viscoelástica e o seu estado da arte.

O capítulo II apresenta alguns dos modelos diferenciais e integrais mais utilizados atualmente na modelação de escoamentos de fluidos viscoelásticos e uma breve introdução à reometria.

No capítulo III é realizada uma introdução ao cálculo fracionário apresentando-se o conceito de derivada fracionária.

O capítulo IV é dedicado à apresentação dos modelos viscoelásticos fracionários presentes na literatura, mais comuns, como exemplo o modelo de Scott Blair e o modelo de Maxwell fracionário.

No capítulo V apresenta-se a ferramenta pedagógica nas suas duas variantes, APIQUAL e APIQUANT, baseadas no código-fonte já publicado por Jaishankar et al. (Jaishankar, 2013) e Normand et al. (Normand et al., 2012) (que foram modificados no âmbito deste trabalho) e que possibilitaram a realização deste trabalho. Neste capítulo apresenta-se ainda o artigo publicado em *Journal of King Saud University - Engineering*

Sciences, que serviu de base para a validação da metodologia de ajuste (com base no algoritmo modificado de Normand et al.) utilizada neste trabalho.

Finalmente no Capítulo VI, serão realizados diferentes ajustes com alguns dos modelos recolhidos na literatura, de forma não exaustiva, com a metodologia apresentada no capítulo V e utilizando o software APIQUANT.

Por fim, serão apresentadas no capítulo VII as conclusões mais relevantes associadas a este trabalho.

EQUAÇÕES GOVERNATIVAS E REOLOGIA

Para compreendermos melhor a necessidade do uso de derivadas fracionárias na modelação do comportamento de fluídos complexos, temos primeiro que compreender conceitos básicos de reologia e mecânica de fluídos.

Vamos começar então, por tentar perceber, quais as equações governativas de um fluido. O fluido em questão (a estudar) será um fluido simples e incompressível. Então, as equações governativas deste fluido são a equação da continuidade (Pinho, 2003),

$$\frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} + \frac{\partial w}{\partial z} = 0 \quad (1)$$

e a equação da quantidade de movimento (Pinho, 2003),

$$\rho \left[\frac{\partial u}{\partial t} + \mathbf{u} \cdot \nabla u \right] = - \frac{\partial p}{\partial x} + \frac{\partial \tau_{xx}}{\partial x} + \frac{\partial \tau_{xy}}{\partial y} + \frac{\partial \tau_{xz}}{\partial z} \quad (2)$$

$$\rho \left[\frac{\partial v}{\partial t} + \mathbf{u} \cdot \nabla v \right] = - \frac{\partial p}{\partial y} + \frac{\partial \tau_{yx}}{\partial x} + \frac{\partial \tau_{yy}}{\partial y} + \frac{\partial \tau_{yz}}{\partial z} \quad (3)$$

$$\rho \left[\frac{\partial w}{\partial t} + \mathbf{u} \cdot \nabla w \right] = - \frac{\partial p}{\partial z} + \frac{\partial \tau_{zx}}{\partial x} + \frac{\partial \tau_{zy}}{\partial y} + \frac{\partial \tau_{zz}}{\partial z} \quad (4)$$

onde

$$\boldsymbol{\tau} = \begin{bmatrix} \tau_{xx} & \tau_{xy} & \tau_{xz} \\ \tau_{yx} & \tau_{yy} & \tau_{yz} \\ \tau_{zx} & \tau_{zy} & \tau_{zz} \end{bmatrix} \quad (5)$$

A equação da continuidade (**Eq. 1**) garante que a massa é conservada (Pinho, 2003). Enquanto que, a segunda equação (**Eqs. 2-5**) deriva diretamente da segunda lei de Newton, assegurando a conservação da quantidade de movimento, as equações estão escritas para um

escoamento geral tridimensional, sendo (x, y, z) o sistema de coordenadas

cartesianas, $\mathbf{u} = (u, v, w)$ o vetor velocidade, p a pressão e $\tau_{xx} \tau_{xy} \tau_{xz} \dots$ as

componentes do tensor das tensões (Pinho, 2003).

Pela segunda lei de Newton, sabemos que a “força (Eq. 6) ou o somatório das forças iguala a massa multiplicada pela aceleração” (Pinho, 2003). Vamos então escrever a equação da quantidade movimento de forma mais compacta, e tentar perceber como essa segunda lei de Newton é obtida.

$$\rho \left[\frac{\partial(\mathbf{u})}{\partial t} + \nabla \cdot (\mathbf{u}\mathbf{u}) \right] = \underbrace{-\nabla p}_{\text{força normal}} + \underbrace{\nabla \cdot \boldsymbol{\tau}}_{\text{força tangencial}} \quad (6)$$

massa × aceleração

A aceleração pode facilmente ser obtida através da dupla derivação do deslocamento de uma “partícula de fluido”. A força total está dividida numa força normal uniforme, a pressão, e em forças adicionais desviatórias, que materializam a tensão, que possui componentes tangencial e normal.

Estamos então em condições de definir fluidos Newtonianos e não-Newtonianos.

Se a relação entre o tensor das tensões $\boldsymbol{\tau}$ e o tensor de deformação \mathbf{D} for linear e a viscosidade μ for constante (independente da temperatura e de efeitos da pressão), o fluido é dito **Newtoniano**. Caso contrário o fluido é designado por **não-Newtoniano** (um exemplo de um fluido Newtoniano é a água).

Por exemplo no caso de um fluido Newtoniano, temos que (Eq. 7),

$$\boldsymbol{\tau} = 2\mu \mathbf{D} = \mu (\nabla \mathbf{u} + (\nabla \mathbf{u})^T) = \mu \begin{bmatrix} \left(\frac{\partial u}{\partial x} \right) & \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u}{\partial y} + \frac{\partial v}{\partial x} \right) & \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u}{\partial z} + \frac{\partial w}{\partial x} \right) \\ \frac{1}{2} \left(\frac{\partial v}{\partial x} + \frac{\partial u}{\partial y} \right) & \left(\frac{\partial v}{\partial y} \right) & \frac{1}{2} \left(\frac{\partial v}{\partial z} + \frac{\partial w}{\partial y} \right) \\ \frac{1}{2} \left(\frac{\partial w}{\partial x} + \frac{\partial u}{\partial z} \right) & \frac{1}{2} \left(\frac{\partial w}{\partial y} + \frac{\partial v}{\partial z} \right) & \left(\frac{\partial w}{\partial z} \right) \end{bmatrix} \quad (7)$$

onde

$$\nabla \mathbf{u} = \begin{bmatrix} \frac{\partial u}{\partial x} & \frac{\partial u}{\partial y} & \frac{\partial u}{\partial z} \\ \frac{\partial v}{\partial x} & \frac{\partial v}{\partial y} & \frac{\partial v}{\partial z} \\ \frac{\partial w}{\partial x} & \frac{\partial w}{\partial y} & \frac{\partial w}{\partial z} \end{bmatrix} \quad (\nabla \mathbf{u})^T = \begin{bmatrix} \frac{\partial u}{\partial x} & \frac{\partial v}{\partial x} & \frac{\partial w}{\partial x} \\ \frac{\partial u}{\partial y} & \frac{\partial v}{\partial y} & \frac{\partial w}{\partial y} \\ \frac{\partial u}{\partial z} & \frac{\partial v}{\partial z} & \frac{\partial w}{\partial z} \end{bmatrix}$$

CLASSIFICAÇÃO DE FLUÍDOS NÃO-NEWTONIANOS

Os fluidos não-Newtonianos, podem ser divididos em fluidos independentes do tempo (tixotrópicos - diminuição da viscosidade com o tempo de aplicação de uma deformação; fluidos reopéticos - aumento da viscosidade com o tempo de aplicação de uma deformação).

Os fluidos não-Newtonianos independentes do tempo podem ser catalogados como: pseudoplásticos (diminuição da viscosidade com o aumento da taxa de deformação), dilatantes (aumento da viscosidade com o aumento da taxa de deformação) e plásticos de Bingham (fluidos que só escoam acima de um determinado valor de tensão). A relação entre tensão e deformação é ilustrada na **Figura 5**.

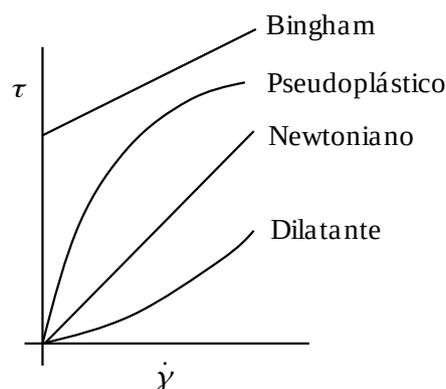


Figura 5 - Classificação de fluidos não - Newtonianos (tensão em função da taxa de deformação)

A maior parte dos fluidos apresentam um comportamento pseudoplástico, em que, para taxas de deformação baixas e para taxas de deformação muito elevadas, a tensão aumenta proporcionalmente à deformação. Isto significa que para estas taxas a viscosidade é constante (ou tende a ser constante no limite).

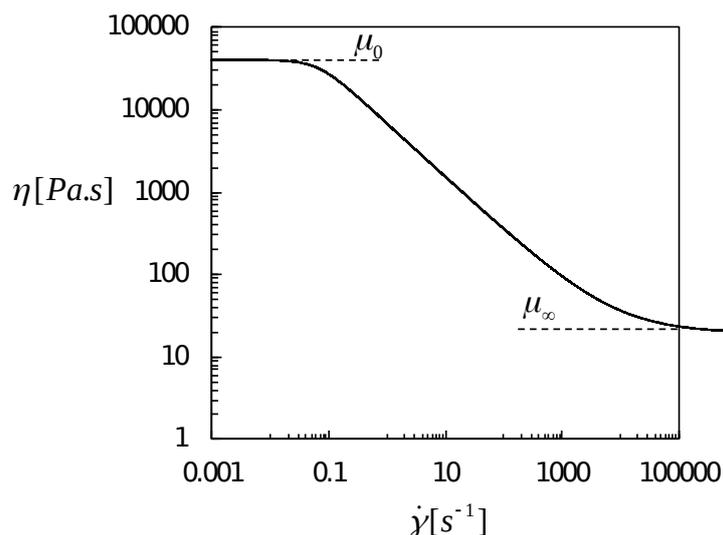


Figura 6 - Típica curva de viscosidade de um fluido pseudoplástico

Estes dois patamares de viscosidade tomam o nome de 1º e 2º patamares Newtonianos de viscosidade (**Figura 6**).

MODELOS INELÁSTICOS

Ao olharmos para a **Eq. 5**, verificamos que o modelo até agora descrito, apenas permite modelar fluidos Newtonianos, em que a viscosidade é constante. Por forma a completar este modelo, podemos por exemplo, construir uma relação empírica para a viscosidade em função da deformação. A **Eq. 5** diz-nos que a viscosidade deve ser um tensor de ordem zero (escalar), logo, para obtermos uma relação entre a viscosidade, μ , e \mathbf{D} temos que encontrar um escalar que represente a matriz. Para tal, vamos usar os invariantes associados à matriz em causa.

Como em escoamentos de corte puro, apenas o segundo invariante (**Eq. 7**) é diferente de zero, será este o invariante usado na construção de relações empíricas.

(8)

$$II_{\mathbf{D}} = \frac{1}{2} \left[(\text{tr} \mathbf{D})^2 - \text{tr} \mathbf{D}^2 \right]$$

Na literatura podemos encontrar diversos modelos, e, neste trabalho, apenas vamos descrever os mais relevantes.

O modelo "Power-Law" é dado por:

(9)

$$\mu(\dot{\gamma}) = k\dot{\gamma}^{n-1}$$

onde k e n são parâmetros de ajuste, e $\dot{\gamma} = \sqrt{-4II_D}$.

Este modelo é muito bom no ajuste para taxas de deformação elevadas, mas, não consegue prever nenhum dos patamares descritos anteriormente (ver **Figura 6**).

Para colmatar as deficiências do modelo “Power-Law” surgiram diferentes modelos, onde destacamos o modelo de Carreau,

(10)

$$\mu(\dot{\gamma}) = \mu_\infty + (\mu_0 - \mu_\infty) \left[1 - (\lambda\dot{\gamma})^2 \right]^{\frac{m-1}{2}}$$

onde λ e m são parâmetros de ajuste.

Estes e outros modelos podem ser encontrados, por exemplo, no livro de Barnes et al. (Barnes et al., 1989).

Embora os modelos inelásticos permitam aproximar resultados teóricos dos resultados experimentais para fluidos com comportamentos simples, para fluidos mais complexos tal não é possível. Surge então a necessidade de criar equações constitutivas mais elaboradas.

FLUIDOS VISCOELÁSTICOS

Para obtermos uma boa modelação do fluido em estudo, devemos sempre usar um modelo que represente bem o comportamento do material. Tal nem sempre é possível, pois, o modelo desenvolvido pode ser de difícil solução matemática, ou o modelo é empírico sem qualquer relação com a estrutura do material, não conseguindo prever determinados fenómenos importantes.

Para se perceber as diferenças entre fluidos Newtonianos e viscoelásticos, vamos supor que se aplica uma deformação instantânea, que permanece contante ao longo do tempo, tal como sugerido na **Figura 7**. Podemos então verificar que um fluido viscoso recupera instantaneamente, enquanto que os restantes materiais ora demoram algum tempo até

relaxarem totalmente (fluido viscoelástico), ou nunca chegam a recuperar totalmente (sólido viscoelástico).

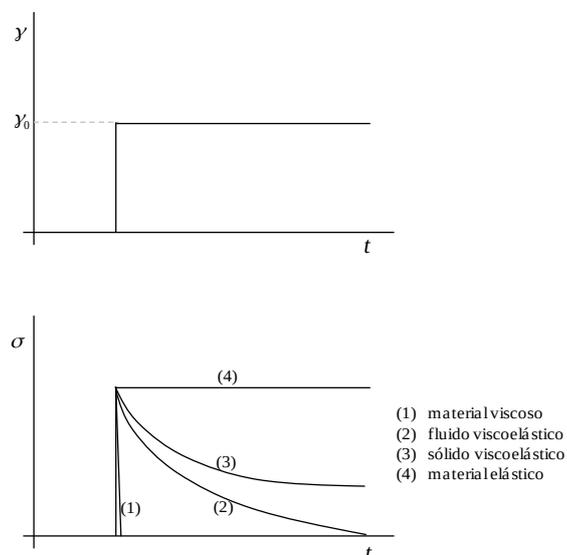


Figura 7 - Variação da tensão com a aplicação instantânea de uma deformação constante

Outro tipo de teste muito usual, é o teste de fluência, em que, em vez de impormos uma deformação constante, é imposta uma tensão constante durante um longo período de tempo (**Figura 8**).

Para um fluido viscoelástico verifica-se uma deformação elástica instantânea inicial, seguido por uma deformação que depende do tempo que a tensão é mantida constante (fluência do material). Quando a tensão é removida, ocorre o processo inverso. Neste caso obtém-se uma recuperação instantânea seguida de recuperação do material, para a sua posição inicial. De notar que a presença de viscosidade pode levar a uma deformação residual.

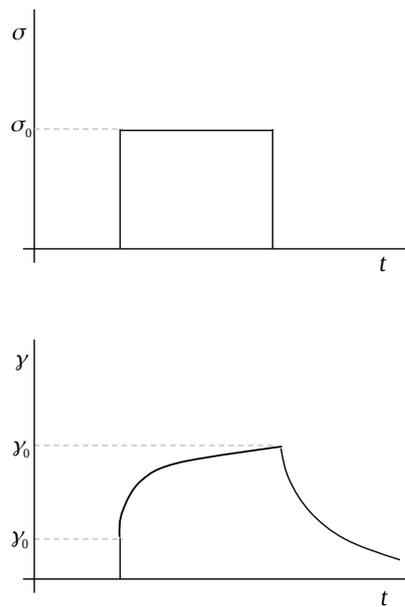


Figura 8 - Variação da deformação com a aplicação instantânea de uma tensão constante

Este tipo de teste permite fazer uma caracterização do comportamento do fluido viscoelástico.

O teste de relaxação de tensões não permite fazer uma boa caracterização para tempos muito pequenos nem para tempos longos, devido a limitações do equipamento de medição. O teste fluência permite colmatar o problema com os tempos longos.

Tendo este tipo de comportamento em mente, vamos de seguida apresentar um modelo simples, o modelo de Maxwell, que permite modelar os fenómenos descritos.

MODELOS VISCOELÁSTICOS

Modelo de Maxwell

Por forma a caracterizar a viscoelasticidade dos fluidos, é necessário termos uma ferramenta matemática que nos permita compactar toda esta informação.

$$\tau(t) = G(\cdot)\gamma(t) \quad (11)$$

Seguindo aquilo que as observações experimentais nos mostram, podemos dizer que ao aplicarmos uma deformação (γ) a um fluido,

obtemos uma determinada tensão (τ). O tipo de relação entre a deformação e a tensão pode ser variável, então, vamos assumir a existência de uma função $G(\cdot)$ que represente matematicamente esta relação (**Eq. 11**).

Tendo em mente o teste anterior (**Figura 7**), em que uma deformação constante é aplicada no fluido, iremos agora definir viscoelasticidade linear e viscoelasticidade não linear. O conceito é simples, quando a seguinte relação é observada,

$$G(t) = \frac{\tau(t)}{\gamma} \tag{12}$$

ou seja, independentemente da deformação aplicada, o $G(t)$ e o $\tau(t)$ são apenas função do tempo, temos viscoelasticidade linear. Quando a relação,

$$G(t, \gamma) = \frac{\tau(t, \gamma)}{\gamma} \tag{13}$$

é observada, então estamos na presença de viscoelasticidade não-linear (Macosko, 1994).

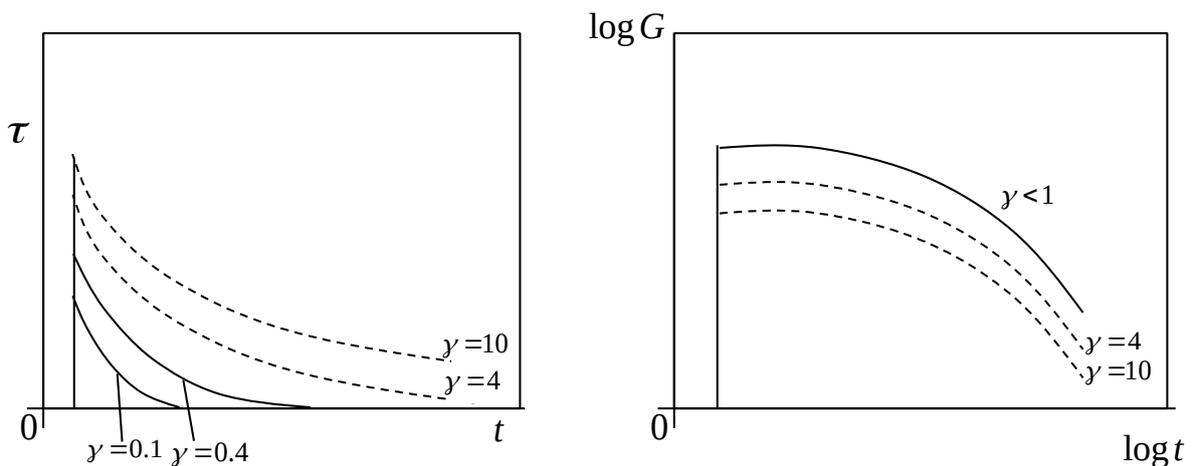


Figura 9 - Relaxação da tensão para diferentes deformações (adaptada de Macosko(1994))

De notar que na realidade só deformações pequenas serão representativas de uma situação de viscoelasticidade linear. Em termos práticos, podemos ver na **Figura 9** uma situação em que temos viscoelasticidade linear, para deformações pequenas. Por exemplo, para

$\gamma=0.1$ e $\gamma=0.4$, quando desenhamos o gráfico da variação de $G(t)$ ao longo do tempo numa escala logarítmica, reparamos que estas duas curvas se sobrepõem. Podemos então dizer que estamos numa situação de viscoelasticidade linear.

Olhando para a deformação como uma causa e a tensão obtida como o efeito associado a essa causa, podemos então dizer que no caso em que temos viscoelasticidade, existe um determinado “atraso temporal” entre o momento em que aplica a deformação e o instante em que a informação resulta numa tensão, então tem toda a lógica assumir que a $G(t-t')$ é uma função do tempo decorrido entre o momento em que se aplica a deformação e o instante de tempo atual ($t-t'$). Podemos dizer que se aplicarmos uma pequena deformação no tempo t' ($d\gamma(t')$) essa deformação terá um efeito, $d\tau(t)$, no instante de tempo atual:

$$d\tau(t) = G(t-t') d\gamma(t') \quad (14)$$

Assumindo que uma deformação maior pode ser construída com base em pequenas deformações, e assumindo ainda que essa deformação maior se encontra dentro do regime de linearidade, então, podemos somar pequenas deformações como forma de caracterizar uma deformação maior. Integrando ambos os membros da **Eq.14**, obtemos então uma relação integral entre tensão e deformação. Repare-se que do lado esquerdo da equação integramos os estados de tensão obtidos, enquanto do lado direito são somadas as contribuições da deformação:

$$\tau(t) = \int_0^{\tau} d\tau = \int_{-\infty}^t G(t-t') \frac{d\gamma(t')}{dt'} dt' \quad (15)$$

Temos então que dar uma forma à função $G(t-t')$, designada por **módulo de relaxação**. Olhando para a Fig. 2.4 (lado esquerdo),

verificamos que a função $G(t-t')$, que se pode escrever como $G = \tau / \gamma_0$, terá um comportamento em tudo semelhante ao da tensão, pois a deformação é constante.

Este tipo de decaimento exponencial pode ser modelado através da função:

$$G(t) = G_0 e^{-t/\lambda} \quad (16)$$

Então, substituindo a **Eq. 16** na **Eq. 15** obtemos:

$$\tau(t) = \int_{-\infty}^t G_0 e^{-(t-t')/\lambda} \dot{\gamma}(t') dt' \quad (17)$$

Lema 1: Assumindo que $G(t) = G_0 e^{-t/\lambda}$ então os seguintes modelos são equivalentes:

$$\tau + \lambda \frac{d\tau}{dt} = \eta \dot{\gamma}$$

$$\tau(t) = \int_{-\infty}^t G_0 e^{-(t-t')/\lambda} \dot{\gamma}(t') dt'$$

Pelo Lema 1, podemos então dizer que a forma diferencial do **modelo de Maxwell** é dada por:

$$\tau + \lambda \frac{d\tau}{dt} = \eta \dot{\gamma} \quad (18)$$

sendo λ designado por tempo de relaxação e $\eta = \lambda G_0$ por viscosidade do polímero.

Repare-se que, o modelo de Maxwell desenvolvido podia ter sido obtido através do uso de molas e amortecedores:

- (1) Vamos considerar que o fluidos viscoelástico em questão pode ser descrito através de uma mola e um amortecedor, ligados em série, tal como sugere a **Figura 3**. A mola representa o comportamento elástico,

$$\tau = \eta \frac{d\gamma_f(t)}{dt} \quad (19)$$

e o amortecedor o comportamento viscoso,

(20)

$$\tau = G\gamma_e(t)$$

(2) A deformação total é obtida através da soma das deformações obtidas na mola e no amortecedor ($\gamma = \gamma_f + \gamma_e$). Derivando a **Eq. 4**

em ordem a t obtemos:

$$\frac{d\tau}{dt} = G \frac{d\gamma_e(t)}{dt}$$

(21)

Resolvendo as **Eq. 3** e **Eq. 3.5** em ordem a $\frac{d\gamma_f(t)}{dt}$ e $\frac{d\gamma_e(t)}{dt}$ resulta em:

$$\frac{d\gamma_f(t)}{dt} = \frac{\tau}{\eta}$$

(22)

$$\frac{d\gamma_e(t)}{dt} = \frac{1}{G} \frac{d\tau}{dt}$$

(23)

A deformação total é dada por:

$$\begin{aligned} \frac{d\gamma_f(t)}{dt} + \frac{d\gamma_e(t)}{dt} &= \frac{d\gamma(t)}{dt} \\ &= \frac{\tau}{\eta} + \frac{1}{G} \frac{d\tau}{dt} \end{aligned}$$

(24)

(3) Obtemos então o mesmo modelo de Maxwell que tinha sido deduzido anteriormente usando o princípio de Boltzmann,

(25)

$$\begin{aligned} \frac{d\gamma(t)}{dt} &= \frac{\tau}{\eta} + \frac{1}{G} \frac{d\tau}{dt} \\ \Leftrightarrow \tau + \lambda \frac{d\tau}{dt} &= \eta \dot{\gamma} \end{aligned}$$

$\lambda = \frac{\eta}{G}$

Modelo de Maxwell convectivo superior

Olhando para as **Eq. 5-7**, verificamos que a forma do tensor das tensões (**Eq. 18**) já não segue uma lei do tipo “fluido Newtoniano”. Verificamos

ainda que, a **Eq. 18** deve ser generalizada para 3D, para permitir modelar escoamentos realistas.

Ora, uma generalização desta equação não é tão simples como parece, pois, este tipo de equações constitutivas devem obedecer certos princípios, como por exemplo, a equação ser independente do referencial usado. Mais detalhes sobre este assunto podem ser encontrados em (Bird et al., 1987).

O modelo de Maxwell convectivo superior é então dado por (Bird et al., 1987):

$$\boldsymbol{\tau} + \lambda \overset{\nabla}{\boldsymbol{\tau}} = 2\eta \mathbf{D} \quad (26)$$

onde $\overset{\nabla}{\boldsymbol{\tau}}$ é a derivada convectiva superior dada por :

$$\overset{\nabla}{\boldsymbol{\tau}} = \frac{\partial \boldsymbol{\tau}}{\partial t} + \mathbf{u} \cdot \nabla \boldsymbol{\tau} - [(\nabla \mathbf{u})^T \cdot \boldsymbol{\tau}] - [\boldsymbol{\tau} \cdot \nabla \mathbf{u}] \quad (27)$$

Repare-se que a derivada clássica $d\boldsymbol{\tau}/dt$ foi substituída por $\overset{\nabla}{\boldsymbol{\tau}}$, permitindo assim a obtenção de uma equação invariante. Com este modelo já é possível prever alguns fenômenos não lineares como por exemplo a primeira diferença de tensões normais, mas, a segunda diferença de tensões normais prevista ainda é nula.

Modelo PTT

Ao longo dos anos outros modelos foram propostos na literatura como por exemplo o modelo de PTT simplificado:

$$f(\text{tr}[\boldsymbol{\tau}]) \boldsymbol{\tau} + \lambda \left(\frac{\partial \boldsymbol{\tau}}{\partial t} + \mathbf{u} \cdot \nabla \boldsymbol{\tau} - [(\nabla \mathbf{u})^T \cdot \boldsymbol{\tau} + \boldsymbol{\tau} \cdot \nabla \mathbf{u}] \right) = \eta (\nabla \mathbf{u} + (\nabla \mathbf{u})^T) \quad (28)$$

onde $f(\text{tr}[\boldsymbol{\tau}])$ é uma função que depende do traço do tensor $\boldsymbol{\tau}$, \mathbf{D} é o tensor

taxa de deformação, λ é o tempo de relaxação e η a viscosidade do polímero.

Na literatura podem ser encontradas duas funções (variantes):

$$f(\text{tr}[\boldsymbol{\tau}]) = 1 + \frac{\varepsilon \lambda}{\eta} \text{tr}[\boldsymbol{\tau}] \quad (29)$$

que é aceitável para valores baixos do número de Reynolds, onde se verifica uma pequena deformação molecular. A segunda função é dada por:

$$f(\text{tr}[\boldsymbol{\tau}]) = \exp\left(\frac{\varepsilon\lambda}{\eta} \text{tr}[\boldsymbol{\tau}]\right) \quad (30)$$

E o parâmetro ε está relacionado com o comportamento elongacional que o modelo prevê.

Existem mais modelos, quer na forma diferencial quer na forma integral que permitem modelar o comportamento de fluidos viscoelásticos. Uma descrição detalhada desses modelos não faz parte do âmbito desta tese, e por isso, esses modelos não serão aqui descritos. Porém, é importante dizer que todos os modelos apresentam vantagens e desvantagens, e que, o tipo de modelo a usar depende do problema em questão, e da informação que se pretende extrair da modelação.

Multimodo

Iremos ver mais à frente que, por vezes, a modelação com este tipo de modelos não permite um bom ajuste dos modelos aos resultados experimentais. Na realidade um fluido não tem apenas um tempo de relaxação, mas sim um conjunto infinito de tempos de relaxação provenientes da sua distribuição de massas moleculares.

Então, uma forma de melhorar o ajuste do modelo à realidade, é usar não 1 tempo de relaxação, mas sim n . Tendo em conta o caso do modelo de Maxwell:

$$G(t) = \sum_{i=1}^n G_i e^{-t/\lambda_i} \quad (31)$$

Desta forma temos que a tensão é dada por

$$\tau(t) = \int_{-\infty}^t \sum_{i=1}^n G_i e^{-(t-t')/\lambda_i} \dot{\gamma}(t') dt' \quad (32)$$

com:

$$\tau = \tau_1 + \tau_2 + \dots + \tau_n \quad \tau_i + \lambda \frac{d\tau_i}{dt} = \eta \dot{\gamma} \quad (33)$$

REOLOGIA E REOMETRIA

Por definição, Reologia (Reo="fluxo"; logia="estudo da"), é a ciência que estuda a deformação e escoamento da matéria.

Ora, no nosso caso estamos interessados no estudo do escoamento e deformação de fluidos, e, para procedermos a tal estudo temos primeiro de arranjar uma forma de atribuir e medir propriedades nos diferentes fluidos, usando uma combinação de máquinas (trabalho experimental) com equações teóricas. Essas equações permitem modelar e observar coisas que são impossíveis ou difíceis de se observar experimentalmente.

Por exemplo, é fácil distinguir dois fluidos em que um é muito viscoso (mel), e outro é pouco viscoso (água), mas, o pretendido é obter um determinado valor preciso que me permita catalogar essa propriedade (viscosidade), assim como outras propriedades características dos fluidos (elasticidade, tempos de relaxação, etc).

A **reometria de corte** é uma ferramenta muito útil para obter tais resultados. Os reómetros de corte são equipamentos que permitem medir determinadas funções materiais, tais como viscosidade de corte, a primeira e segunda diferenças de tensões normais, os módulos de conservação e de perdas, etc.

A ideia é simples, basicamente apenas temos de submeter o fluído a um escoamento de corte, semelhante ao descrito na **Figura. 10**, onde temos duas placas paralelas, em que a placa superior se move a uma velocidade constante.

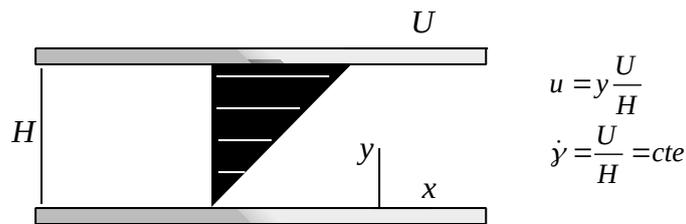


Figura 10 - Escoamento de corte

Neste caso obtemos um perfil de velocidades linear e uma taxa de deformação constante. Com este tipo de teste podemos obter a viscosidade de corte, e a primeira diferença de tensões normais, mas, a dificuldade em fazer este teste experimentalmente é elevada, pois a deformação aplicável é muito limitada.

Existem, no entanto, outros reômetros de placas paralelas que permitem uma boa e mais fácil caracterização dos materiais. Por exemplo reômetros rotativos onde temos o escoamento da amostra entre dois cilindros concêntricos, entre pratos paralelos, entre um cone e um prato (Castro et al., 2013).

A **reometria de corte oscilatória** também é muito útil na caracterização de fluídos. Por exemplo, podemos colocar uma amostra de fluído entre dois pratos paralelos, onde um dos discos está fixo e o outro pode-se mover livremente (**Figura 11**).

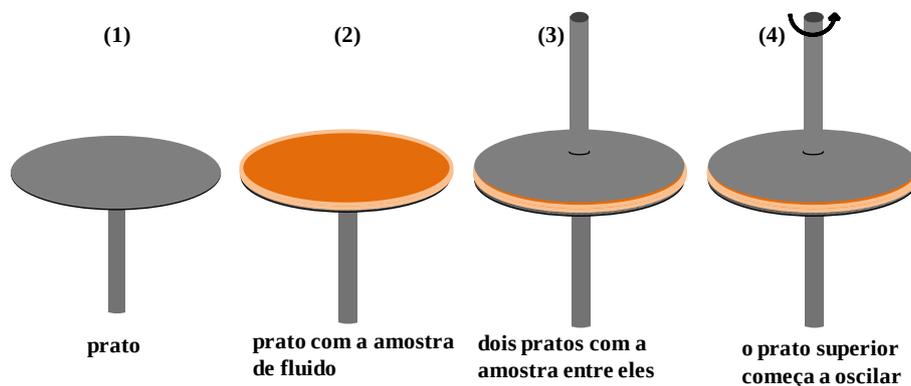


Figura 11 - Modo de funcionamento do reômetro de pratos paralelos

É possível impor tanto tensões como deformações no prato móvel, levando por exemplo à obtenção de um escoamento de corte oscilatório (assumindo que distância entre pratos é suficientemente pequena quando comparada com o raio dos pratos). Essas deformações e tensões devem

ser pequenas por forma a garantir que não se destrói a estrutura interna do fluido, e, que não se sai do regime linear.

Assumindo que se impõe um simples movimento harmónico dado por,

$$\gamma(t) = \gamma_0 \sin[\omega t] \quad (34)$$

onde γ é a deformação, γ_0 é a amplitude e ω é a frequência (número de ocorrências em um determinado intervalo de tempo).

De notar que a taxa de corte é dada por

$$\dot{\gamma}(t) = \gamma_0 \omega \cos[\omega t], \quad (35)$$

estando desfasada $\pi/2$ de $\gamma(t)$.

Substituindo $\gamma(t) = \gamma_0 \sin[\omega t]$ no modelo integral de Maxwell, obtemos o seguinte:

$$\tau(t) = \int_{-\infty}^t G_0 e^{-(t-t')/\lambda} \gamma_0 \omega \cos[\omega t'] dt' \quad \text{ou} \quad \tau(t) = \int_{-\infty}^t \frac{\eta}{\lambda} e^{-(t-t')/\lambda} \gamma_0 \omega \cos[\omega t'] dt' \quad (36)$$

cuja solução é dada por (Bird et al., 1987):

$$\tau(t) = \gamma_0 \eta \omega \frac{\cos[\omega t] + \lambda \omega \sin[\omega t]}{1 + (\lambda \omega)^2} = \frac{\eta}{1 + (\lambda \omega)^2} \dot{\gamma}(t) + G_0 \frac{(\lambda \omega)^2}{1 + (\lambda \omega)^2} \gamma(t) \quad (37)$$

Repare-se então que temos como solução a soma de duas fases. Uma fase proveniente de $\dot{\gamma}(t)$ e outra fase de $\gamma(t)$. Então, podemos dizer que a

resposta da tensão a uma deformação $\gamma(t) = \gamma_0 \sin[\omega t]$, poderá estar em fase ou desfasada da deformação.

No caso limite em que $\lambda \omega \rightarrow \infty$ (velocidade de rotação elevada) o fluido tem um comportamento elástico que está em fase com a deformação (toda a energia é armazenada no material):

$$\tau(t) = G_0 \gamma(t) \quad (38)$$

e, quando $\lambda \omega \rightarrow 0$ (velocidade de rotação muito baixa) o fluido apenas tem um comportamento viscoso que está desfasado da deformação (com um desfasamento de $\pi/2$):

$$\tau(t) = \eta \dot{\gamma}(t) \quad (39)$$

A intersecção entre estes dois tipos de comportamento é obtida quando a escala de tempo característica da deformação (ω^{-1}) é semelhante à escala de tempo característica da relaxação (λ).

Por convenção define-se o módulo complexo por:

$$G^* = G' + iG'' \quad (40)$$

$$= G_0 \frac{(\lambda\omega)^2}{1+(\lambda\omega)^2} + i \frac{\eta\omega}{1+(\lambda\omega)^2}$$

onde G' é designado por módulo de armazenamento e G'' por módulo de perdas ou dissipação.

Os reómetros convencionais normalmente dão a informação acerca do G' e do G'' em função do ω (teste conhecido como varrimento em frequência). O tempo de relaxação para o modelo de Maxwell pode então ser obtido por intersecção das curvas obtidas para G' e G'' , sendo dado

$$\lambda = \omega_{intersec.}^{-1}$$

por

De notar que, para amplitudes de deformação muito pequenas, mesmo os materiais viscoelásticos não-lineares seguem a equação de Maxwell.

Para caracterizar um fluido, devemos “testar” o seu comportamento em diferentes deformações, para que consigamos ter um espectro alargado do seu comportamento. Isto porque dependendo do escoamento a que o fluido vai estar sujeito, diferentes deformações serão encontradas. Por exemplo, podemos usar **reometria extensional**, onde se analisam as propriedades extensionais do fluido.

Para mais sobre este assunto o leitor interessado deverá consultar (Bird et al., 1987).

INTRODUÇÃO AO CÁLCULO FRACIONÁRIO

DERIVADA FRACIONÁRIA

Para podermos introduzir o conceito de modelos fracionários, teremos de antemão que explicar alguma da teoria que suporta esses modelos.

Do cálculo elementar, sabemos que a primeira derivada de uma determinada função de x , $f(x)$ é representada por (Marsden and Weinstein, 1985):

$$\frac{d}{dx} f(x) \tag{41}$$

Claro que existem outras notações (Santana, 2010), mas, para os nossos propósitos, esta notação é suficiente.

Embora a dúvida seja pertinente, a maior parte das pessoas nunca se questionou o porquê de falarmos em derivadas de ordem 1, 2, 3, ... e não falarmos em derivadas de ordem 0.3, 1.2, etc. Isto acontece, pois, a física e a matemática, estão de mãos dadas no que toca a derivadas de ordem inteira, ou seja, a interpretação física destas derivadas em diferentes contextos é simples e eficaz. Logo, a necessidade de derivadas de ordem não inteira passa para o segundo plano.

Porém, tal como foi visto na introdução, o uso de derivadas fracionárias começa a ter cada vez mais aplicação.

Vamos então ver como fazer essa generalização. Primeiro, vamos relembrar o teorema fundamental do cálculo integral (Marsden and Weinstein, 1985).

Teorema 1 (Teorema fundamental do cálculo integral):

Seja $f : [a, b] \rightarrow \mathbb{R}$ uma função contínua, e seja

$F : [a, b] \rightarrow \mathbb{R}$ definida por

$$F(x) := \int_a^x f(t) dt$$

Então, F é diferenciável e:

$$\frac{d}{dx} F = f$$

Este teorema revela que os operadores derivada e integral estão intimamente relacionados. O próximo lema vai permitir obter uma fórmula para a aplicação do operador integral n vezes a uma função integrável (Freed et al., 2002).

Lema 1: Seja f uma função integrável no sentido de Riemann no intervalo $[a, b]$. Então, para $x \in [a, b]$ e $n \in \mathbb{N}$, nós temos

$$\int_a^x \int_a^x \dots \int_a^x f(x) dx dx \dots dx = J_a^n f(x) = \frac{1}{(n-1)!} \int_a^x (x-t)^{n-1} f(t) dt$$

n vezes

Este lema vai ser muito útil, pois, vai permitir aplicar o operador $J_a^n f(x)$,

para valores de n que não sejam números naturais. O único problema é que na fórmula aparece um fatorial que não permite essa generalização imediata. A solução passa então pelo uso da função de Euler (Freed et al., 2002).

Definição 1: A função $\Gamma: (0, \infty) \rightarrow \mathbb{R}$, definida por

$$\Gamma(x) := \int_0^\infty t^{x-1} e^{-t} dt,$$

tem o nome de função de Gamma de Euler.

Esta função generaliza o fatorial para valores de n não inteiros, tal como se pode ver no teorema seguinte:

Teorema 2: Para $n \in \mathbb{N}$ temos que $(n-1)! = \Gamma(n)$

Estamos então em condições de definir o integral generalizado:

Definição 2: Seja $n \in \mathbb{R}_+$. O integral fraccionário de **Riemann - Liouville** de ordem n é definido por:

$$J_a^n f(x) = \frac{1}{\Gamma(n)} \int_a^x (x-t)^{n-1} f(t) dt$$

para $x \in [a, b]$ e J_a^n definido no espaço $L_1[a, b]$.

O passo seguinte será então obter uma fórmula para a derivada generalizada.

Definição 3: Seja $n \in \mathbb{R}_+$ e $m = \lceil n \rceil$. O operado D_a^n definido por:

$$D_a^n f = \frac{d}{dx} \frac{d}{dx} \dots \frac{d}{dx} f(x) dx dx \dots dx := D^m J_a^{m-n}$$

n vezes

é chamado de derivada fraccionária de Riemann-Liouville de ordem n . Verificámos então que a derivada é obtida às custas do integral.

Uma outra forma de escrever a derivada é dada por:

Definição 4: Seja $\alpha \in \mathbb{R}_+$ e $m = \lceil \alpha \rceil$. O operado D_a^α definido por:

$$D_a^\alpha f = \frac{1}{\Gamma(n - \alpha)} \frac{d^m}{dt^m} \int_a^x (x - t)^{-\alpha + m - 1} f(t) dt$$

é chamado de derivada fraccionária de Riemann-Liouville de ordem $m - 1 < \alpha < m$.

Esta fórmula para a derivada fracionária não é única, e, diferentes definições (Freed et al., 2002) foram propostas ao longo do tempo (Diethelm et al., 2005). O que se pede é que, no caso em que n é inteiro, os resultados obtidos por estas fórmulas generalizadas sejam coincidentes com os resultados obtidos para o caso clássico.

Embora esta fórmula para a derivada seja uma das mais usadas na literatura, existem outras definições mais atrativas, que permitem uma melhor modelação matemática de processos físicos. Por exemplo, usando a definição de Riemann-Liouville temos dificuldade em impor condições fronteira, pois, podemos ter que especificar derivadas de ordem não inteira na fronteira. Como as condições fronteira são dadas através de verificações ou imposições físicas, por vezes torna-se difícil saber qual a melhor condição fronteira a ser imposta, e, qual o seu significado.

Como exemplo vejamos que a transformada de Laplace da derivada $D_0^\alpha f$ é dada por (Freed et al., 2002):

(42)

$$L\{D_0^\alpha f(t)\} = s^n F(s) - \sum_{k=0}^{n-1} s^k [D_0^{\alpha-k-1} f(t)]_{t=0}$$

O que significa que temos de saber o valor de derivada fracionária no ponto zero.

Uma definição de derivada que “resolve” este problema é a fórmula proposta por Caputo. No caso de Caputo, o que se faz é trocar a ordem dos operadores. Ou seja, enquanto que na definição 3 (Riemann-Liouville), é aplicado o operador derivada ao operador integral, no caso de Caputo, aplicámos o operador integral ao operador derivada (definição 5) (Freed et al., 2002).

Definição 5: Seja $n > 0$ e $m = \lceil n \rceil$. Definimos o operador \hat{D}_a^n :

$$\hat{D}_a^n f := J_a^{m-n} D^m f$$

sempre que $D^m f \in L_1[a, b]$.

Nós podemos ainda escrever o operador de Caputo da seguinte forma:

Teorema 3: Seja $n > 0$ e $m = \lceil n \rceil$. Vamos assumir que $f \in A^m[a, b]$. Então:

$$\hat{D}_a^n f := D_a^n [f - T_{m-1}[f, a]]$$

excepto num possível conjunto de medida nula.

$T_{m-1}[f, a]$ é o polinómio de Taylor de grau $m - 1$ para a função f , centrada em a :

$$T_{m-1}[f, a](x) = \sum_{k=0}^{m-1} \frac{f^{(k)}(a)}{k!} (x - a)^k$$

Tendo em conto o Teorema 3, surge então o operador de Caputo num novo formato:

Definição 6: Seja $n > 0$ e, vamos assumir que $D_a^n [f - T_{m-1}[f, a]]$ existe, com $m = \lceil n \rceil$.

Então, definimos o operador D_{*a}^n :

$$D_{*a}^n f := D_a^n [f - T_{m-1}[f, a]]$$

$D_{*a}^n f$ tem o nome de **operador diferencial de Caputo** de ordem n .

Esta definição pode ainda ser escrita da seguinte forma (Freed et al., 2002):

Definição 7: Seja $\alpha \in \mathbb{R}_+$ e $m = \lceil \alpha \rceil$. O operador D_a^α definido por:

$$D_{*a}^\alpha f = \frac{1}{\Gamma(m - \alpha)} \int_a^x (x - t)^{-\alpha + m - 1} \frac{d^m f(t)}{dt^m} dt$$

é chamado de derivada fraccionária de Caputo de ordem $m - 1 < \alpha < m$.

Tal como foi explicado anteriormente, neste caso, a transformada de Laplace da derivada $D_{*0}^\alpha f$ é dada por (Freed et al., 2002):

$$L\{D_{*0}^\alpha f(t)\} = s^n F(s) - \sum_{k=0}^{n-1} s^k [f^{(k)}(0)] \quad (43)$$

Isto significa que temos de saber o valor de derivadas clássica no ponto zero. Essas derivadas têm interpretação física. Por exemplo, se f representa uma velocidade, então f' representa a aceleração.

Desta forma, a derivada fracionária de Caputo torna-se mais atrativa, sendo muito usada na modelação de problemas físicos.

MODELOS VISCOELÁSTICOS FRACIONÁRIOS

Neste capítulo ir-se-á apresentar os diferentes modelos viscoelásticos fracionários, as suas equações constitutivas e funções materiais, tal como $G(t)$, $J(t)$ e de ângulo de fase.

DO MODELO LINEAR DE HOOKE E DE NEWTON AO MODELO DE SPRINGPOT

Os primeiros modelos lineares a serem desenvolvidos foram o modelo de Hooke (que se aplica a sólidos e é formulado para casos de estiramento longitudinal) e o modelo de Newton que se aplica a fluidos puramente viscosos.

O modelo linear de Hooke equivale ao modelo do sólido ideal. Representa-se mecanicamente por uma mola (**Figura 12**), constituída por um parâmetro G (Mainardi, 2010). A mola representa um corpo perfeitamente elástico e $G(t)$ e $J(t)$ são constantes (Mainardi, 2010).

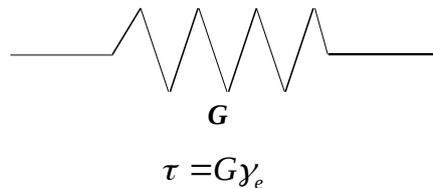


Figura 12 - Elemento mecânico de Hooke.

O modelo linear de Newton (elemento mecânico representado na **Figura 13**) tem um elemento viscoso/dissipativo com apenas um parâmetro, η . É útil na modelação do comportamento de líquidos perfeitos (Mainardi, 2010), contudo a função material para relaxação é nula e a função fluência é linear (Mainardi, 2010).

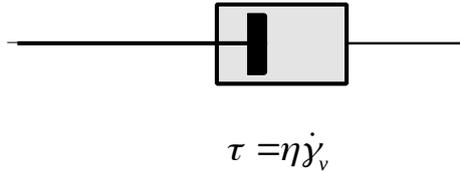


Figura 13 - Elemento mecânico de Newton.

O modelo que apresenta respostas interpoladas com comportamentos intermédios entre o de Hooke e o de Newton (ver elemento mecânico da **(Figura 14)**), com casos limites possíveis de englobar os comportamentos de Hooke e de Newton é o modelo de Scottblair (Jaishankar and McKinley, 2012).

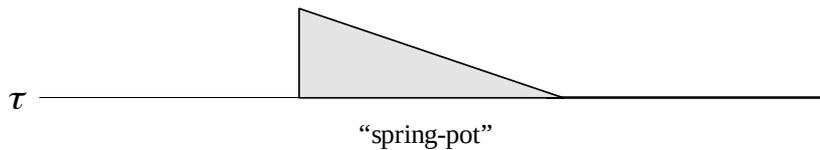


Figura 14 - Elemento mecânico de Springpot.

Tem um parâmetro $\Phi_1 > 0$, que corresponde a uma quasi-propriedade e uma ordem fracionária α ($0 < \alpha < 1$). Com $\alpha=0$ obtemos o modelo de Hooke e para $\alpha=1$ o modelo de Newton (Jaishankar and McKinley, 2012). A equação constitutiva **(44)** e $G(t)$, $J(t)$ e PA para o modelo de Scott Blair encontram-se representados nas equações **(44) - (47)**.

$$\tau(t) = \Phi_1 \frac{d^\alpha \gamma(t)}{dt^\alpha} \quad (44)$$

$$G(t) = \Phi_1 \frac{t^{-\alpha}}{\Gamma(1-\alpha)} \quad (45)$$

$$J(t) = \frac{t^\alpha}{\Phi_1 \Gamma(1+\alpha)} \quad (46)$$

$$PA = \text{Tan} \left(\frac{(\alpha * \pi)}{2} \right) \quad (47)$$

DO MODELO DE MAXWELL CLÁSSICO AO MODELO DE MAXWELL FRACIONÁRIO

Para se estabelecer uma ligação entre o modelo de Maxwell e o modelo de Maxwell generalizado ou modelo de Maxwell fracionário (MMF), vamos

relembrar que na dedução do modelo de Maxwell foi assumido que o módulo de relaxação do material apresentava um decaimento exponencial dado por (Macosko, 1994):

$$G(t) = G_0 e^{-t/\lambda}$$

resultando no modelo integral (Bird et al., 1987)

$$\tau(t) = - \int_{-\infty}^t G_0 e^{-(t-t')/\lambda} \dot{\gamma}(t') dt'$$

O que acontece é que nem todos os materiais mostram este tipo de comportamento, sendo comum, por exemplo, o decaimento algébrico **(48)** dado por (Jaishankar and McKinley, 2012):

$$G(t) = \frac{A}{\Gamma(1-\alpha)} t^{-\alpha} \tag{48}$$

onde o A representa uma constante genérica. Ficamos então com o seguinte modelo viscoelástico integral **(49)**

$$\begin{aligned} \tau(t) &= \int_{-\infty}^t \frac{A}{\Gamma(1-\alpha)} (t-t')^{-\alpha} \dot{\gamma}(t') dt' \\ &= \frac{A}{\Gamma(1-\alpha)} \int_{-\infty}^t (t-t')^{-\alpha} \dot{\gamma}(t') dt' \end{aligned} \tag{49}$$

Relembrando a definição de derivada de Caputo (definição 7), e assumindo que se pretende modelar o fenómeno a partir de $t = a$ podemos reescrever a equação anterior, obtendo assim a seguinte fórmula fracionária para a tensão **(50)**:

$$\begin{aligned} \tau(t) &= AD_{*a}^{\alpha} \gamma(t) \\ &= A \frac{d^{\alpha} \gamma(t)}{dt^{\alpha}} \end{aligned} \tag{50}$$

Onde foi introduzida a nova notação de $\frac{d^\alpha \gamma(t)}{dt^\alpha}$ para a derivada de Caputo, para que se possa estabelecer uma relação entre a ordem da derivada, α , e os comportamentos elástico e sólido. Este modelo foi introduzido anteriormente e o comportamento é novamente descrito na **Figura 18**.

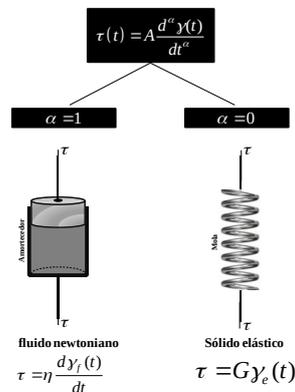


Figura 18 - Springpot, uma variação contínua entre o comportamento elástico e viscoso.

Aquando do estudo do modelo de Maxwell clássico, verificámos que este poderia ser obtido através da combinação de uma mola e um pistão. No caso dos modelos fracionários, vamos proceder à combinação de dois springpot, tal como sugere a **Figura 19**. Repare-se que foi dada uma forma triangular ao springpot, que resulta numa combinação infinita, em escada, de molas e amortecedores. Esta interpretação pode ser encontrada na literatura nos trabalhos de Friedrich e seus colegas (Friedrich et al., 1999).

Tal como aconteceu com o modelo de Maxwell clássico, vamos assumir que a deformação total é obtida através da soma das deformações obtidas pela presença de cada um dos springpot, resultando no modelo de Maxwell Fracionário **(51)** (Jaishankar and McKinley, 2012),

$$\tau + \frac{\Phi_1}{\Phi_2} \frac{d^{\alpha-\beta} \tau}{d^{\alpha-\beta} t} = \Phi_1 \frac{d^\alpha \gamma(t)}{dt^\alpha} \quad (51)$$

Para a dedução da equação anterior foi assumido que $\alpha > \beta$ (sem perda de generalidade).

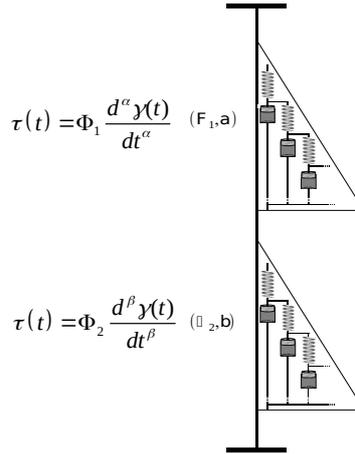


Figura 19 - Modelo Fracionário de Maxwell (FMM).

Desta maneira, o modelo de Maxwell fracionário (**Figura 19**) apresenta-se com quatro parâmetros, α e β (ordens fracionárias), Φ_1 e Φ_2 (Quasi-propriedades materiais) e no caso de $\alpha=1$ e $\beta=0$, obtém-se o modelo de Maxwell clássico, para $\beta=0$ e para $0 < \alpha \leq 1$, obtém-se o modelo fracionário de Maxwell para fluidos (Jaishankar et al., 2012).

As equações **(52)** - **(56)** mostram a equação constitutiva, módulo de relaxação, módulo de fluência, módulo de armazenamento e módulo de perda.

$$\tau(t) + \frac{\Phi_1}{\Phi_2} \frac{d^{\alpha-\beta} \tau(t)}{dt^{\alpha-\beta}} = \Phi_1 \frac{d^\alpha \gamma(t)}{dt^\alpha} \quad (52)$$

$$G(t) = \Phi_2 t^{-\beta} E_{\alpha-\beta, 1-\beta} \left(-\frac{\Phi_2}{\Phi_1} t^{\alpha-\beta} \right) \quad (53)$$

$$J(t) = \frac{1}{\Phi_1} \frac{t^\alpha}{\Gamma(1+\alpha)} + \frac{1}{\Phi_2} \frac{t^\beta}{\Gamma(1+\beta)} \quad (54)$$

$$G'(\omega) = \frac{(\Phi_2 w^\beta)^2 \Phi_1 w^\alpha \cos\left(\frac{\pi}{2} \alpha\right) + (\Phi_1 w^\alpha)^2 \Phi_2 w^\beta \cos\left(\frac{\pi}{2} \beta\right)}{(\Phi_1 w^\alpha)^2 + (\Phi_2 w^\beta)^2 + 2\Phi_1 w^\alpha \Phi_2 w^\beta \cos\left(\frac{\pi}{2} (\alpha - \beta)\right)} \quad (55)$$

$$G''(\omega) = \frac{(\Phi_2 w^\beta)^2 \Phi_1 w^\alpha \sin\left(\frac{\pi}{2} \alpha\right) + (\Phi_1 w^\alpha)^2 \Phi_2 w^\beta \sin\left(\frac{\pi}{2} \beta\right)}{(\Phi_1 w^\alpha)^2 + (\Phi_2 w^\beta)^2 + 2\Phi_1 w^\alpha \Phi_2 w^\beta \cos\left(\frac{\pi}{2} (\alpha - \beta)\right)} \quad (56)$$

DO MODELO DE GEMANT AO MODELO DE SFVOF

Gemant foi o primeiro a propôr um modelo viscoelástico fracionário, extendendo a noção de fluido de Maxwell, substituindo para isso a primeira ordem da derivada da tensão por uma semi-derivada, e, para isso, propôs **(57)** (Gemant, 1936), e actualmente SFVOF (**Ver Figura 22**), ou modelo de Gemant fracionário tem a forma **(58)** (Freed et al., 2002).



Figura 20 - Elemento mecânico do modelo SFVOF

$$\left[1 + \sqrt{\frac{\eta}{\mu}} D_*^{1/2}\right] \sigma(t) = \eta D \varepsilon(t) \quad (57)$$

$$\left[1 + \tau^\alpha D_*^\alpha\right] \sigma(t) = \eta \tau^{\alpha-1} D_*^\alpha \varepsilon(t), \sigma_{0^+} = \frac{\eta}{\tau} \varepsilon_{0^+} \quad (58)$$

De acordo com Freed para o modelo ser válido a margem de parâmetros a obedecer é $\eta > 0$, $0 < \alpha \leq 1$ e $\tau > 0$. Realizando uma transformada de Laplace e resolvendo dois integrais de convolução **(57)** - **(58)**, obtêm-se **(59)** - **(60)**, e as funções materiais $G(t)$ e $J(t)$ de SFVOF (modelo de Gemant fracionário).

$$\sigma(t) = \int_0^t G(t-t') d\varepsilon(t') = \varepsilon_{0^+} G(t) + \int_{0^+}^t G(t-t') D\varepsilon(t') dt' \quad (59)$$

$$\varepsilon(t) = \int_0^t J(t-t') d\sigma(t') = \sigma_{0^+} J(t) + \int_{0^+}^t J(t-t') D\sigma(t') dt' \quad (60)$$

$$G(t) = \frac{\eta}{\tau} E_\alpha \left(- \left(\frac{t}{\tau} \right)^\alpha \right) \quad (61)$$

$$J(t) = \frac{\tau}{\eta} \left(1 + \frac{\left(\frac{t}{\tau} \right)^\alpha}{\Gamma(1+\alpha)} \right) \quad (62)$$

O modulo complex dinâmico de SFVOF é dado por **(61)**,

$$G^*(\omega) = \frac{\eta}{\tau} \frac{(i\omega\tau)^\alpha}{1 + (i\omega\tau)^\alpha} \quad (63)$$

Cuja parte real e imaginária são **(62)** - **(63)**, e o seu quociente PA **(64)**

$$G'(\omega) = \frac{\eta}{\tau} \frac{(\omega\tau)^\alpha + \cos(\alpha\pi/2)}{(\omega\tau)^\alpha + (\omega\tau)^{-\alpha} + 2\cos(\alpha\pi/2)} \quad (64)$$

$$G''(\omega) = \frac{\eta}{\tau} \frac{\sin(\alpha\pi/2)}{(\omega\tau)^\alpha + (\omega\tau)^{-\alpha} + 2\cos(\alpha\pi/2)} \quad (65)$$

$$\tan \delta(\omega) = \frac{\sin(\alpha\pi/2)}{(\omega\tau)^\alpha + \cos(\alpha\pi/2)} \quad (66)$$

MODELO SFVOS

A equação constitutiva do modelo SFVOS, representada pelo elemento mecânico da **Figura 44**, tem como base a derivada fracionária de Caputo (Freed et al., 2002).



Figura 21 - Elemento mecânico para o modelo de SFVOS

Tem quatro parâmetros, ρ , μ , δ , além de um parâmetro α correspondente à ordem fracionária (Freed et al., 2002). Este modelo viscoelástico fracionário estipula que para um valor de $\alpha=1$ temos a solução analítica correspondente ao modelo clássico de Voigt (Freed et al., 2002) e que para um valor de α compreendido entre 0 e 1, a tensão relaxa para um valor não nulo (Freed et al., 2002).

Para a verificação da validade termodinâmica deste modelo, os requisitos termodinâmicos devem corresponder a um valor de $\mu (> 0)$, $\rho (> 0$ e $\delta)$, de $\delta (> 0)$, $\alpha (0 < \alpha \leq 1)$ e $\mu(\rho/\delta)^\alpha (> \mu)$ (módulo vítreo) (Freed et al., 2002).

Abaixo apresentam-se as equações matemáticas correspondentes a $\tau(t)$ **(65)**, $G(t)$ **(66)**, $J(t)$ **(67)**, $G'(\omega)$ **(68)**, $G''(\omega)$ **(69)** e PA **(70)**.

$$[1 + \delta^\alpha D_*^\alpha] \tau(t) = \mu [1 + \rho^\alpha D_*^\alpha] \gamma(t) \quad (67)$$

$$G(t) = \mu \left(\frac{\rho}{\delta} \right)^\alpha \left(\left(\frac{\delta}{\rho} \right)^\alpha + \frac{\rho^\alpha - \delta^\alpha}{\rho^\alpha} \left(E_\alpha \left(- \left(\frac{t}{\delta} \right)^\alpha \right) \right) \right) \quad (68)$$

$$J(t) = \frac{1}{\mu} \left(\frac{\delta}{\rho} \right)^\alpha \left(1 + \frac{\rho^\alpha - \delta^\alpha}{\delta^\alpha} \left(1 - E_\alpha \left(- \left(\frac{t}{\mu} \right)^\alpha \right) \right) \right) \quad (69)$$

$$G'(\omega) = \frac{(w\delta)^\alpha + (w\delta)^{-\alpha} \left(1 + \left(\frac{\delta}{\rho} \right)^\alpha \right) \text{Cos} \left(\frac{\alpha\pi}{2} \right)}{(w\delta)^\alpha + (w\delta)^{-\alpha} + 2\text{Cos} \left(\frac{\alpha\pi}{2} \right)} \left(\frac{\rho}{\delta} \right)^\alpha \mu \quad (70)$$

$$G''(\omega) = \frac{\left(1 - \left(\frac{\delta}{\rho} \right)^\alpha \right) \text{Sin} \left(\frac{\alpha\pi}{2} \right)}{(w\delta)^\alpha + (w\delta)^{-\alpha} + 2\text{Cos} \left(\frac{\alpha\pi}{2} \right)} \left(\frac{\rho}{\delta} \right)^\alpha \mu \quad (71)$$

$$PA = \frac{\left(1 - \left(\frac{\delta}{\rho} \right)^\alpha \right) \text{Sin} \left(\frac{\alpha\pi}{2} \right)}{(w\delta)^\alpha + (w\delta)^{-\alpha} + \left(1 + \left(\frac{\delta}{\rho} \right)^\alpha \right) \text{Cos} \left(\frac{\alpha\pi}{2} \right)} \quad (72)$$

FERRAMENTA PEDAGÓGICA

Neste capítulo, serão apresentadas as principais funcionalidades introduzidas na ferramenta pedagógica, na variante APIQUAL (utilizada no estudo de funções materiais fracionárias) e na variante APIQUANT (utilizada na realização de ajustes com funções materiais fracionárias). Apresenta-se também o estudo anexo posteriormente publicado que possibilitou aferir quanto à validade das potencialidades da ferramenta pedagógica na sua variante APIQUANT. Em apêndice são mostradas as interfaces das ferramentas pedagógicas produzidas no âmbito desta dissertação, bem como os respectivos manuais.

PRINCIPAIS SOLVERS DAS FERRAMENTAS PEDAGÓGICAS

O solver `NonlinearModelFit` é um comando disponibilizado no software Mathematica que fornece o objecto simbólico sob a forma de um modelo ajustado para representar o modelo não linear construído.

A forma geral de entrada do comando consiste em `NonlinearModelFit[data,form,{{par1,p1},...},vars]` e o ajuste começa em `{par1 -> p1, ...}`. O modelo ajustado $Y=f\{x_1,\dots,y_1,\dots\}$ assume que os originais y_i são normalmente distribuídos e independentes com média y_i e similar desvio padrão e os resultados finais são dados para um intervalo de confiança de 95%.

Outro solver bastante utilizado na representação gráfica em escala linear é o `Plot`, que origina um gráfico de f como função de x de x_{\min} e de x_{\max} , cuja forma geral de entrada do comando consiste em `Plot[f, {x,xmin,xmax}]`.

Para a representação gráfica em escala logarítmica de funções utilizou-se o solver `LogLogPlot` que origina um gráfico loglog de f como função de x de x_{\min} e de x_{\max} , cuja forma geral de entrada do comando consiste em `LogLogPlot[f, {x,xmin,xmax}]`

A combinação de pontos experimentais com funções matemáticas foi conseguida graças ao solver Show, que consiste em Show[g1,g2,...] com g1, g2,... os diferentes dados que originam as diferentes funções.

ListLogLogPlot desenha a lista de pontos em escala logaritmica com coordenadas especificas x e y. A forma geral de entrada do comando consiste em LisLogtPlot[{{x1,y1},{x2,y2},...}].

Graças ao solver Manipulate conseguimos controlos para manipular cada uma das variaveis u, v,... . A forma geral de entrada do comando consiste em Manipulate[exp,{u,...},{v,...},...].

SOFTWARE APIQUAL E SOFTWARE APIQUANT

O software APIQUAL, que deriva do código-fonte de Jaishankar (Jaishankar, 2013), engloba variadas potencialidades, nomeadamente, a apresentação de pontos experimentais, o estudo de funções viscoelásticas fracionárias e o ajuste qualitativo das funções materiais já que os dados experimentais foram pré-inseridos no código-fonte, graças aos mais diversos solvers disponibilizados por Wolfram Mathematica 11.

A base de utilização do software APIQUAL centra-se no comando menu e no comando para a escolha da função material, conjugada com o comando de variação de parâmetros.

A ferramenta pedagógica APIQUAL inclui equações constitutivas bem como funções materiais para o modelo de Springpot (com $G(t)$ e $J(t)$), para o modelo de KVFM (com $G(t)$ e $J(t)$), para o modelo de ZFM (com $G(t)$ e $J(t)$), para o modelo de AZFM (com $G(t)$ e $J(t)$), para o modelo SFVOS ($G(t)$, $J(t)$, $G''(\omega)$, $G'(\omega)$ e $G''(\omega)/G'(\omega)$), para o modelo SFVOF ($G(t)$, $J(t)$, $G''(\omega)$, $G'(\omega)$ e $G''(\omega)/G'(\omega)$) e para o modelo de FMM ($G(t)$, $J(t)$, $G''(\omega)$, $G'(\omega)$ e $G''(\omega)/G'(\omega)$). A modificação da escala de tempo e de frequência de funções materiais é realizada com recurso a um comando **especifico** para a modificação de escala de tempo para $G(t)$ e $J(t)$ e de modificação da escala de frequência para visualização de funções dinâmicas $G'(\omega)$ e $G''(\omega)$ dos modelos viscoelásticos fracionários.

Também é possível alterar a escala do gráfico/limite dos eixos, como visto na **Figura 22**.

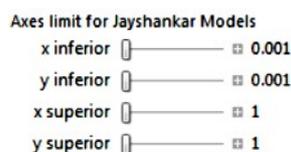


Figura 22 - Escala de eixos para o modelo de FMM

Para todas as visualizações escolhe-se o tipo de *plot* pretendido, onde três tipos de *plot*, o linear (linear), semi - logarítmico (*semi - log*) e o logarítmico (*log - log*), permitem a observação em três escalas diferentes. A segunda variante da ferramenta pedagógica APIQUANT deriva do código fonte de Normand et al. (Normand et al., 2012) e trata-se de uma aplicação técnica de ajuste quantitativo de modelos viscoelásticos fracionários, sendo capaz de efetuar ajuste de $G(t)$, $J(t)$ e de ajuste simultâneo de $G'(\omega)$, de $G''(\omega)$ e de $G''(\omega)/G'(\omega)$.

Como observado na **Figura 23** foram mantidas as componentes do código-fonte como *method* (que se divide em automático e gradiente), *reset to default parameters* (reinício dos valores dos parâmetros para os valores padrão estabelecidos durante o desenvolvimento do código), *set initial to fitted parameters* (reinício dos valores dos parâmetros para os valores iniciais estabelecidos durante o desenvolvimento do código), *accuracy* (exatidão) e *precision* (precisão).

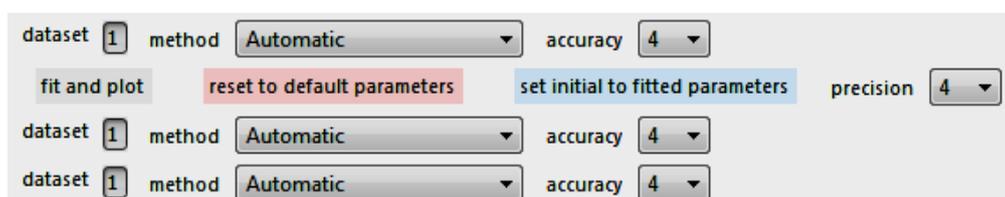


Figura 23 - Menu dataset

Na **Figura 20**, encontra-se o menu parâmetros, dividindo-se em parâmetros globais e um parâmetro inicial, assumido automaticamente pelo código como y_0 que pode ser funcionar como uma constante ou um parâmetro de ajuste.

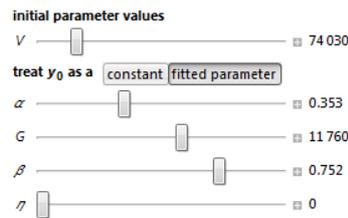


Figura 24 - Menu de variação de parâmetros

Efetuada o ajuste é devolvido na área do gráfico o valor de coeficiente de determinação, R^2 e os valores obtidos de parâmetros de ajuste (ver **Figura 25**).

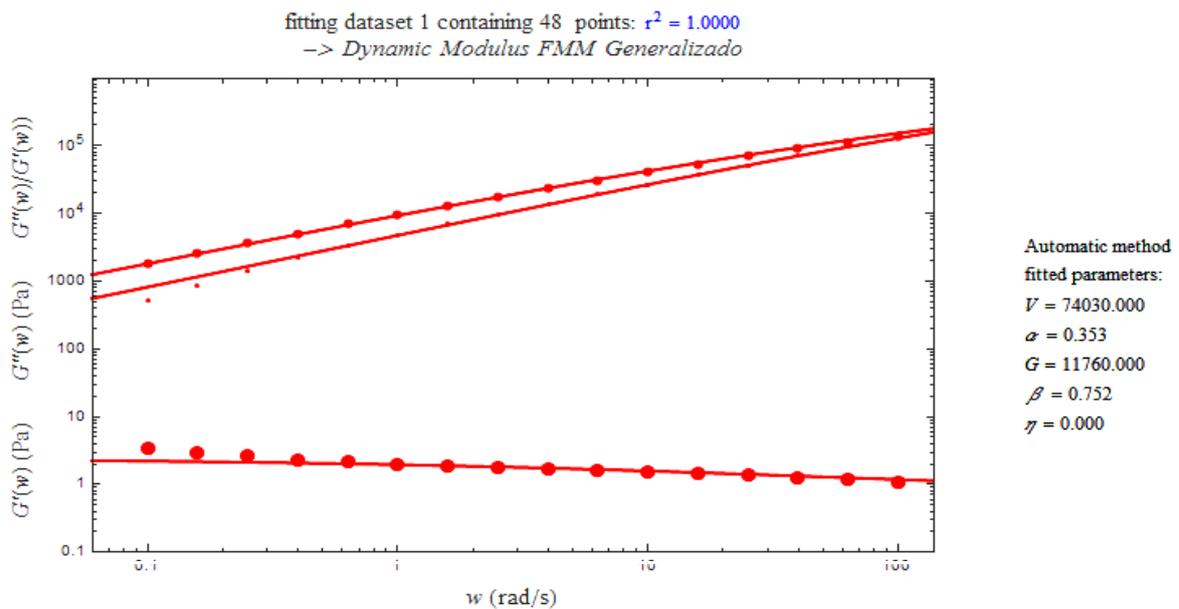


Figura 25 - Gráfico de ajuste devolvido

VALIDAÇÃO DA METODOLOGIA DE AJUSTE COM O SOFTWARE APIQUANT

Uma vez feita a ferramenta pedagógica APIQUANT, realizou-se uma comparação do algoritmo modificado de Mark D. Normand (Normand et al., 2012) com o algoritmo de Aditya Jaishankar, onde se ajustaram as respectivas componentes imaginária e real de um ensaio SAOS de soro de albumina de bovinos (Jaishankar and McKinley, 2012) com as componentes imaginárias e reais do modelo de Maxwell fracionário.

Assim, elaborou-se um ajuste com o programa APIQUANT. O gráfico de ajuste encontra-se disponível na **Figura 26**.

Observa-se uma diferença entre o ajuste efetuado por Jaishankar e MacKinley (Jaishankar and McKinley, 2012) e os resultados obtidos neste trabalho (Ver **Tabela 1**) pois os dados experimentais não foram disponibilizados por Jaishankar. Para este trabalho os dados experimentais de soro de albumina de bovino foram extraídos do gráfico de de ajuste de Jaishankar pelo que são apenas valores aproximados e dispõem de um erro associado.

Comparando a **Figura 26**, onde o ajuste é efetuado com o método gradiente e um máximo de 95 % de confiança, com a **Figura 27**, onde as componentes do módulo de armazenamento e do módulo de perda contêm os valores dos parâmetros de Jaishankar verifica-se uma maior sobreposição dos pontos experimentais para a **Figura 27**, cujos valores de parâmetros são de Jaishankar. As diferenças residem, relativamente a $G'(\omega)$ que parte de um valor ligeiramente inferior na sua parte inicial e que na sua parte final $G''(\omega)$ não tem curvatura para se sobrepor aos pontos experimentais de $G''(\omega)$. Ainda no ajuste efetuado com APIQUANT, o ponto de Crossover, ou seja, a intersecção de $G'(\omega)$ com $G''(\omega)$ é para valores superiores de frequência que para o valor dito standard de Jaishankar.

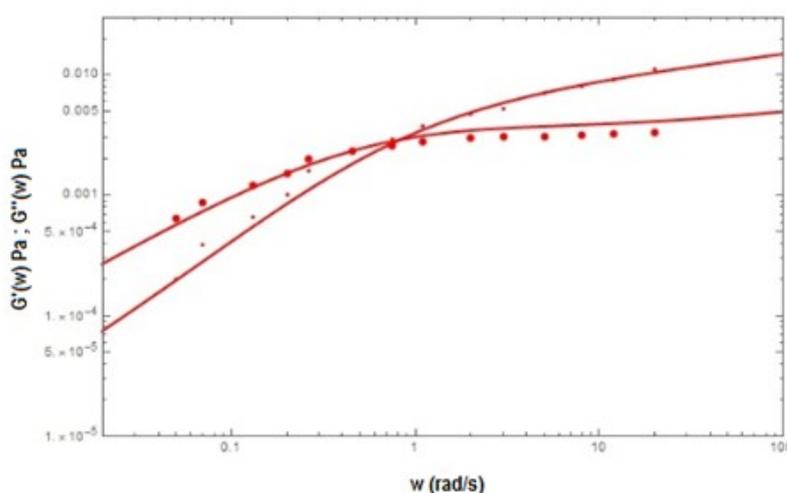


Figura 26 - Ajuste do modelo de Maxwell fracionário aos dados experimentais obtidos em ensaios SAOS com soro de albumina de bovino com a aplicação APIQUANT

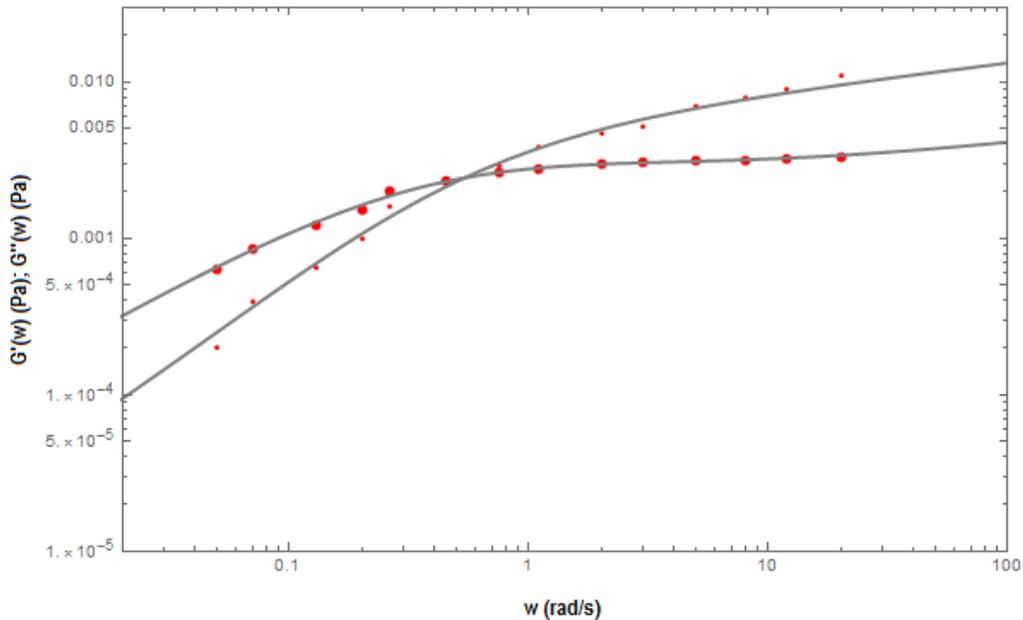


Figura 27 - Sobreposição dos dados experimentais com os valores dos parâmetros de Jaishankar

Na **Tabela 1** apresenta-se a comparação dos valores dos parâmetros ajustados por Jaishankar e os valores obtidos com a aplicação APIQUANT para os pontos experimentais retirados do gráfico de Jaishankar et al. (Jaishankar and McKinley, 2012).

Tabela 1 - Valores dos parâmetros ajustados por [Jaishankar et al., 2012] e e valores obtidos através de um ajuste simples

Parâmetro	α	β	Φ_2	Φ_1
Jaishankar et al., 2012	0.88	0.18	0.0061	0.011
APIQUANT	0.876746	0.187425	0.006717	0.009103

É na **Tabela 2** observado o valor do erro relativo para a aplicação APIQUANT relativamente aos pontos experimentais.

Tabela 2 - Valor de erro relativo (%) para o ajuste efetuado com APIQUANT

	α	β	Φ_2	Φ_1
APIQUANT	0.36 %	- 4.125 %	-10 %	17.24 %

Face aos resultados observados a ferramenta não funciona completamente na perfeição, mas ao se retirarem os dados do gráfico

introduziu-se um erro sistemático ao longo do processo de ajuste. Assim, para validar a ferramenta de ajuste foi efectuado um estudo anexo a esta dissertação para ser revisto por pares para aferir quanto à exactidão/precisão do ajuste efectuado.

Este estudo foi posteriormente publicado com o título de Modeling INSITE® Technology Ethylene α -olefin Resins with Standard FOV fluid in 1D (Alves, 2017). Nesse artigo dados experimentais de Doeringhaus, correspondentes a mBLDPE 1840 e mBLDPE 1880, foram ajustados a um modelo SFVOF, correspondente a um modelo de Gemant fracionário (SFVOF). Os dados baseam-se em ensaios estáticos e oscilatórios e foi mostrado que o software conseguiu ajustar o modelo aos dados experimentais e que com três parâmetros conseguiram-se bons resultados de ajuste, obedecendo-se as restrições termodinâmicas impostas pelo modelo.

Os resultados para o módulo de relaxação, $G(t)$, módulo de fluência $J(t)$ e para o módulo dinâmico estão apresentados na **tabela 3 - 5**, para a aplicação APIQUANT.

Tabela 3 - Parâmetros $G(t)$ para o ajuste com o modelo SFVOF

Polímero	Parâmetros			
	η	α	τ	R^2
mBLDPE 1840	558.4	0.4990	$5.883 \cdot 10^{-7}$	0.9337
mBLDPE 1880	227.4	0.5360	$1.478 \cdot 10^{-8}$	0.9357

Tabela 4 - Parâmetros $J(t)$ para o ajuste com o modelo SFVOF

Polímero	Parâmetros			
	η	α	τ	R^2
mBLDPE 1840	0.001	0.044	$6.753 \cdot 10^{-6}$	0.9929
mBLDPE 1880	0.001	0.045	$6.859 \cdot 10^{-6}$	0.9925

Tabela 5 - Parâmetros obtidos relativo ao ajuste do módulo complexo dinâmico para o modelo SFVOF

Polímero	Parâmetros			R ²
	η	α	τ	
mBLDPE 1840	2130	0.650	0.004	1.000
mBLDPE 1880	3217	0.686	0.007	1.000

As **Figuras 28 - 29** representam um ajuste em escala linear, com representação gráfica de $G(t)$ vs t . É observado para os pontos experimentais da **Figura 28** um decaimento exponencial que não tende a estabilizar. Usando o algoritmo APIQUANT para realizar este trabalho o modelo mostra evidências de ser capaz de decair exponencialmente para o parâmetro $\alpha=0.4990$ (Freed et al., 2002). O ajuste observado é bom para $t < 20$ s mas para valores de $t > 20$ s é observado um gap entre o modelo ajustado standard FOV fluid in 1D e os pontos experimentais.

A **Figura 29** tem as mesmas observações que a **Figura 28**, isto significa que o mesmo princípio citado por Freed é observado, o decaimento exponencial para valores do operador fracionário α , $0 < \alpha < 1$ (Freed et al., 2002). Para mBLDPE 1880 é observado para valores de tempo $t < 30$ s, um ajuste quase perfeito entre o modelo ajustado e os pontos experimentais. No entanto para $t > 30$ s é observada a mesma tendência que na Figura 1, um gap entre o modelo ajustado e os pontos experimentais.

As **Figuras 30 - 31** representam o modelo SFVOF em experiências de fluência em escala linear. Graficamente é observado uma representação de $J(t)$ vs t . É um facto que para $t > 40$ s o modelo SFVOF simula o fim de fluência - **Figura 30 - 31**.

Para $t < 40$ s, nas **Figuras 32 - 33** o modelo não apresenta coincidência entre o modelo ajustado SFVOF e é verificado um desfasamento. As **Figura 32 - 33** correspondem às funções materiais do módulo complexo

dinâmico, $G''(\omega)$, $G'(\omega)$ e ângulo de fase em escala logarítmica com o ajuste verificado a ter elevada qualidade.

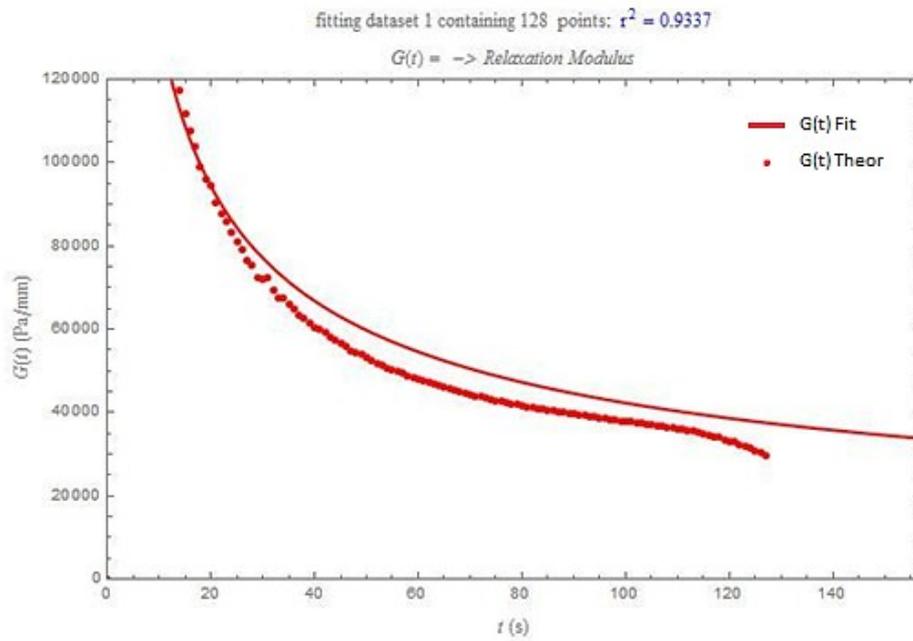


Figura 28 - Ajustamento $G(t)$ para mBLDPE 1840

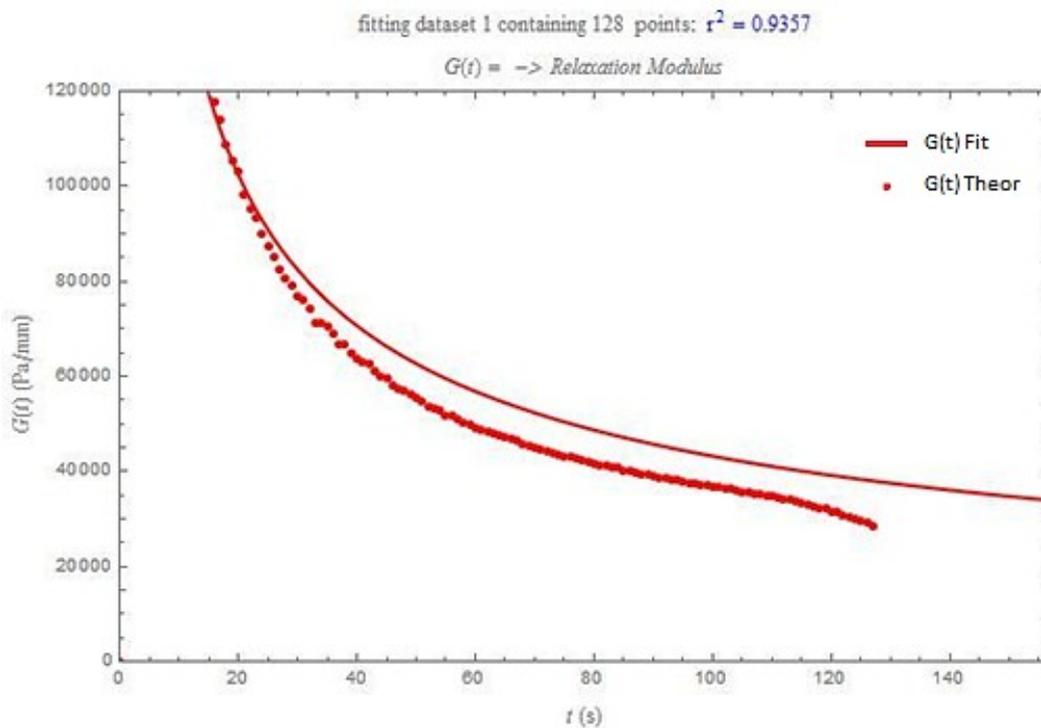


Figura 29 - Ajuste $G(t)$ para mBLDPE 1880

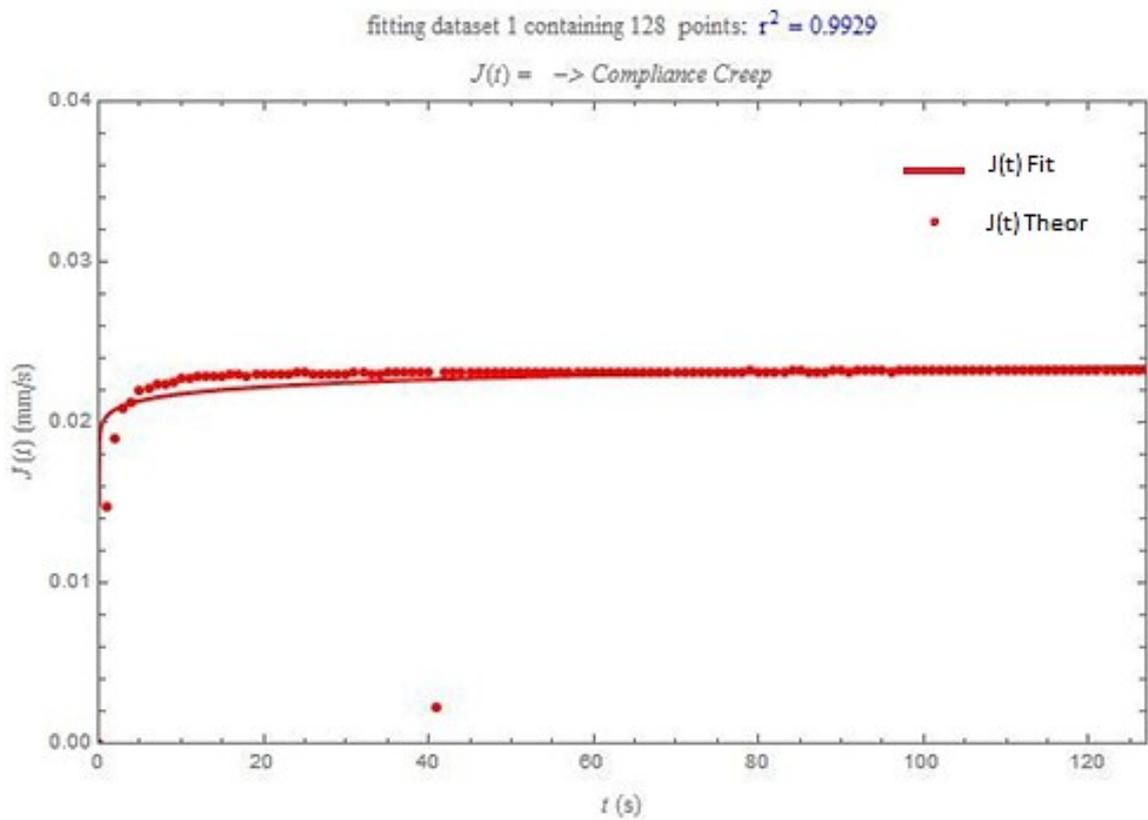


Figura 30 - Ajuste $J(t)$ para mBLDPE 1840

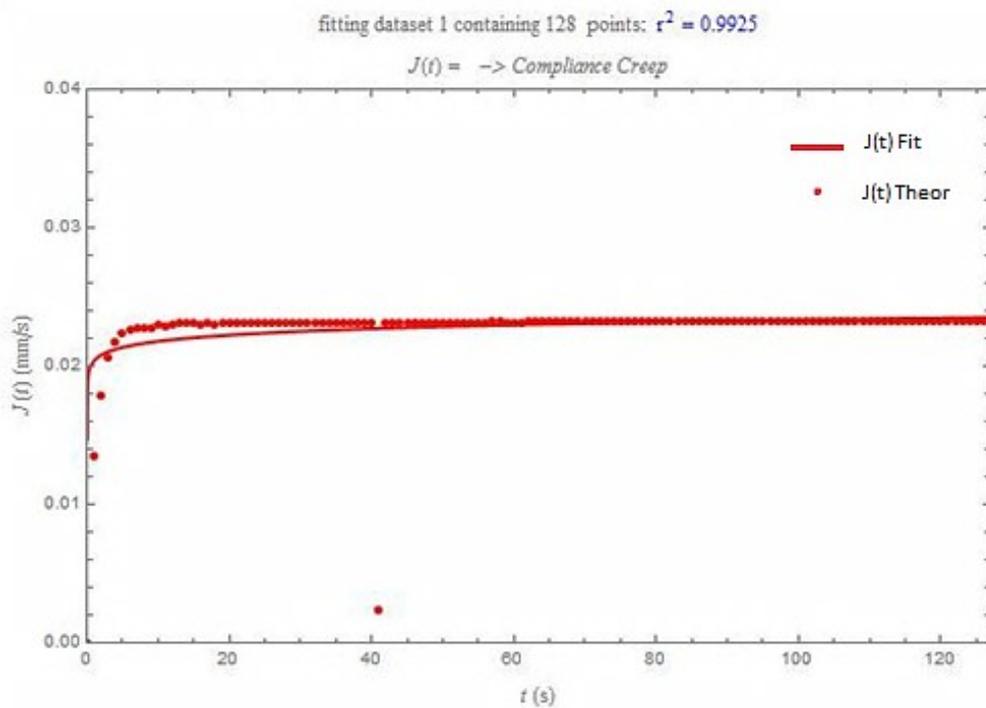


Figura 31 - Ajuste $J(t)$ para mBLDPE 1880

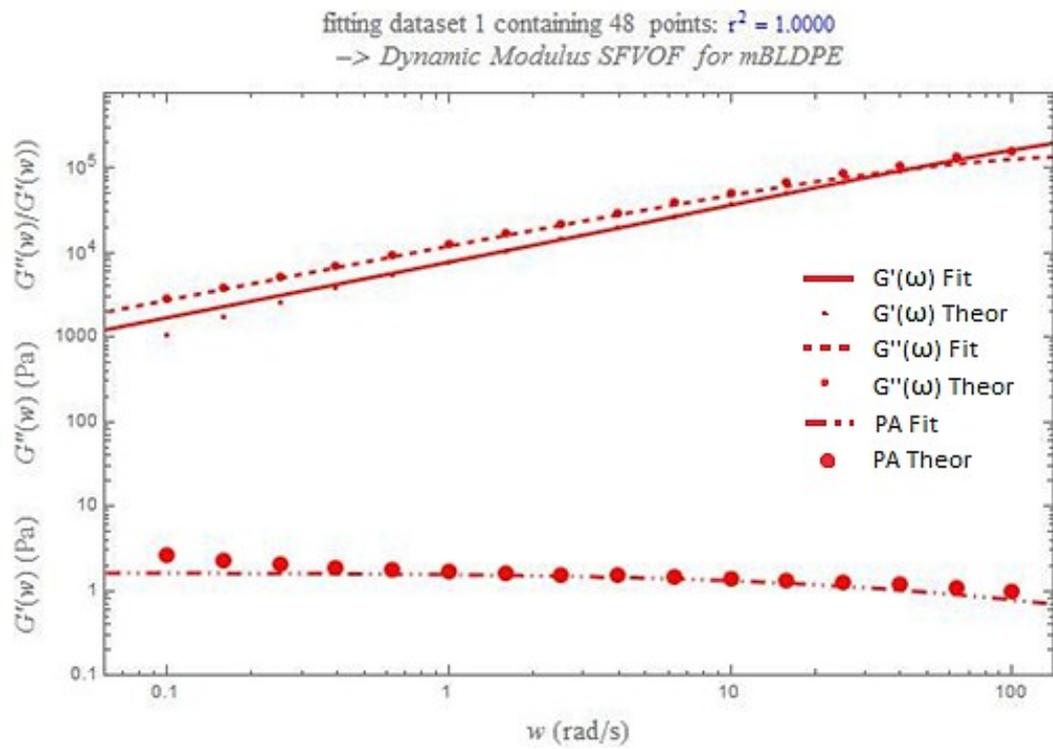


Figura 32 - Ajuste para o módulo dinâmico para mBLDPE 1840

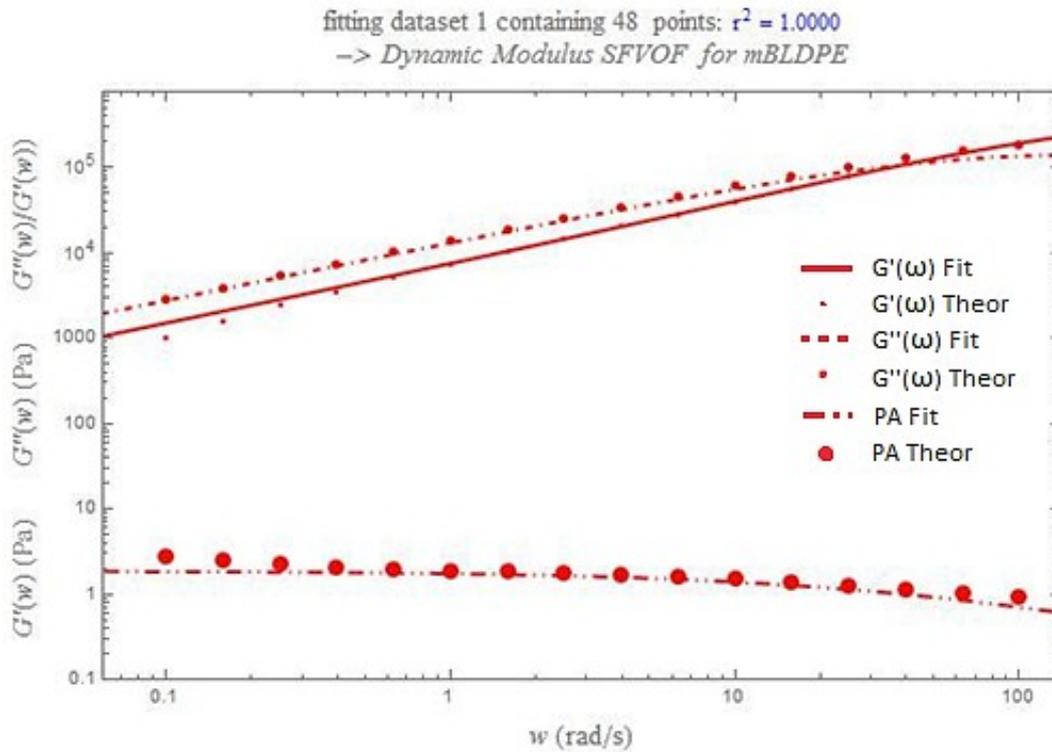


Figura 33 - Ajuste para o módulo dinâmico para mBLDPE 1880

AJUSTE DE MODELOS VISCOELÁSTICOS

FRACIONÁRIOS

Neste capítulo serão realizados os ajustes com dados experimentais diversos da literatura com os modelos fracionários encontrados na literatura e descritos/ analisados no Capítulo 5, Será também efetuada a discussão e apresentação dos resultados obtidos nos ajustes.

MODELIZAÇÃO DE LLDPE CATALISADA VIA ZIGGLER - NATA

A observação da **Tabela 6** para LLDPE catalisada via Ziegler-Natta (EM NTX 101) (dados experimentais de Doeringhaus) mostra que todos os valores dos parâmetros são >0 , que o expoente fracionário α para $G(t)$ tem a mesma ordem de magnitude que em experiências SAOS e que o tempo característico de relaxação τ tem a mesma ordem de magnitude para $G(t)$ e $J(t)$. Também se repara que para $G(t)$, $J(t)$, $G'(\omega)$, $G''(\omega)$ e $G''(\omega)/G'(\omega)$ não existem os mesmos valores para cada parâmetro de cada função material.

As restrições termodinâmicas impostas para este modelo são obedecidas, o que significa que os valores dos parâmetros estão em concordância com $0 < \alpha \leq 1$, $\tau > 0$ e $\eta > 0$.

R^2 , ou coeficiente de determinação apresentado na **Tabela 6** é > 0.95 para os ajustes efetuados, o que se explica como elevada qualidade nos ajustes efetuados.

Tabela 6 - Resultados para o ajuste com o modelo SFVOF a uma resina EM NTX 101

Parâmetro	α	τ	η	R^2
$G(t)$	0.743	$1.098 \cdot 10^{-9}$	16330	0.9581
$J(t)$	0.0576	$7.375 \cdot 10^{-9}$	$1.70 \cdot 10^{-5}$	0.9961
$G'(\omega)$	0.756	0.0120	3506	0.9997
$G''(\omega)$				

A **Figura 34** apresenta o ajuste para LLDPE via catalizadores de Ziegler-Natta para a função material $G(t)$ do modelo SFVOF em escala linear. O modelo ajustado SFVOF para $G(t)$ não ajusta perfeitamente, mas R^2 explica 95.81% dos pontos experimentais, assim como se verifica um decaimento algébrico de $G(t)$ ajustado (Freed et al., 2002).

A **Figura 35** apresenta o ajuste de pontos experimentais de LLDPE para a função material $J(t)$ do modelo SFVOF em escala linear. O ajuste observado na **Figura 35** explica 99.61% dos pontos experimentais de Doeringhaus. A função ajustada tem um desfasamento observado para $0s < t < 400s$ e depois apresenta uma tendência para estabilizar para infinitos tempos, contudo, com ligeiro declive (Freed et al., 2002).

O ajuste para as funções materiais do módulo complexo dinâmico para o modelo standard FOV fluid in 1D é apresentado na **Figura 36** e está apresentado em escala logarítmica. A qualidade observada é elevada (modelo explica 99.97% dos pontos experimentais). É observado para $G'(\omega)$ em valores de $\omega > 4\text{rad/s}$ uma perfeita coincidência com os dados experimentais de Doeringhaus e uma quase perfeita coincidência até $\omega=30\text{ rad/s}$ para $G''(\omega)$. No entanto o ajuste para $G'(\omega)$ a valores de $\omega < 4\text{ rad/s}$ tem um desfasamento. Similarmente $G''(\omega)$ também apresenta desfasamento para valores de $\omega > 30\text{ rad/s}$ e assim é afectado o ângulo de fase.

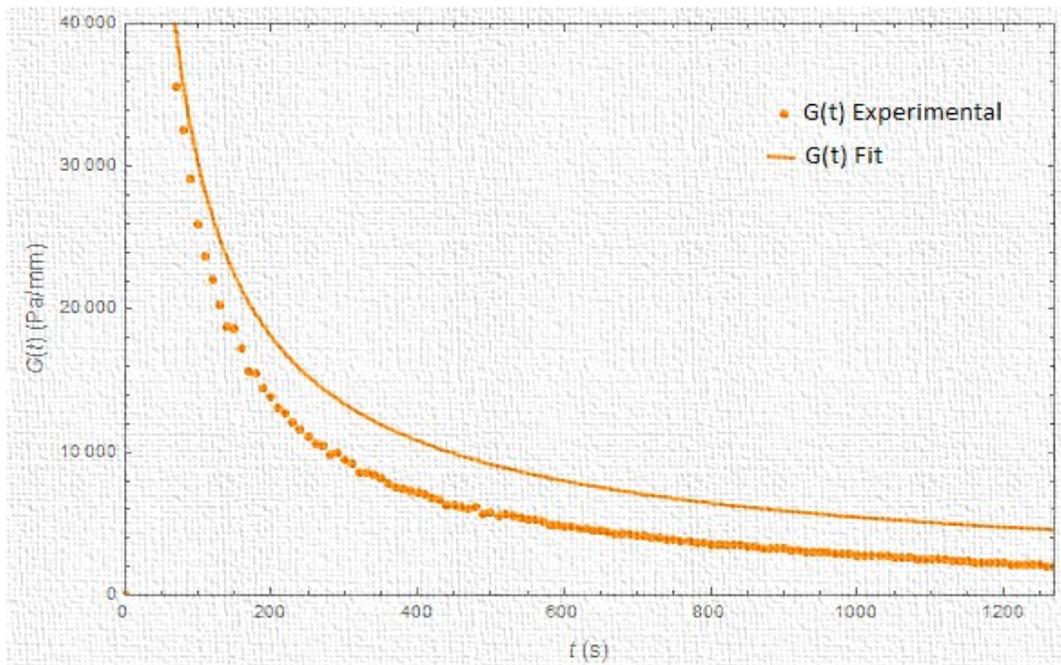


Figura 34 - Ajuste com o modelo SFVOF para $G(t)$ para LLDPE catalisado via Ziegler-Natta

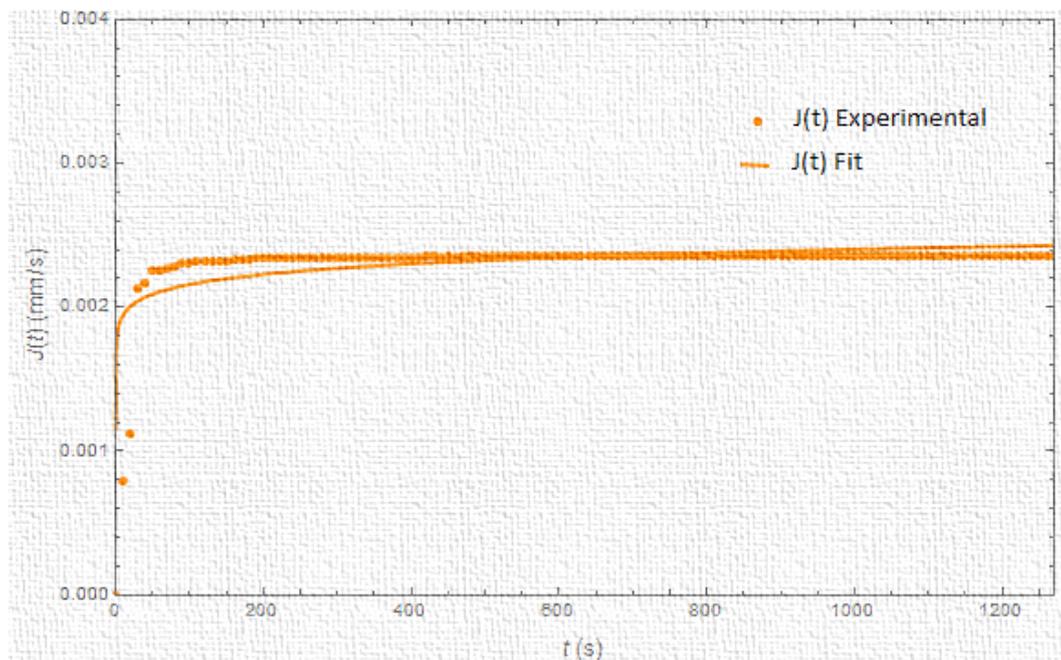


Figura 35 - Ajuste com o modelo SFVOF para $J(t)$ para LLDPE catalisado via Ziegler-Natta

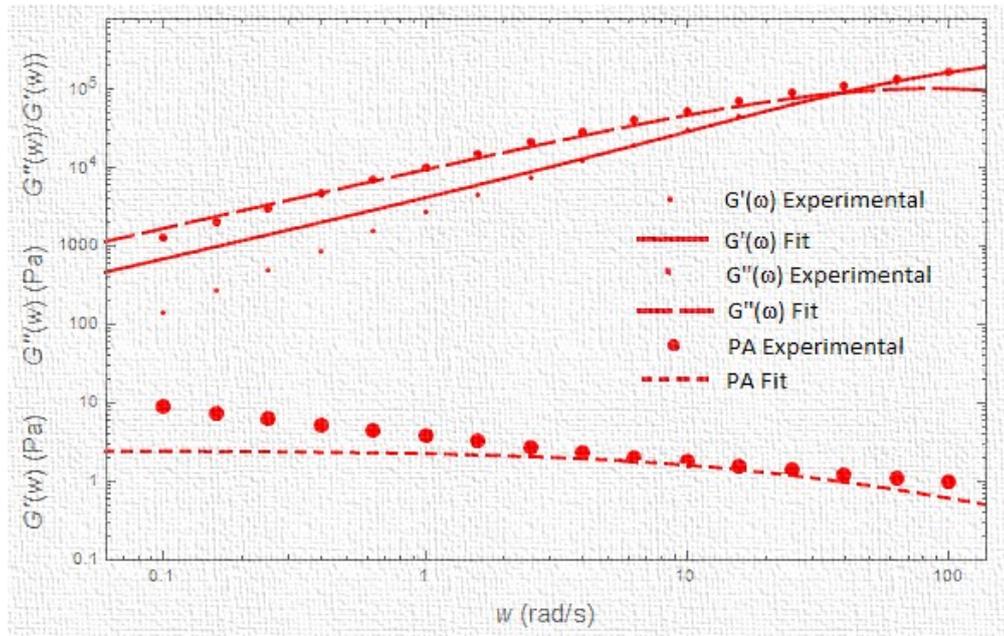


Figura 36 - Ajuste com o modelo SFVOF para as funções materiais do módulo complexo dinâmico para LLDPE catalisado via Ziegler-Natta

Standard FOV fluid in 1D é capaz com algumas limitações de efectuar modelização do LLDPE EXXON MOBIL NTX 101 com alta qualidade para o modelo ajustado para a função material $G(t)$, $J(t)$, $G''(\omega)/G'(\omega)$, $G''(\omega)$ e $G'(\omega)$, limitação esta, devida ao modelo possuir somente três parâmetros.

MODELIZAÇÃO VISCOELÁSTICA FRACIONÁRIA DE PB

Os dados a ajustar nesta secção estão disponíveis em Macosko (Macosko, 1994) e correspondem a PB com distribuição estreita de massas moleculares. Os dados de Macosko foram ajustados em modelo multimodo de Maxwell com 4 tempos de relaxação distintos em Macosko, ou seja, para tal utilizaram-se ao todo 8 parâmetros e o ajuste observado foi completamente consistente com os dados experimentais.

Nesta secção o objetivo é verificar o efeito do ajuste com o modelo SFVOF e o modelo de FMM relativamente a estes dados e daí realizar uma análise comparativa com o modelo multimodo ajustado de Maxwell.

A **Tabela 7** resume os valores dos parâmetros SFVOF. Verifica-se que relativamente às restrições termodinâmicas uma completa conformidade com $0 < \alpha \leq 1$, $\tau > 0$ e $\eta > 0$, e, conseqüentemente o ajuste é validado.

Tabela 7 - Resultados dos parâmetros de ajuste com o modelo SFVOF para PB em ensaios SAOS

Parâmetro	α	τ	η	R^2
$G'(\omega)$				
$G''(\omega)$	0.813	0.010	9574	0.9981
PA				

A **Tabela 8** resume os valores dos parâmetros para o modelo FMM. Tal como para o modelo SFVOF, este modelo obedece aos requisitos termodinâmicos expostos no capítulo III.

Tabela 8 - Resultados dos parâmetros de ajuste com o modelo FMM para PB em ensaios SAOS

Parâmetros	α	β	Φ_1	Φ_2	R^2
$G'(\omega)$					
$G''(\omega)$	1.000	0.158	16710	340000	0.9996
PA					

De acordo com as representações gráficas de ajuste das funções materiais constituintes do módulo complexo para o modelo FMM (**Figura 37**) e para o modelo SFVOF (**Figura 38**) verifica-se que os ajustes têm elevada qualidade para o número de parâmetros envolvidos no ajuste.

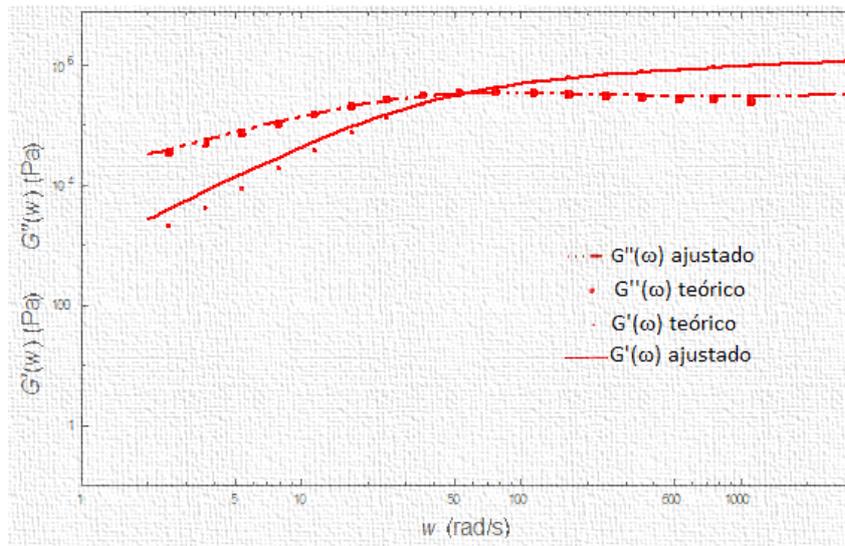


Figura 37 - Ajuste com o modelo FMM para as funções materiais do módulo complexo para PB

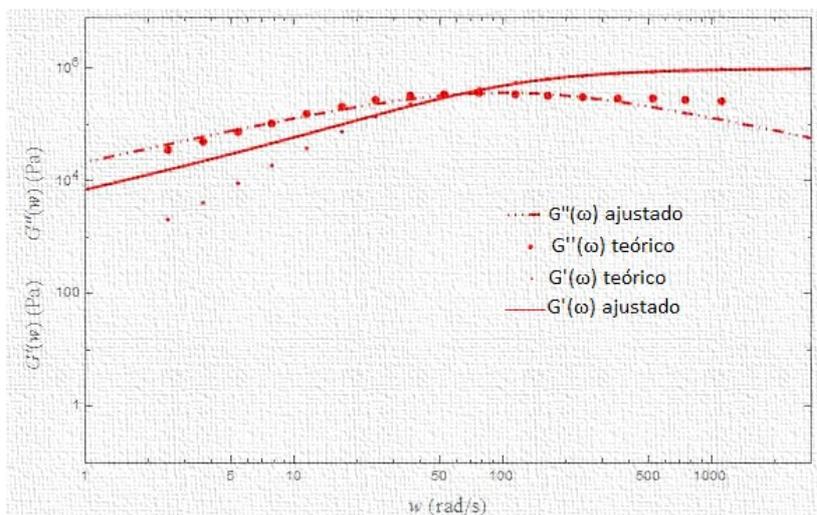


Figura 38 - Ajuste com o modelo SFVOF para as funções materiais do módulo complexo dinâmico para PB

Na **Figura 37** observa-se um completo ajustamento da função $G''(\omega)$ ajustada aos pontos experimentais $G''(\omega)$ experimentais de Macosko, no entanto é verificado para $G'(\omega)$, para instantes iniciais, com $\omega < 30$ rad/s o ajuste não é verificado coincidente entre a função ajustada do modelo FMM e os pontos experimentais de Macosko. A partir de $\omega > 30$ rad/s verifica-se que o ajuste de $G'(\omega)$ é coincidente com os pontos experimentais.

Na **Figura 38** verifica-se um desfasamento entre a função ajustada do modelo SFVOF até $\omega = 20$ rad/s, mas a partir deste instante o ajuste verificado para $G'(\omega)$ do modelo SFVOF é perfeitamente coincidente. Para $G''(\omega)$ do modelo SFVOF ajustado aos pontos experimentais de Macosko é observado um ligeiro desfasamento até $\omega = 200$ rad/s mas um desfasamento total a partir de $\omega = 200$ rad/s.

Relativamente ao ajuste multimodo de Macosko é revelado que para um menor número de parâmetros, 4 no total, o ajuste observado em qualidade para FMM se aproxima do ajuste com 8 parâmetros de Macosko e que o menor número de parâmetros de SFVOF, 3 no total, é determinante na pior qualidade do modelo ajustado final.

MODELIZAÇÃO VISCOELÁSTICA FRACIONÁRIA DE PS

Os dados a ajustar nesta secção correspondem a um PS, com referência de PS1L em ensaios experimentais oscilatórios disponibilizado em Farias (Farias, 2009).

Serão efetuados dois ajustes, um ajuste com o modelo SFVOF e outro ajuste com o modelo FMM. Relativamente ao ajuste efetuado na **Figura 39**, para o modelo SFVOF é verificado um ajuste que não satisfaz o objetivo deste trabalho, ou seja, as funções materiais ajustadas do modelo SFVOF não modelam os resultados experimentais. Na **Figura 40** é apresentado um ajuste com o modelo FMM para os dados experimentais disponibilizados por Farias com o ajuste de FMM aos pontos experimentais a não funcionar para valores de $\omega > 100$ rad/s para $G'(\omega)$ ajustado. Em todo o domínio restante, as funções materiais correspondentes a $G'(\omega)$ e $G''(\omega)$ o ajuste verifica-se coincidente.

Relativamente ao modelo SFVOF, no caso do PS, o modelo de FMM apresenta vantagens por possuir mais um parâmetro de ajuste.

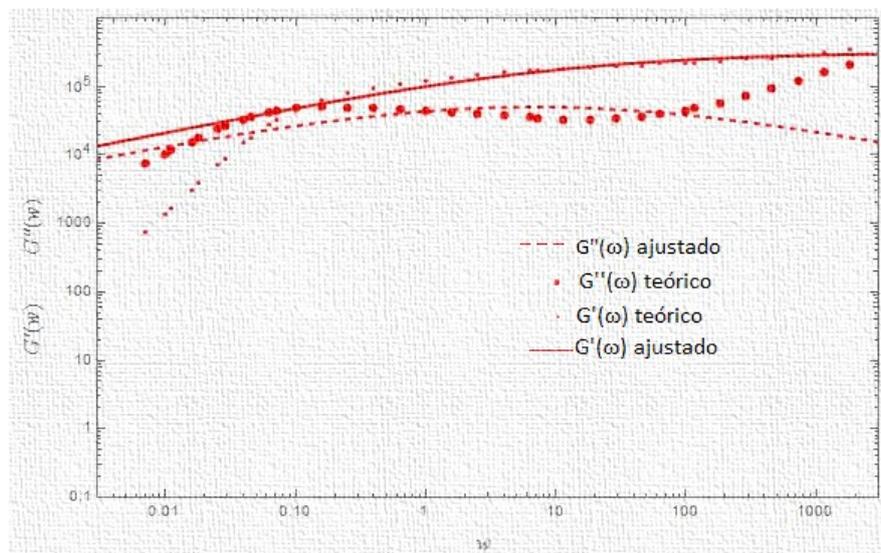


Figura 39 - Ajuste com o modelo SFVOF para as funções materiais do módulo complexo dinâmico para PS

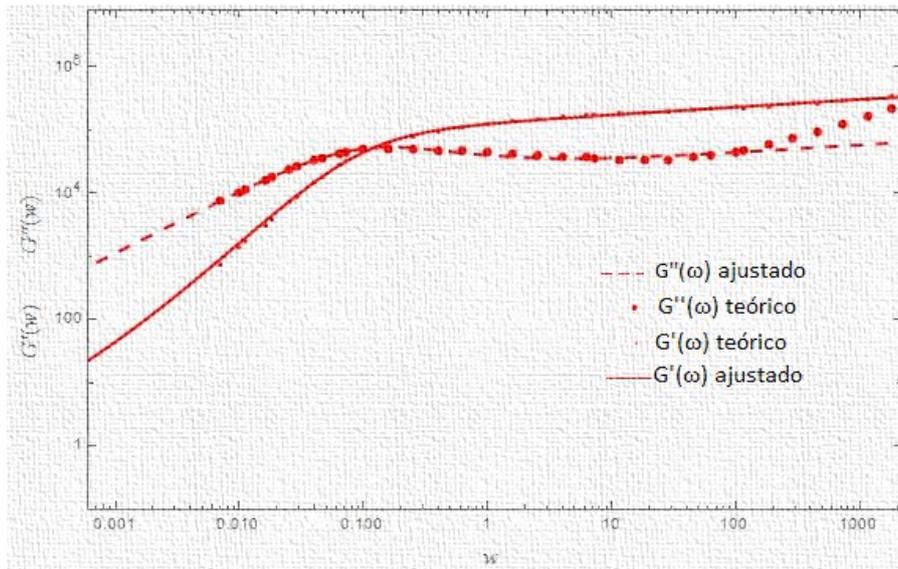


Figura 40 - Ajuste com o modelo FMM para as funções materiais do módulo complexo dinâmico para PS

A **Tabela 9 - 10** resumem os valores dos parâmetros para o ajuste com o modelo SFVOF (**Tabela 9**) e com o modelo FMM (**Tabela 10**).

Como $0 < \alpha \leq 1$, $\tau > 0$ e $\eta > 0$ pode assumir-se que o modelo cumpre com os requisitos termodinâmicos e embora o modelo seja válido com qualidade de ajuste elevada, o mesmo não se pode dizer relativamente à sobreposição do modelo ajustado de SFVOF com os pontos experimentais de Farias.

Tabela 9 - Resultados dos parâmetros ajustados com o modelo SFVOF para PS

Parâmetro	α	τ	η	R^2
S				
G'(omega)				
G''(omega)	0.382	0.144	46200	0.9865
PA				

Como α e β compreendem-se entre $]0,1]$ e V e G são >0 , o modelo de FMM ajustado também cumpre com os requisitos termodinâmicos para ser validado o ajuste.

Tabela 10 - Resultados dos parâmetros ajustados com o modelo FMM para PS

Parâmetro	α	β	Φ_1	Φ_2	R^2
S					
G'(omega)	0.987	0.120	102900	132900	0.998
G''(omega)			0		7

MODELIZAÇÃO DE TECNOLOGIA EXXON MOBIL PARA A RESINA EM EXACT 0201

O objetivo nesta secção é o de ajustar dados de Doerpinghaus, para se concluir quanto à capacidade de ajuste do modelo SFVOF às funções materiais de $G(t)$, $J(t)$ e funções materiais componentes do módulo complexo dinâmico para a resina EM Exact 0201. O mesmo se realizou na validação da metodologia no artigo Modeling INSITE technology, mas nesta secção modeliza-se a tecnologia Exxon Mobil no fabrico de diferentes grades de LDPE via catalisadores de metallocenos com dois modelos distintos.

A **Figura 41** mostra um ajuste em escala logarítmica com a função material $G(t)$ do modelo SFVOF. O ajuste verificado em todo o seu domínio de tempo não é de elevada qualidade nem existe sobreposição completa dos pontos experimentais de Doerpinghaus com o modelo de SFVOF. No entanto para $J(t)$ ajustado a qualidade da simulação é perfeita (ver **Figura 42**).

A **Figura 43** apresenta o ajuste para as três componentes do módulo complexo dinâmico do modelo SFVOF. O ajuste verificado é de elevada qualidade, em praticamente todo o seu domínio, mas para $\omega < 1$ rad/s, $G'(\omega)$ ajustado apresenta um desfasamento relativamente a $G'(\omega)$ experimental. O mesmo acontece para $G''(\omega)$ ajustado e $G'(\omega)$ experimental para valores de $\omega > 50$ rad/s. A qualidade de ajuste para o ângulo de fase é assim consequentemente afetada.

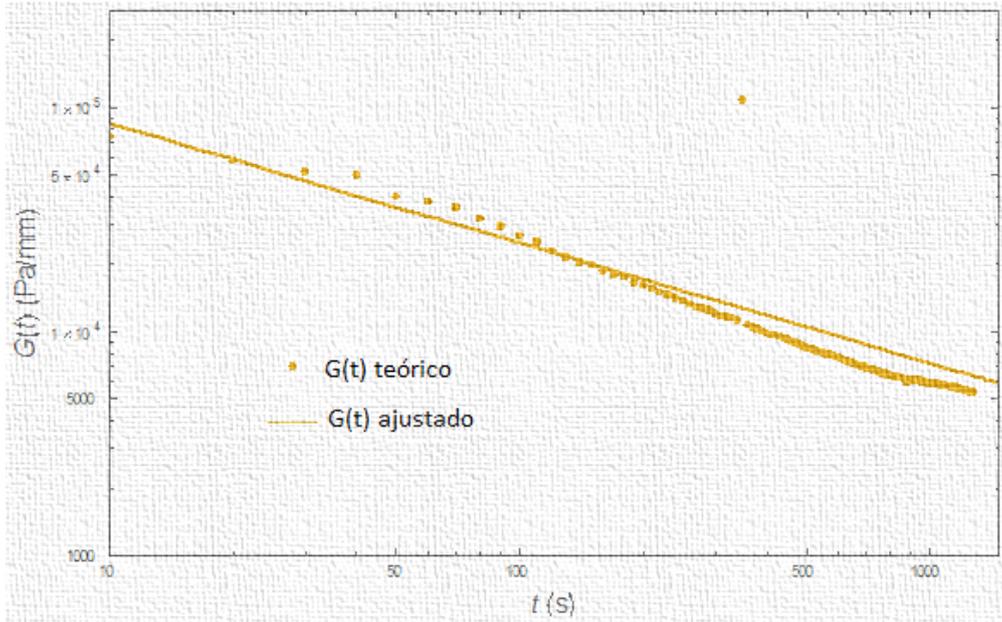


Figura 41 - Ajuste com o modelo SFVOF para $G(t)$ para a resina EM Exact 0201

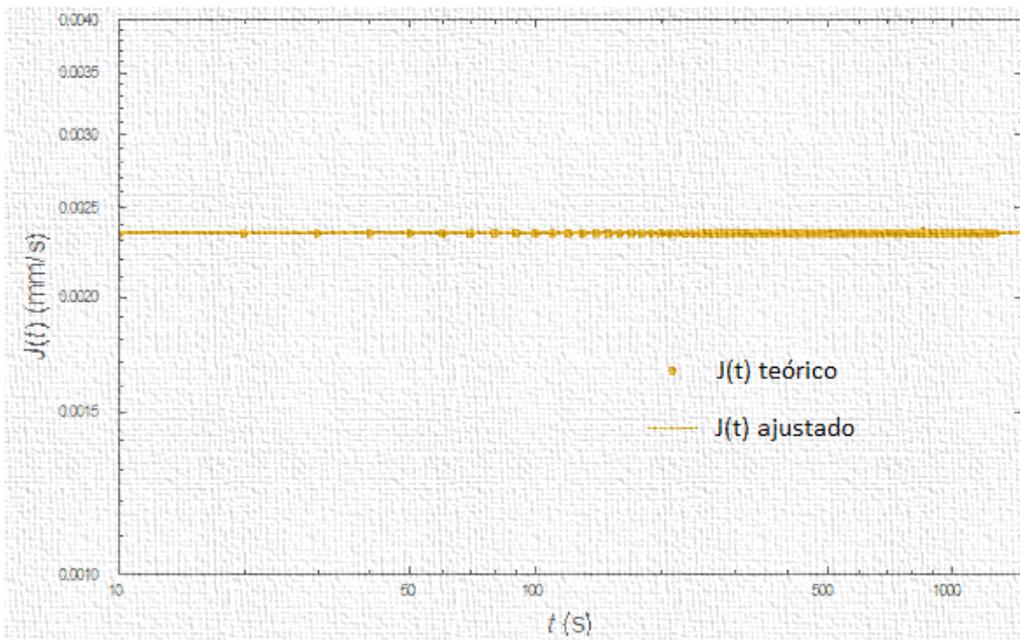


Figura 42 - Ajuste com o modelo SFVOF para as funções materiais de $J(t)$ para EM Exact 0201

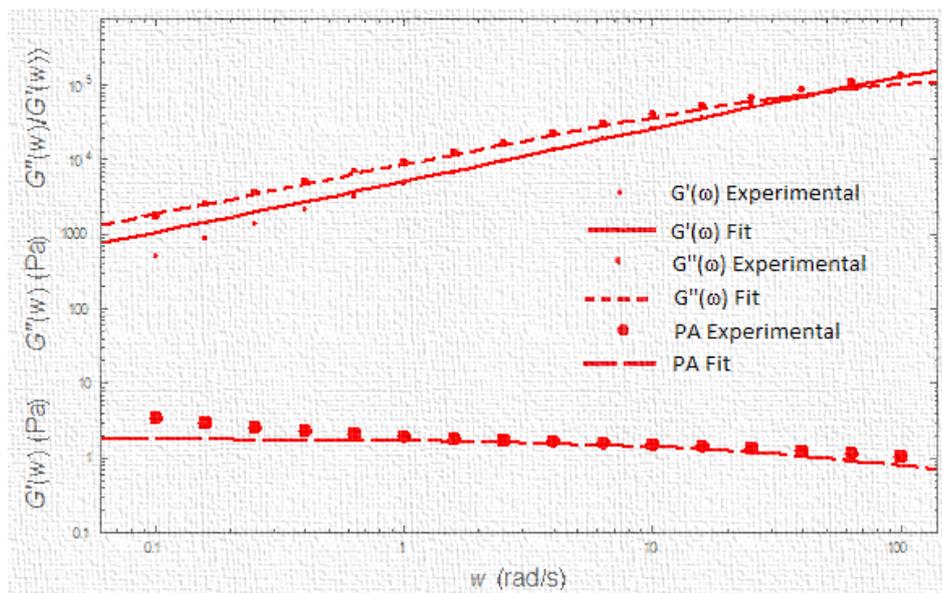


Figura 43 - Ajuste com o modelo SFVOF para as funções materiais do módulo complexo dinâmico para EM Exact 0201

Como se pode observar na **Tabela 11**, pela análise do capítulo III, verifica-se que $0 < \alpha \leq 1$, $\tau > 0$ e $\eta > 0$ para todas as funções materiais e por isso o modelo de SFVOF é válido termodinamicamente.

De forma geral o modelo adequa-se aos pontos experimentais proporcionando boa capacidade de ajuste embora com a limitação de apresentar somente três parâmetros de ajuste

Tabela 11 - Resultados de ajuste dos parâmetros com o modelo SFVOF para EM Exact 0201

Parâmetros	α	τ	η	R^2
G(t)	0.536	$2.634 \cdot 10^{-8}$	170.800	0.7753
J(t)	0.000131	$6.357613 \cdot 10^{-9}$	$5.433722 \cdot 10^{-6}$	0.9999
G'(ω)				
G''(ω)	0.675	0.005	1800	0.9999
PA				

MODELIZAÇÃO VISCOELÁSTICA FRACIONÁRIA EM ENSAIOS SAOS PARA LDPE VIA CATALISADORES PERÓXIDOS

O grade de resina a ajustar nesta secção é o EP NA-952-00, com os dados disponíveis em Doerpinghaus. Utilizaram-se três modelos distintos no ajuste dos dados de Doerpinghaus, o ajuste do modelo SFVOF (ver **Figura 44**), o ajuste do modelo SFVOS (ver **Figura 45**) e o ajuste do

modelo de FMM (ver **Figura 46**) a dados experimentais de ensaios dinâmicos oscilatórios. A observação atenta das **Figuras 44 - 46** leva à conclusão que a qualidade de ajuste é superior para modelos viscoelásticos fracionários para aplicação em fluidos (caso do SFVOF e FMM) que no caso de modelos viscoelásticos para aplicação em sólidos (caso do SFVOS).

Na **Figura 44** existe um desfasamento para valores de $\omega < 1$ rad/s para $G'(\omega)$ e para valores de ω superiores a 3 rad/s, $G''(\omega)$ também apresenta um desfasamento relativamente aos pontos experimentais de Doeringhaus ajustados pelo modelo de SFVOF.

Na **Figura 45** verifica-se que $G'(\omega)$ ajusta coincidentemente para valores de $\omega > 0.7$ rad/s, no entanto $G''(\omega)$ está completamente desfasada com os pontos experimentais, o que está na origem de uma não adequação do modelo SFVOS aos dados experimentais de Doeringhaus.

A **Figura 46** apresenta um ajuste perfeito realizado com o modelo FMM, com 4 parâmetros de ajuste.

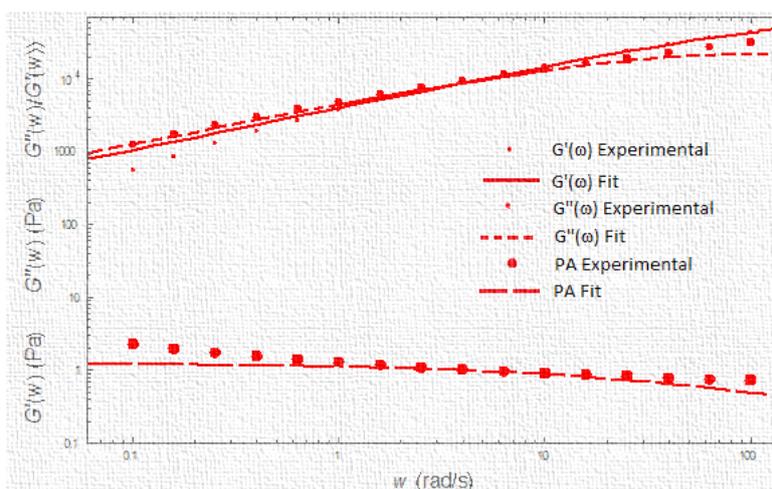


Figura 44 - Ajuste com o modelo SFVOF para as funções materiais do módulo complexo dinâmico para LDPE catalisado via peróxidos

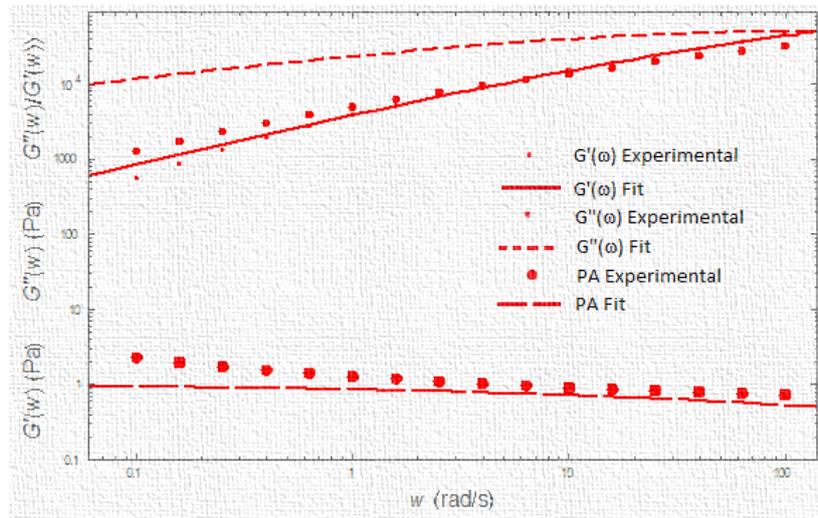


Figura 45 - Ajuste com o modelo SFVOS para as funções materiais do módulo complexo dinâmico para LDPE catalisado via peróxidos

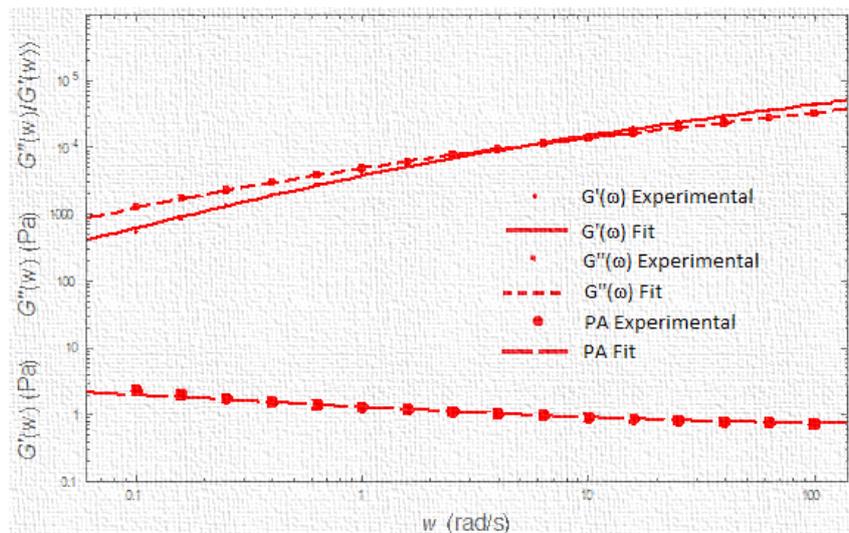


Figura 46 - Ajuste com o modelo FMM para as funções materiais do módulo complexo dinâmico para LDPE catalisado via peróxidos

Nas **Tabelas 12 - 14** são apresentados o resumo dos resultados de ajuste verificados nas **Figuras 44-46**. Conclui-se que para o modelo SFVOF, para o modelo SFVOS e para o modelo FMM os requisitos termodinâmicos são cumpridos o que torna todos os modelos válidos termodinamicamente.

Tabela 12 - Resultados de ajuste com o modelo SFVOF para EP NA 952-00 em SAOS

Parâmetro s	α	τ	η	R^2
$G'(\omega)$	0.568	0.009	819.8	0.9997
$G''(\omega)$				

PA

Tabela 13 - Resultados de ajuste com o modelo FMM para EP NA 952-00 em SAOS

Parâmetros	α	β	Φ_1	Φ_2	R^2
$G'(\omega)$					
$G''(\omega)$	0.336	0.825	11030	12230	1.000
PA					

Tabela 14 - Resultados de ajuste com o modelo SFVOF para EP NA 952-00 em SAOS

Parâmetros	α	μ	δ	ρ	R^2
$G'(\omega)$					
$G''(\omega)$	0.363	11.130	0.007	2.929×10^9	0.9999
PA					

MODELIZAÇÃO VISCOELÁSTICA FRACIONÁRIA EM ENSAIOS SAOS PARA LLDPE CATALISADO VIA CATALISADORES METALOCENOS

Nesta secção os dados experimentais de Doerpinghaus relativos a um LLDPE catalisado via metalocenos será ajustado a um modelo de SFVOF, a um modelo de SFVOS e a um modelo de FMM, cujas representações gráficas do ajuste aos dados experimentais (resina EM Exact 3132) estão representadas nas **Figuras 47 - 49**.

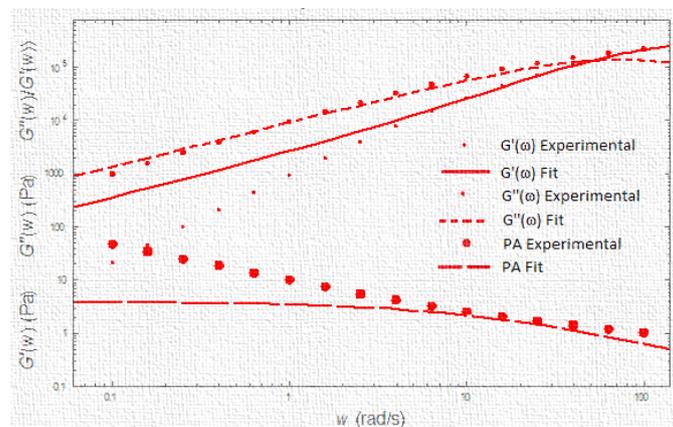


Figura 47 - Ajuste com o modelo SFVOF para as funções materiais do módulo complexo dinâmico para LLDPE catalisado via metalocenos

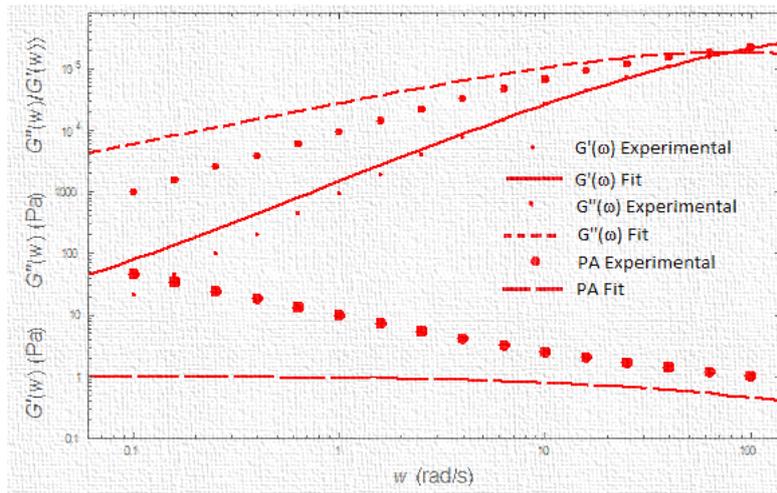


Figura 48 - Ajuste com o modelo SFVOS para as funções materiais do módulo complexo dinâmico para LLDPE catalisado via metalocenos

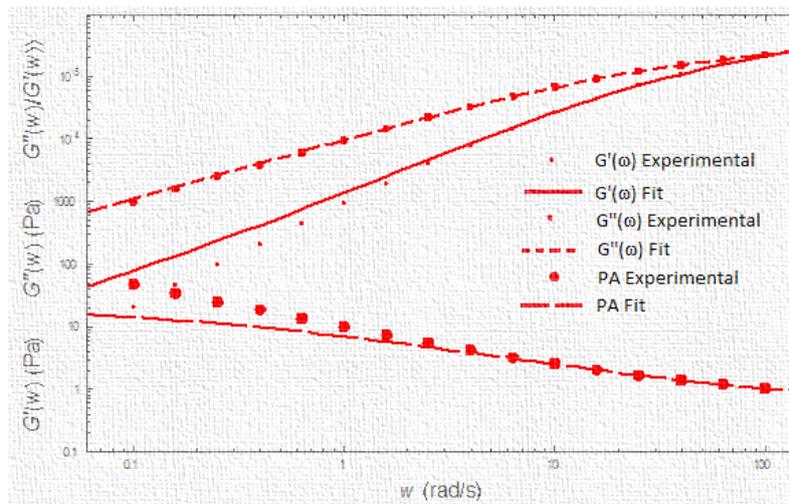


Figura 49 - Ajuste com o modelo FMM para as funções materiais do módulo complexo dinâmico para LLDPE catalisado via metalocenos

Verifica-se que o melhor ajuste é observado em todo o seu domínio para o modelo de FMM, como se pode observar na **Figura 49**. Relativamente ao ajuste observado na **Figura 48** e correspondente ao modelo de SFVOS, verifica-se um ajuste completamente desfasado, ao nível de $G''(\omega)$ ajustado. O modelo de SFVOF (ver **Figura 47**) apresenta para $\omega < 4$ rad/s desfasamento entre o modelo de SFVOF ajustado e os pontos experimentais, o que influencia $G'(\omega)$ e o ângulo de fase.

Na **Tabela 15 - 17** é possível observar os valores dos parâmetros para o modelo de SFVOF, de FMM e de SFVOS. Verifica-se para o modelo de SFVOF, o modelo de SFVOS e de FMM ajustes com elevado valor de

coeficiente de determinação, no entanto o mais significativo é para o modelo de FMM pois os pontos experimentais são os que mais se aproximam da função ajustada pelo modelo.

Em relação à validade termodinâmica todos os ajustes são válidos termodinamicamente de acordo com o estipulado no capítulo III, para todas as funções materiais.

Tabela 15 - Resultados de ajuste com o modelo SFVOF para EM Exact 3132 em SAOS

Parâmetro	α	τ	η	R^2
$G'(\omega)$				
$G''(\omega)$	0.837	0.014	4772	0.9999
PA				

Tabela 16 - Resultados de ajuste com o modelo FMM para EM Exact 3132 em SAOS

Parâmetros	α	β	Φ_1	Φ_2	R^2
$G'(\omega)$					
$G''(\omega)$	0.309	0.958	95120	10320	1.000
PA					

Tabela 17 - Resultados de ajuste com o modelo SFVOS para EM Exact 3132 em SAOS

Parâmetros	α	μ	δ	ρ	R^2
$G'(\omega)$					
$G''(\omega)$	0.672	10.27	0.013	136500	0.9999
PA					

CONCLUSÕES

Foi levantado um estado de arte detalhado sobre a reologia de Polímeros fundidos com os principais modelos utilizados actualmente que ilustra a necessidade de aferir quanto à utilização de modelos viscoelásticos fracionários na reologia de Polímeros fundidos.

Foi abordada a teoria das equações governativas na Reologia de Polímeros fundidos e abordaram-se os principais modelos conhecidos, tais como os modelos inelásticos e os viscoelásticos diferenciais e integrais, bem como se fez uma introdução à Reologia para uma maior compreensão da teoria associada a esta Dissertação. Fez-se ainda uma introdução à derivada fracionária de Caputo e ao cálculo fracionário.

Finalmente, foram realizadas duas ferramentas pedagógicas, uma ferramenta APIQUANT para a realização de ajustes com modelos fracionários e uma ferramenta APIQUAL para o estudo de modelos viscoelásticos fracionários. De seguida para aferir quanto à validade do ajuste foi realizada uma comparação com o ajuste de albumina de bovinos presente em Jaishankar, no entanto verificou-se que existia um erro relativo associado demasiadamente elevado, isto porque os pontos foram retirados do gráfico e foi infrutífera esta acção. Como tal, efetuou-se um estudo anexo com esta ferramenta APIQUANT para aferir quanto à sua aceitação pelos pares, que foi aceite e posteriormente publicada.

De seguida realizou-se um levantamento dos principais modelos viscoelásticos encontrados na literatura, o modelo de Springpot, modelo de FKVM, modelo de FMM, modelo de SFVOF, modelo de SFVOS e estudaram-se as funções materiais de $G(t)$ e de $J(t)$ bem como de ângulo de fase (PA), para estes modelos viscoelásticos fracionários.

No final desta dissertação procedeu-se ao ajuste de modelos viscoelásticos fracionários diversos com a ferramenta APIQUANT, tais como:

1) Ajuste de dados experimentais de um LLDPE catalisado por catalisadores via Ziegler - Natta;

2) Ajuste de dados experimentais de um PB em SAOS com o modelo de SFVOF e de FMM;

3) Ajuste de dados experimentais de um PS em SAOS com o modelo de SFVOF e de FMM;

4) Ajuste de dados experimentais de polímeros produzidos com a tecnologia Exxon Mobil, para o grade EM Exact 0201, para o modelo SFVOF;

5) Ajuste de dados experimentais em SAOS para um LDPE catalisado via catalisadores peróxido com os modelos de SFVOS, de SFVOF e de FMM;

6) Ajuste de dados experimentais em SAOS para um LLDPE catalisado via catalisadores metallocenos com os modelos de SFVOS, de SFVOF e de FMM;

De forma geral, os objetivos deste trabalho foram bem conseguidos e alcançou-se o objetivo desejado.

As ferramentas pedagógicas são funcionais e são disponibilizados em CD, em conjunto com a dissertação e existe a possibilidade de trabalhar e aplicar as ferramentas pedagógicas em estudos e projetos futuros.

Relativamente aos ajustes realizados, conclui-se que quanto maior o número de parâmetros melhor será a capacidade de realização de ajustes, como no caso do modelo de SFVOS e de FMM, no entanto não é eficiente utilizar modelos específicos de sólidos na modelação de comportamento típicos de fluidos e vice-versa (recomendam-se modelos viscoelásticos fracionários específicos para fluidos para ajuste de fluidos). De salientar ainda assim que somente utilizar o coeficiente de determinação não é suficiente na determinação da qualidade do modelo, pois deveria ter sido efetuado um tratamento estatístico do conjunto de parâmetros obtidos para cada ajuste.

Para projetos futuros o autor aconselha o estudo da adequação destes modelos a dendrímeros de PEG (Qi et al., 2009), que são polímeros híper-

ramificados, bem como a unificação da ferramenta pedagógica em um só com o mesmo programa ou com softwares diferentes, tipo Openfoam, e a possibilidade de efetuar o tratamento estatístico dos parâmetros ajustados.

BIBLIOGRAFIA

- Afonso, A.M., Oliveira, M.S.N., Oliveira, P.J., Alves, M.A., Pinho, F.T., 2012. The finite-volume method in computational rheology, in: Finite-Volume Methods - Powerful Means of Engineering Design. In- Tech Open Publishers, pp. 141-170. doi:<http://dx.doi.org/10.5772/38644>
- Alves, B.M.R., 2017. Modeling Insite ® Technology Ethylene α -olefin resins with Standard FOV fluid in 1D. J. King Saud Univ. - Eng. Sci. doi:[10.1016/j.jksues.2017.01.001](https://doi.org/10.1016/j.jksues.2017.01.001)
- ANSYS Polyflow: CFD for Extrusion, Forming & Molding [WWW Document], 2017. URL <http://www.ansys.com/products/fluids/ansys-polyflow> (accessed 3.5.17).
- Bagley, R.L., Torvik, P.J., 1983. A Theoretical Basis for the Application of Fractional Calculus to Viscoelasticity. J. Rheol. (N. Y. N. Y). 27, 201-210. doi:[10.1122/1.549724](https://doi.org/10.1122/1.549724)
- Barnes, H.A., Hutton, J.F., Walters, K.F.R.S., 1989. An Introduction to Rheology, 1st ed, Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics. Elsevier Science Publisher B.V., New York. doi:[10.1016/0377-0257\(89\)85015-3](https://doi.org/10.1016/0377-0257(89)85015-3)
- Bird, B.R., Armstrong, R.C., Hassanger, O., 1987. Dynamics of polymeric liquids, Fluid mechanics. J. Polym. Sci. Part C Polym. Lett. 25, 649. doi:[10.1002/pol.1987.140251211](https://doi.org/10.1002/pol.1987.140251211)
- Caputo, M., 1974. Vibrations of an infinite viscoelastic layer with a dissipative. J. Acoust. Soc. Am. 56, 897-904. doi:[10.1121/1.1903344](https://doi.org/10.1121/1.1903344)
- Caputo, M., Mainardi, F., 1971. Linear models of dissipation in anelastic solids. La Riv. del Nuovo Cim. 1, 161-198. doi:[10.1007/BF02820620](https://doi.org/10.1007/BF02820620)
- Castro, A.G., Covas, J.A., Diogo, A.C., 2013. Reologia e suas aplicações industriais, 2013th ed. Lisboa: Instituto Piaget, Lisboa.
- Diethelm, K., Ford, N.J., Freed, A.D., Luchko, Y., 2005. Algorithms for the Fractional Calculus : A Selection of Numerical Methods. Comput. Methods Appl. Mech. Eng. 194, 743-773. doi:[10.1016/j.cma.2004.06.006](https://doi.org/10.1016/j.cma.2004.06.006)
- Doerpinghaus, P.J., 2002. Flow Behavior of Sparsely Branched Flow

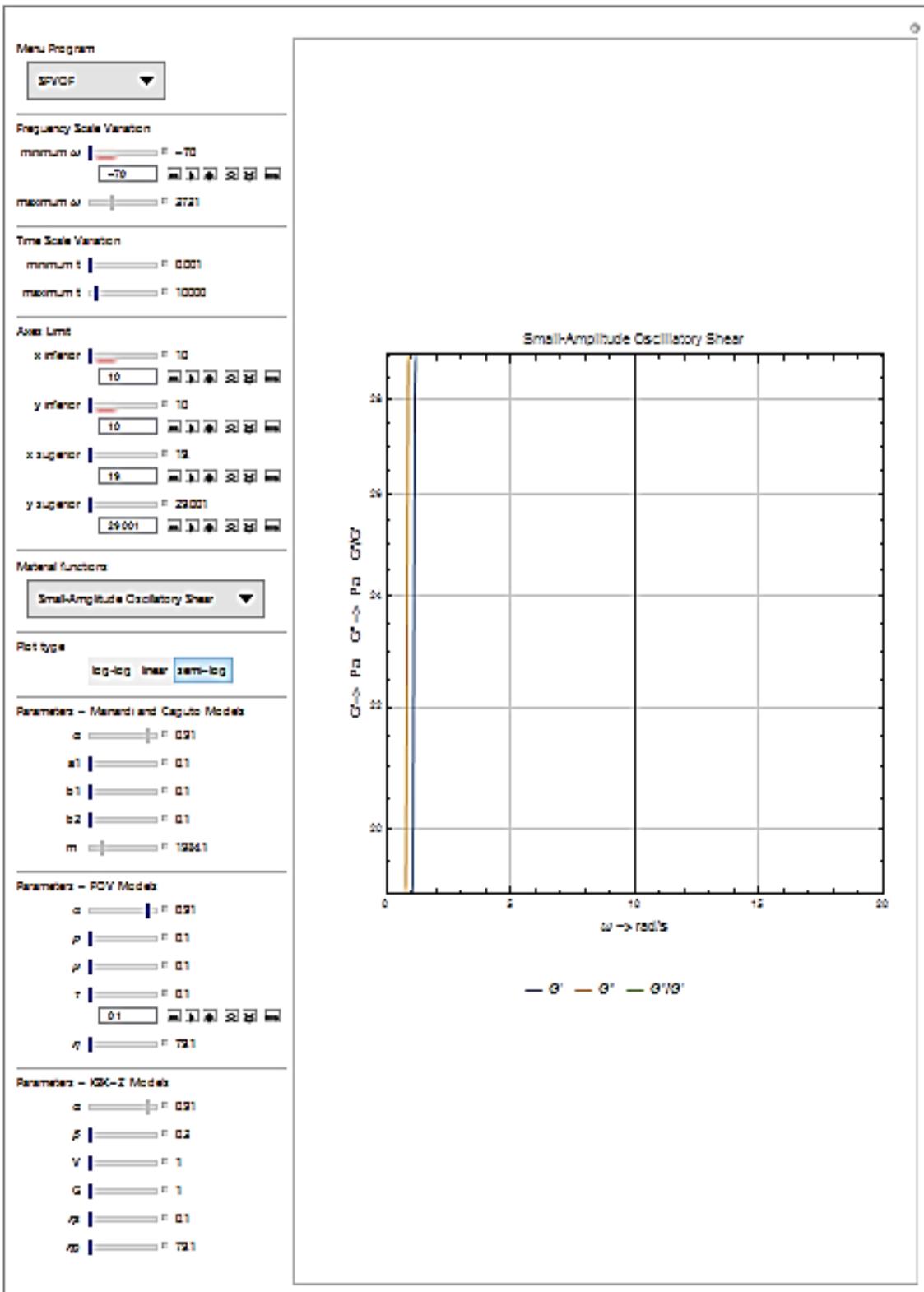
- Behavior of Sparsely Branched Metallocene-Catalyzed Polyethylenes. Faculty of the Virginia Polytechnic Institute and State University.
- Farias, T.M., 2009. Determinação de espectros de relaxação e distribuição de massa molar de polímeros lineares por reometria.
- Freed, A., Diethelm, K., Luchko, Y., 2002. Fractional-Order Viscoelasticity (FOV): Constitutive Development Using the Fractional Calculus: First Annual Report.
- Friedrich, C., Schiessel, H., Blumen, A., 1999. Constitutive behavior modeling and fractional. *Adv. Flow Rheol. Non-Newtonian Fluids* 8, 429–466. doi:[http://dx.doi.org/10.1016/S0169-3107\(99\)80038-0](http://dx.doi.org/10.1016/S0169-3107(99)80038-0)
- Galindo-Rosales, F.J., Rubio-Hernández, F.J., 2010. Numerical Simulation in Steady flow of Non-Newtonian Fluids in Pipes with Circular Cross-Section, in: *Numerical Simulations - Examples and Applications in Computational Fluid Dynamics*. InTech, p. 440.
- Gemant, A., 1938. XLV. On fractional differentials. London, Edinburgh, Dublin *Philos. Mag. J. Sci.* 25, 540–549. doi:[10.1080/14786443808562036](https://doi.org/10.1080/14786443808562036)
- Gemant, A., 1936. A method of analyzing experimental results obtained from elasto-viscous bodies. *J. Appl. Phys.* 7, 311–317. doi:[10.1063/1.1745400](https://doi.org/10.1063/1.1745400)
- Gloeckle, W.G., Nonnenmacher, T.F., 1991. Fractional integral operators and Fox functions in the theory of viscoelasticity. *Macromolecules* 24, 6426–6434. doi:[10.1021/ma00024a009](https://doi.org/10.1021/ma00024a009)
- Gonçalves, N.D., Carneiro, O.S., Nóbrega, J.M., 2013. Design of complex profile extrusion dies through numerical modeling. *J. Nonnewton. Fluid Mech.* 200, 103–110. doi:[10.1016/j.jnnfm.2013.02.007](https://doi.org/10.1016/j.jnnfm.2013.02.007)
- Jaishankar, A., 2013. “Fractional Rheological Constitutive Equations.”
- Jaishankar, a., McKinley, G.H., 2012. Power-law rheology in the bulk and at the interface: quasi-properties and fractional constitutive equations. *Proc. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci.* 1–21. doi:[10.1098/rspa.2012.0284](https://doi.org/10.1098/rspa.2012.0284)
- Laurini, M.P., Hotta, L.K., 2008. Inferência indireta em modelos fracionários

- de taxas de juros de curto prazo, WPE: 128/2008.
- Lora, F.A., Yurgel, C.C., Folle, L., Schaeffer, L., 2010. Projeto computacional de ferramenta para produção de componentes automotivos 9.
- Machado, J.T., Kyriakova, V., Mainardi, F., 2011. Recent history of fractional calculus. *Commun. Nonlinear Sci. Numer. Simul.* 16, 1140–1153. doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.cnsns.2010.05.027>
- Macosko, C., 1994. *Rheology: Principles, Measurements and Applications, Powder Technology*. John Wiley & Sons, New York. doi:10.1016/S0032-5910(96)90008-X
- Mainardi, F., 2010. *Fractional Calculus and Waves in Linear Viscoelasticity*. doi:10.1142/9781848163300
- Mainardi, F., Spada, G., 2011. Creep, relaxation and viscosity properties for basic fractional models in rheology. *Eur. Phys. J. Spec. Top.* 193, 133–160. doi:10.1140/epjst/e2011-01387-1
- Marsden, J., Weinstein, A., 1985. *Calculus I, Second Edi.* ed. Springer, New York.
- Mathias, T.R. dos S., Andrade, K.C.S., Rosa, C.L. da S., Silva, B.A., 2013. Avaliação do comportamento reológico de diferentes iogurtes comerciais. *Brazilian J. Food Technol.* 16, 12–20. doi:10.1590/S1981-67232013005000004
- Maxwell, J.C., 1867. XV. On the Dynamical Theory of Gases. *Philos. Transic. R. Soc. London* 157, 49–88. doi:10.1098/rstl.1867.0004
- McLeish, T.C.B., Larson, R.G., 1998. Molecular constitutive equations for a class of branched polymers: The pom-pom polymer. *J. Rheol. (N. Y. N. Y.)*. 42, 81. doi:10.1122/1.550933
- Normand, M.D., Eisenberg, M., Peleg, M., 2012. Choosing Initial Parameter Values For Nonlinear Regression.
- Nutting, P.G., 1921. A New General Law of Deformation. *J. Franklin Inst.* 191, 679–685. doi:[http://dx.doi.org/10.1016/S0016-0032\(21\)90171-6](http://dx.doi.org/10.1016/S0016-0032(21)90171-6)
- Oliveira, R.C. de, Rossi, R.M., Barros, S.T.D. de, 2012. Estudo reológico da polpa de morango (*Fragaria vesca*) em diferentes temperaturas. *Acta*

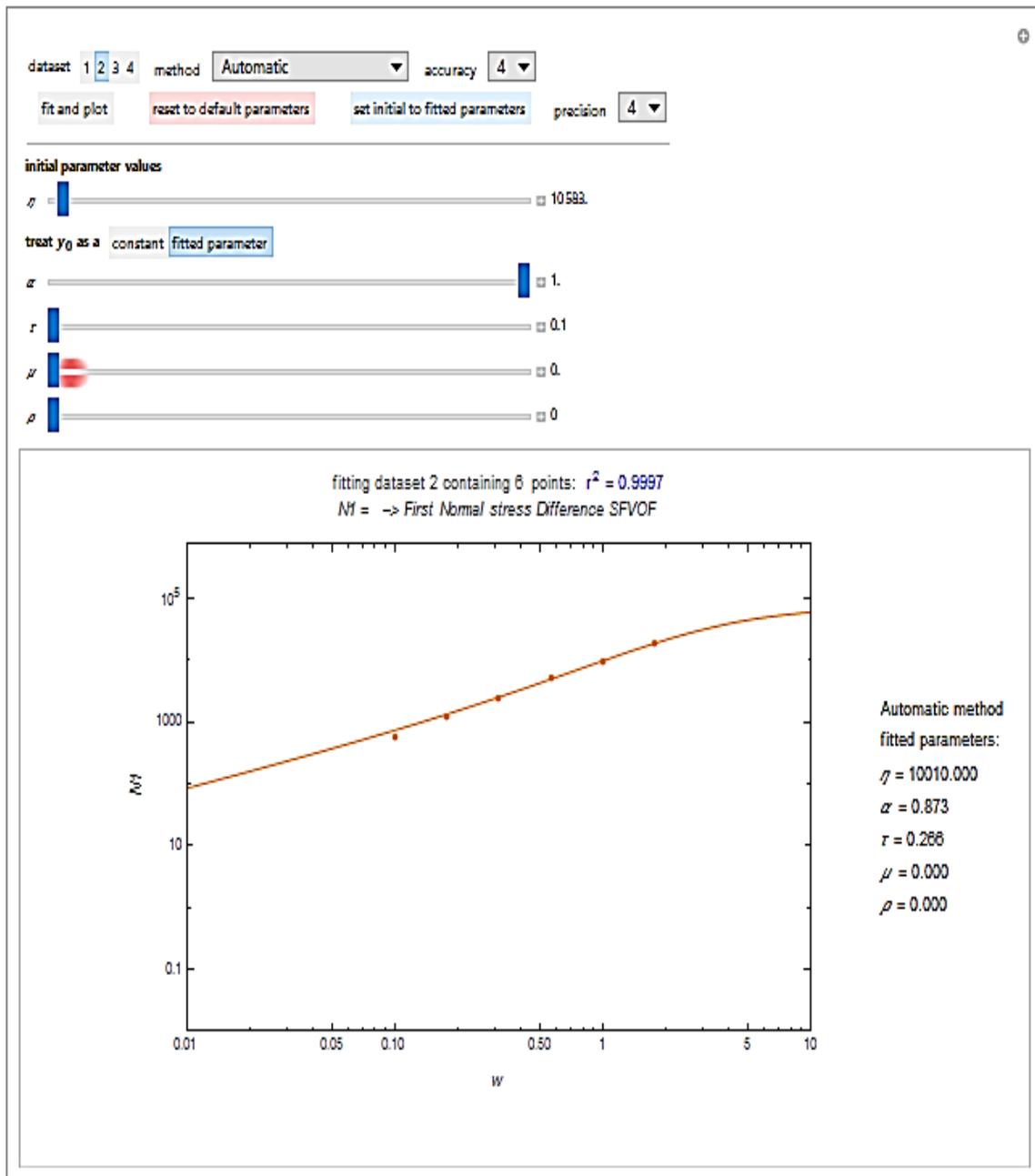
- Sci. Technol. 34, 283–288. doi:10.4025/actascitechnol.v34i3.7833
- OpenFOAM | Free CFD Software | The OpenFOAM Foundation [WWW Document], 2017. URL <https://openfoam.org/> (accessed 3.5.17).
- Padilla, P.A., Abreu, H.D., Mumañ, F.C., 2008. Cálculo Fraccionario 1–26.
- Pinho, F.M.C.T. de, 2003. Cálculo De Escoamentos De Fluidos Não Newtonianos Em Regime Laminar.
- Pritz, T., 2003. Five-parameter fractional derivative model for polymeric damping materials. *J. Sound Vib.* 265, 935–952. doi:10.1016/S0022-460X(02)01530-4
- Qi, R., Gao, Y., Tang, Y., He, R.-R., Liu, T.-L., He, Y., Sun, S., Li, B.-Y., Li, Y.-B., Liu, G., 2009. PEG-conjugated PAMAM dendrimers mediate efficient intramuscular gene expression. *AAPS J.* 11, 395–405. doi:10.1208/s12248-009-9116-1
- Santana, A.M., 2010. Aplicação das derivadas. Ji-Paraná.
- Saxena, A., Sahay, B., 2005. Computer aided engineering design. Springer Nethern. doi:10.1007/1-4020-3871-2
- STAR-CD [WWW Document], n.d. URL <http://mdx.plm.automation.siemens.com/star-cd> (accessed 3.5.17).
- Tzikang, C., 2000. Determining a Prony Series for a Viscoelastic Material From Time Varying Strain Data. Nasa.
- Welch, S.W.J., Rorrer, R.A.L., Duren, R.G., 1999. Application of time-based fractional calculus methods to viscoelastic creep and stress relaxation of materials. *Mech. Time-Dependent Mater.* 3, 279–303. doi:10.1023/A:1009834317545

ANEXOS

INTERFACE DA FERRAMENTA APIQUAL



INTERFACE DA FERRAMENTA APIQUANT



1.2 9.3. MANUAL DA FERRAMENTA PEDAGÓGICA APIQUAL

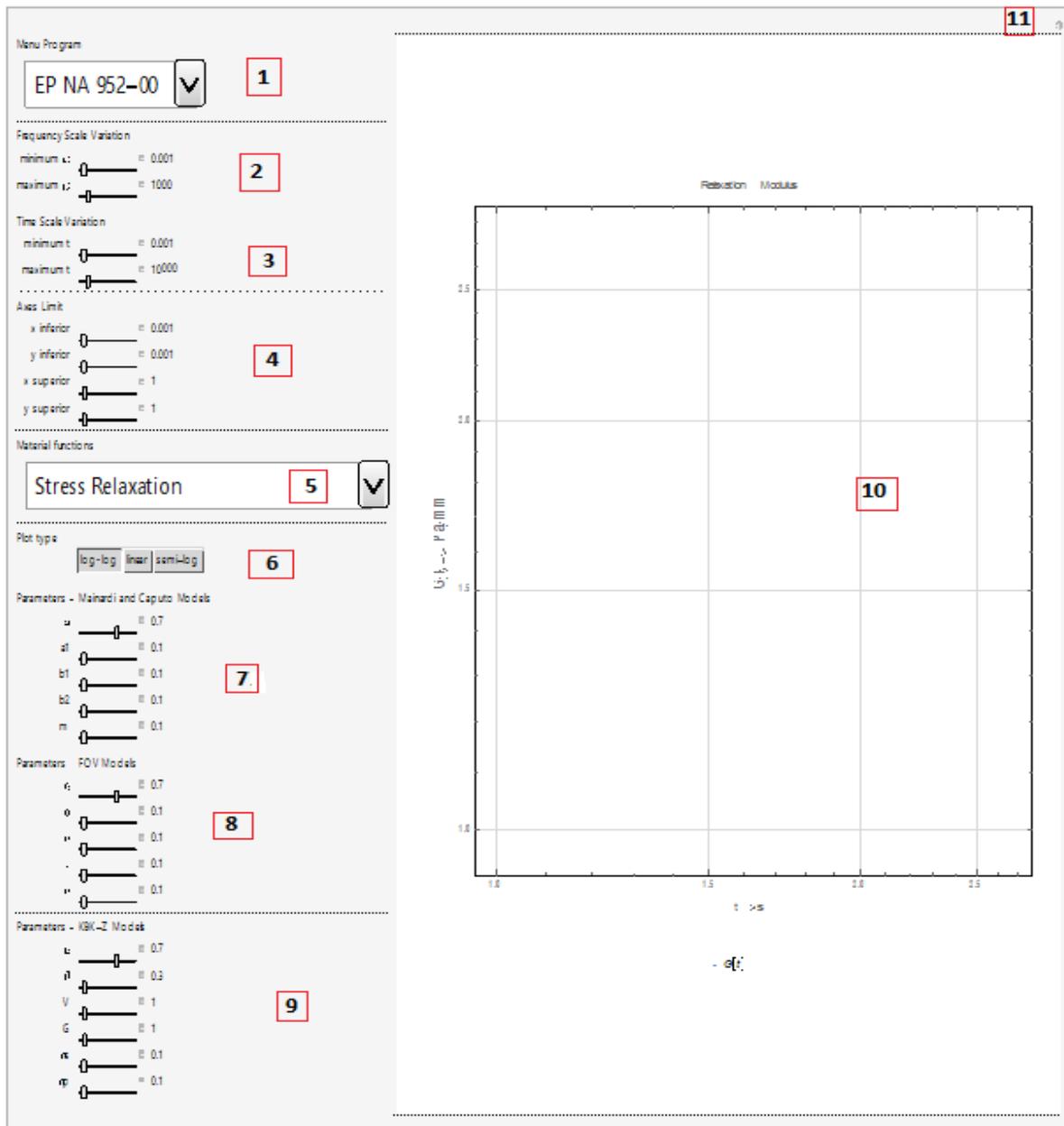


Figura I - Ferramenta pedagógica APIQUAL

A ferramenta pedagógica (Figura I) constitui-se por um sistema de controlos, uma componente de visualização de imagens, entre outras opções. Em 1, temos Menu Program, que contém, informações de dados que se utilizou no ajuste, uma componente ligada ao estudo das funções materiais viscoelásticas fracionárias, bem como uma componente de ajuste qualitativo e uma componente de ajuste automático.

Em 4 é possível variar a escala dos eixos, relativamente a um máximo e a um mínimo, no respeitante ao eixo do x e ao eixo dos y. Foi ainda cuidadosamente introduzida uma potencialidade na qual é possível para uma dada função material controlar a frequência angular, 2, e a escala de tempo, 3.

Os gráficos apresentam-se em escala log-log, linear e semi-log, controlam-se em 6 e em 5 temos as funções materiais incluídas, de onde se destaca, o módulo de relaxação, o módulo de fluência, bem como o módulo de perda, o módulo de armazenamento e o ângulo de fase. Obtendo-se o gráfico numa escala log-log, por exemplo, escolhendo-se a função material do programa selecionado, poderemos manipular determinados gráficos através de parâmetros que fazem parte dos controlos principais. Em 7 temos os parâmetros correspondentes a modelos constitutivos fracionários de primeira e de segunda geração, em 8 os parâmetros apresentados funcionam somente para os modelos de ordem fracionária viscoelástica e em 9 temos os parâmetros correspondentes aos modelos mais recentes, os de terceira geração de Maxwell e de Zener. Os gráficos visualizam-se na área correspondente a 10 e têm legenda.

Em 11, o menu que nos se apresenta é o Menu Bookmarks/ Autorun , que se obtém através do clique no mouse esquerdo, como observado na Figura 15.

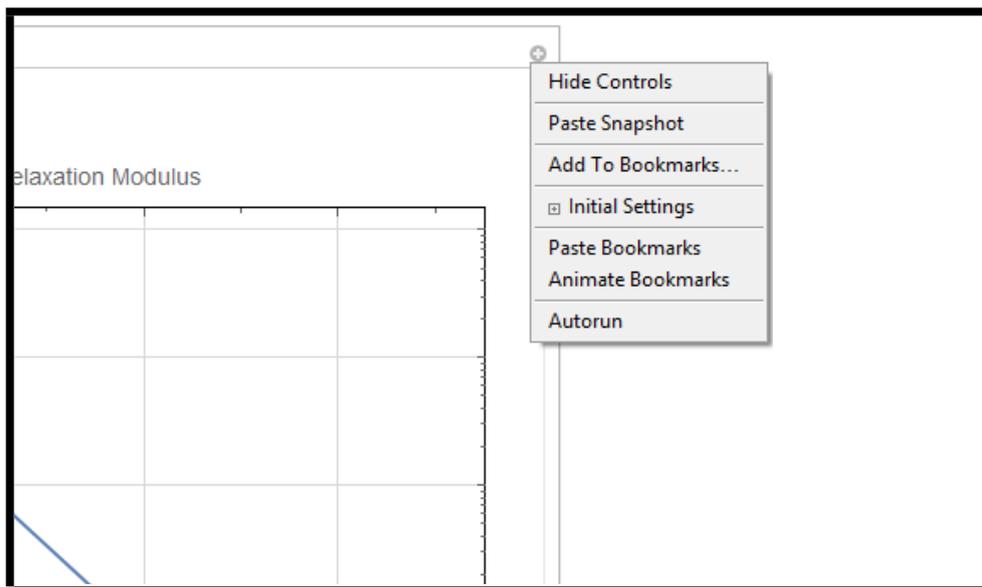


Figura II - Menu Bookmarks/Autorun

O menu da figura II é um menu complexo mas bastante completo e versátil. Hide Controls, permite a ocultação de controlos e somente a visualização gráfica. Paste Snapshot permite a cópia do gráfico e através de uma função dinâmica permite-o visualizar independentemente d aplicação numa outra linha de comando. A opção de salvaguarda de condições gráficas corresponde a Add To Bookmarks, mas o restauro das condições iniciais é possível com Initial Settings. Os dados guardados podem ser “ transportados” para uma outra linha de comando através de Paste Bookmarks. Mesmo assim todos os dados guardados podem ser visualizados como uma animação, através de Animate Bookmarks.

A empresa Wolfram introduziu um comando Autorun, onde através de uma demonstração, a aplicação mostra tudo o que os controlos permitirão realizar.

Ainda com um clique direito no mouse em 10, na área do gráfico (Ver figura III), poderemos ainda ter mais opções.

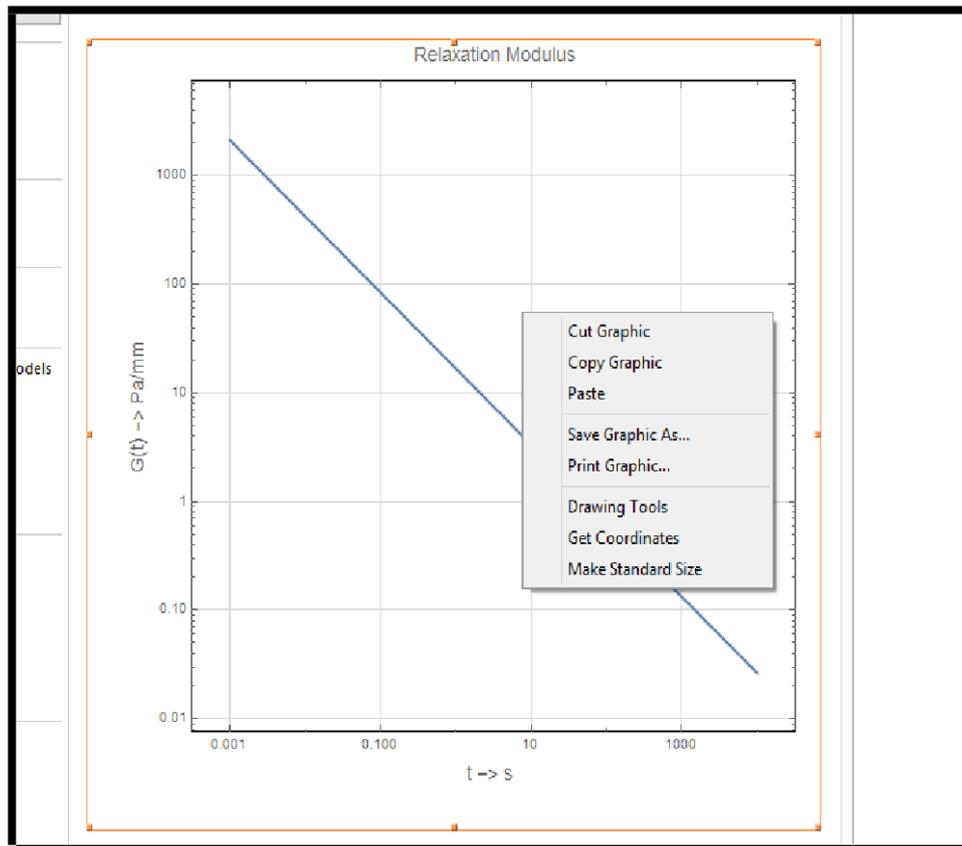


Figura III - Menu gráfico

Entre elas destacam-se:

- 1 - Cut graphic, que permite cortar o gráfico e fazer um corta-cola
- 2 - Copy Graphic - Permite copiar esse gráfico sem o cortar
- 3 - Paste - Permite através da opção colar sobrepor gráficos a este, desde que a escala de eixos seja semelhante.
- 4- Save Graphic as: -Guarda o gráfico existente em variados formatos digitais
- 5-Print Graphic -Permite a impressão do gráfico com recurso a uma impressora;
- 6- Drawing Tools - Aparecem as ferramentas uteis manipular a imagem do Gráfico, ao estilo da aplicação para Windows, o Paint.

6.1. Tools - Do comando Tools, consta a um comando para seleção, movimento e redimensionamento de componentes da area do

gráfico. Pontos, linhas, segmentos de linha, círculos, curvas, discos e polígonos podem ser introduzidos na área do gráfico. Mas pode ainda introduzir-se texto.

6.2. Operations -este comando permite realizar novos gráficos, agrupar, ordenar, alinhar e distribuí-los;

6.3. Preenchimento -Permite o controlo da cor e da opacidade da área de fundo do gráfico;

6.4. Stroke -Esta função está relacionada com as linhas das funções materiais, nomeadamente das cores, das suas opacidades e espessuras. As linhas Podem ainda variar desde o contínuo até ao tracejado.

6.5. Text -Nesta secção introduz-se o texto pretendido no nosso gráfico, podemos alterar o tamanho da letra, coloca-la em negrito, itálico, sublinhado. Controla-se ainda o alinhamento cor de letra e a sua transparência. Todas as novas formatações podem ser apagadas e é possível obter as formatações iniciais;

6.6. - Get Coordinates - Permite obter pontos relativos a funções materiais viscoelásticas fracionárias;

6.7. - Make Standard Size -Proporciona uma imagem com um formato padrão;

MANUAL DA FERRAMENTA PEDAGÓGICA APIQUANT

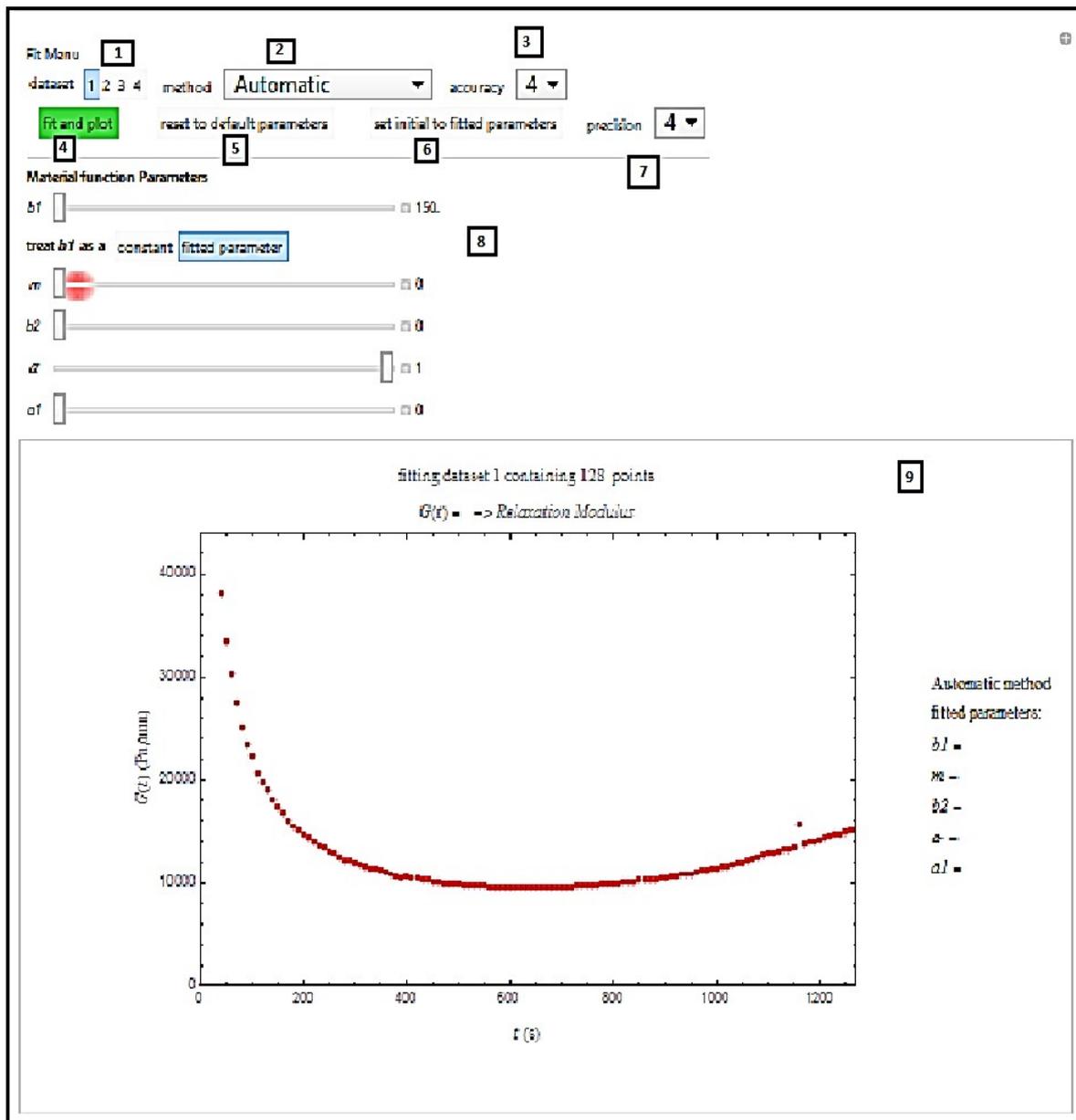


Figura IV - Ferramenta Pedagógica APIQUANT

Legenda da figura:

- 1- Dataset: Corresponde aos dados de cada função Material que se pretende ajustar, 1 corresponde aos dados para Equistar Petrothene NA 952-00, 2 a Exxon Mobil NTX 101, 3 a Exxon Mobil Exact 0201 e corresponde por fim a Exxon Mobil Exact 3132;

- 2- Corresponde ao método de ajuste, repartindo-se em automático e gradiente;
- 3- Corresponde à precisão final com que o ajuste é feita e ao número de algarismos significativos apresentados após a obtenção do ajuste seja por gradiente seja pelo método automático;
- 4- Botão de Ajuste, que após clique permite obter o ajuste final;
- 5- Permite voltar aos parâmetros padrão impostos pela aplicação desenvolvida de ajuste;
- 6- Permite utilizar os parâmetros ajustados como parâmetros iniciais de um novo ajuste;
- 7- Precisão dos parâmetros a ajustar, antes do clique no Fit and Plot, o botão;
- 8- Constitui-se pelo comando que permite a variação do parâmetro. Geralmente para a classe de modelos foi representado todos os parâmetros representativos da geração a que ele pertence e os parâmetros que não pertençam à função material estão bloqueados e iguais a 0. Existe o primeiro parâmetro que pode ainda ser considerado constante ou como um valor de ajuste;
- 9- A esta seção corresponde à área do gráfico. O gráfico tem legendas nos eixos correspondentes às unidades e estão legendados no topo, com o número do dataset e ainda com o tipo de Função Material fracionária; No espaço a direita temos os parâmetros que serão recebidos automaticamente, com o nível de precisão dado por 3;

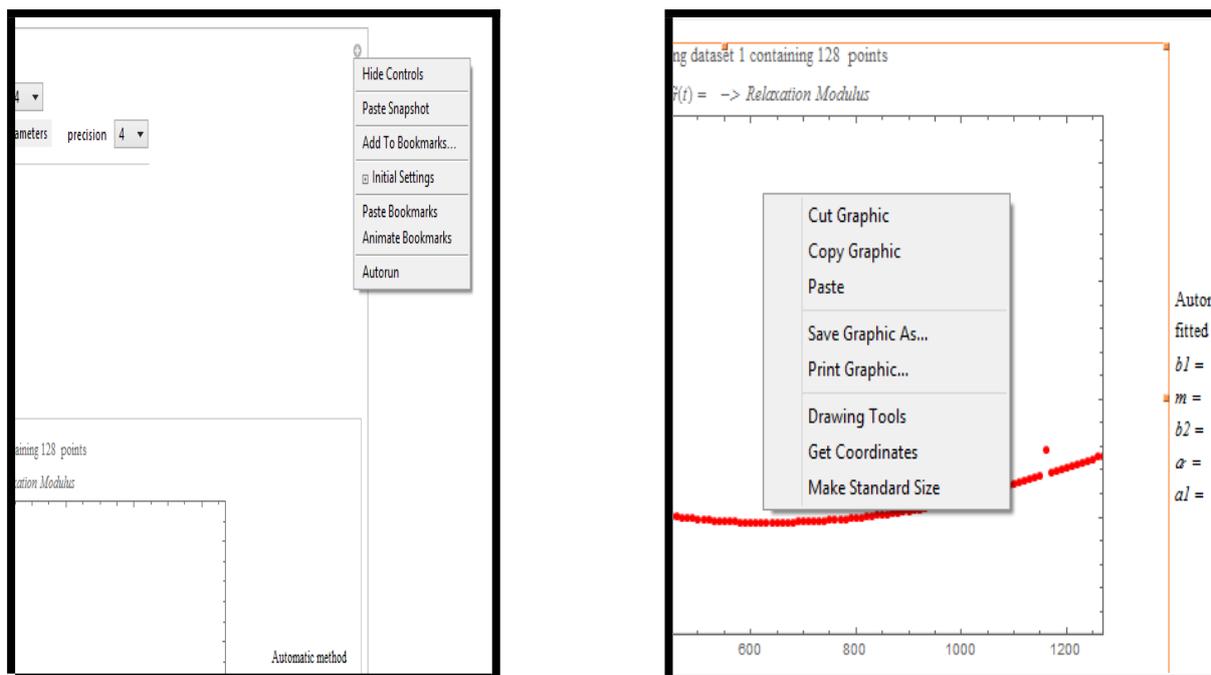


Figura V-VI - Menu Bookmarks/Autorun e menu gráfico

Tal como na ferramentas pedagógica está disponível a mesma opção no canto superior direito, da aplicação e o clique direito no mouse na área do gráfico gera as mesmas opções que permitem um maior usufruto da aplicação.

Entre elas destacam-se:

- 1 - Cut graphic, que permite cortar o gráfico e fazer um corta-cola
- 2 - Copy Graphic - Permite copiar esse gráfico sem o cortar
- 3 - Paste - Permite através da opção colar sobrepor gráficos a este, desde que a escala de eixos seja semelhante.
- 4- Save Graphic as: -Guarda o gráfico existente em variados formatos digitais
- 5-Print Graphic -Permite a impressão do gráfico com recurso a uma impressora;
- 6- Drawing Tools - Aparecem as ferramentas uteis manipular a imagem do Gráfico, ao estilo da aplicação para Windows, o Paint.

6.1. Tools – Do comando Tools, consta a um comando para seleção, movimento e redimensionamento de componentes da area do gráfico. Pontos, linhas, segmentos de linha, círculos, curvas, discos e polígonos podem ser introduzidos na área do gráfico. Mas pode ainda introduzir-se texto.

6.2. Operations –este comando permite realizar novos gráficos, agrupar, ordenar, alinhar e distribui-los;

6.3. Preenchimento –Permite o controlo da cor e da opacidade da área de fundo do gráfico;

6.4. Stroke –Esta função está relacionada com as linhas das funções materiais, nomeadamente das cores, das suas opacidades e espessuras. As linhas Podem ainda variar desde o contínuo até ao tracejado.

6.5. Text –Nesta secção introduz-se o texto pretendido no nosso gráfico, podemos alterar o tamanho da letra, coloca-la em negrito, itálico, sublinhado. Controla-se ainda o alinhamento cor de letra e a sua transparência. Todas as novas formatações podem ser apagadas e é possível obter as formatações iniciais;

6.6. - Get Coordinates – Permite obter pontos relativos a funções materiais viscoelásticas fracionárias;

6.7. - Make Standard Size –Proporciona uma imagem com um formato padrão;