



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
“JÚLIO DE MESQUITA FILHO”
Campus de São José do Rio Preto

ANDREA CAPELLI

INFLUÊNCIA DA FAIXA DE TAXAS DE DEFORMAÇÃO NA PRECISÃO DE
CARACTERIZAÇÕES REOLÓGICAS DE FLUIDOS

São José do Rio Preto - SP

2012

ANDREA CAPELLI

INFLUÊNCIA DA FAIXA DE TAXAS DE DEFORMAÇÃO NA PRECISÃO DE
CARACTERIZAÇÕES REOLÓGICAS DE FLUIDOS

Dissertação apresentada para obtenção do título de Mestre em Engenharia e Ciência de Alimentos, área de Engenharia de Alimentos junto ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Alimentos do Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Campus de São José do Rio Preto.

Orientador: Prof. Dr. Javier Telis Romero
Coorientadora: Profa. Dra. Ana Lúcia Gabas

São José do Rio Preto - SP

2012

Capelli, Andrea.

Influência da faixa de taxas de deformação na precisão de caracterizações reológicas de fluidos/ Andrea Capelli. - São José do Rio Preto: [s.n.], 2012.

89 f.: il.; 30 cm.

Orientador: Javier Telis Romero

Coorientadora: Ana Lúcia Gabas

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista, Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas

1. Reologia. 2. Biocombustíveis. 3. Biodiesel. 4. Viscosidade. I. Telis-Romero, J. II. Gabas, A. L. III. Universidade Estadual Paulista, Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas. IV. Título.

CDU – 531.828

ANDREA CAPELLI

INFLUÊNCIA DA FAIXA DE TAXAS DE DEFORMAÇÃO NA PRECISÃO DE
CARACTERIZAÇÕES REOLÓGICAS DE FLUIDOS

Dissertação apresentada para obtenção do título de Mestre em Engenharia e Ciência de Alimentos, área de Engenharia de Alimentos junto ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Alimentos do Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Campus de São José do Rio Preto.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Javier Telis Romero
(Presidente/Orientador – DETA/IBILCE)

Prof. Dr. José Francisco Lopes Filho
(2º Examinador – DETA/IBILCE)

Prof. Dr. Luis Antonio Minin
(3º Examinador – DTA/UFV)

São José do Rio Preto, 21 de Setembro de 2012.

Aos meus amores, incentivadores, que têm estado
ao meu lado em cada passo desta caminhada: Mineiro, Nina e Ícaro.

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Javier Telis Romero, pela orientação livre e por sempre acreditar em mim, e à Profa. Dra. Ana Lúcia Gabas, por todo o auxílio como coorientadora deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Vanildo Luiz Del Bianchi, pelas contribuições dadas no exame de qualificação, e ao Prof. Dr. José Francisco Lopes Filho, pelos ensinamentos, considerações na qualificação, e por participar como membro titular da banca examinadora em minha defesa.

À prezada Profa. Dra. Vânia Regina Nicoletti Telis, um guia nesta etapa e um exemplo a ser seguido.

Ao Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas (Ibilce), minha casa há 20 anos, que me proporcionou todas as oportunidades que aproveitei como únicas.

Ao CNPQ, pelo auxílio financeiro (Processo No. 402484/2009-6).

Aos professores e colegas da pós-graduação, pelo companheirismo na tarefa de aprender mais e de novo.

A todos os colegas do Cursinho Alternativo, em especial ao José Donizete, Ademir, Fernanda, William Habaro e Chopes, que tantos lamentos e euforias toleraram ao longo deste mestrado, e que aprenderam um pouco de Reologia, mesmo sem querer. À Marianna, por sua colaboração.

À minha cunhada e colega Ana Carolina da Silva, incentivadora deste projeto de mestrado.

Ao meu amigo Pedro Junior, parceiro de todas as horas.

Ao meu pai Zoenir (*in memorian*), pelo seu amor.

À minha mãe Leda, por nunca me deixar desistir e por sempre se orgulhar de mim.

Aos meus irmãos: Luciana, Rodrigo, Carolina e Fernanda, por me fazerem sentir-me tão especial.

Aos meus queridos filhos, Nina e Ícaro, razão de minha vida, que me preenchem de amor, e que valorizam cada instante compartilhado.

E especialmente, ao meu amor, Mineiro, que me orientou, consolou, sorriu e chorou com cada conquista nossa. Obrigada!

Finalmente, agradeço aos céus, pela energia boa, pela vida que tenho, pela felicidade.

“Vou ficar mais um pouquinho
Para ver se eu aprendo alguma coisa
Nesta parte do caminho...”

Tulipa Ruiz

RESUMO

Muitos trabalhos acadêmicos vêm sendo realizados atualmente a respeito da caracterização reológica de diversos fluidos. O problema é que os reômetros comerciais apresentam, em muitos casos, imprecisões, que se relacionam a diversos fatores, como os ligados às próprias condições de fluxo durante as análises. A escolha da faixa de taxas de deformação em que devem ser realizadas as análises é fundamental para a obtenção de resultados mais precisos. Neste trabalho realizou-se a caracterização reológica, em diferentes temperaturas, do diesel B, mistura de diesel (95 %) com biodiesel (5 %) que é distribuída em postos de combustíveis em todo o território brasileiro. Todas as análises reológicas foram realizadas em um reômetro rotacional AR-G2, marca TA Instruments, utilizando-se geometria de cilindros concêntricos. Verificou-se e descartou-se a influência do tempo sobre o comportamento reológico do fluido. Diferentes faixas de taxas de deformação foram testadas e fluidos de calibração foram utilizados para validar a escolha da melhor faixa de taxas de deformação. Determinaram-se curvas de escoamento e de viscosidade, e diferentes modelos reológicos – Newton, Ostwald de Waele, Bingham e Herschel-Bulkley – foram testados, buscando o melhor ajuste aos dados experimentais. As análises realizadas com os fluidos de calibração mostraram que o reômetro apresentava-se apropriado para a caracterização reológica de fluidos Newtonianos, especialmente em faixa de taxas de deformação entre 10 s^{-1} e 500 s^{-1} , para fluidos com viscosidade de ordem 10^{-1} Pa.s a 1 Pa.s . A viscosidade da água foi verificada a $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ e estava de acordo com a literatura, quando verificada em faixa de taxas de deformação entre 10 s^{-1} e 100 s^{-1} . O diesel B foi mais bem caracterizado reologicamente em faixa de taxas de deformação entre 10 s^{-1} e 500 s^{-1} , tendo apresentado comportamento Newtoniano em todas as temperaturas testadas. A influência da temperatura sobre os parâmetros reológicos obtidos para o diesel B foi avaliada entre $10\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $40\text{ }^{\circ}\text{C}$. Uma equação polinomial do segundo grau foi a que melhor descreveu a influência da temperatura sobre a viscosidade do diesel B, mas uma equação potencial também apresentou bom ajuste. Uma equação do tipo de Arrhenius resultou em energia de ativação $68,6697\text{ J/mol}$.

Palavras-chave: reologia, diesel, biodiesel, temperatura, cilindros concêntricos, viscosidade.

ABSTRACT

Many academic studies have currently been conducted regarding the rheological characterization of several fluids. The problem is that commercial rheometers, in many cases, have inaccuracies that are associated to different factors such as those related to flow conditions during analysis. The choice of the range of strain rates in which the analysis must be performed is essential in order to obtain more accurate results. In this work the rheological characterization of diesel B, mixture of diesel (95%) and biodiesel (5%), which is distributed at gas stations throughout the Brazilian territory, was performed at different temperatures. All rheological analyzes were performed on an AR-G2 TA Instruments rotational rheometer, using concentric cylinder geometry. The time influence on the rheological behavior of the fluid was checked and discarded. Different ranges of strain rates were tested and calibration fluids were used to validate the choice of the best range of strain rates. Flow curves and viscosity were determined, and different rheological models – Newton, Ostwald of Waele, Bingham and Herschel-Bulkley – were tested, seeking the best fit to the experimental data. The analyzes performed with the calibration fluids showed that the rheometer was suitable for the rheological characterization of Newtonian fluids, especially in the range of strain rates between 10 s^{-1} and 500 s^{-1} for fluids with a viscosity of the order 10^{-1} Pa.s a 1 Pa.s . The water viscosity was checked at $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ and it was in agreement with the literature, when seen in the range of strain rates between 10 s^{-1} and 100 s^{-1} . Diesel B was better characterized rheologically in range of strain rates between 10 s^{-1} and 500 s^{-1} , and presented Newtonian behavior at all tested temperatures. The temperature influence on the rheological parameters obtained for diesel B was assessed between 10°C and 40°C . A second-degree polynomial equation was the one that best described the influence of temperature on the diesel B viscosity, but a potential equation also provided a good fit. An Arrhenius equation resulted in activation energy 68.6697 J / mol .

Keywords: rheology, diesel, biodiesel, temperature, concentric cylinders, viscosity.

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 – Modelos reológicos para fluidos não-Newtonianos independentes do tempo.....	26
Tabela 3.1 – Propriedades do S60 e do S600, em temperatura de 25° C.....	34
Tabela 3.2 – Especificações do reômetro AR-G2.....	38
Tabela 3.3 – Dimensões da geometria de cilindros concêntricos.....	39
Tabela 4.1 – Coeficientes de determinação dos ajustes realizados com S60.....	45
Tabela 4.2 – Parâmetros reológicos resultantes dos ajustes realizados com S60.....	45
Tabela 4.3 – Coeficientes de determinação dos ajustes realizados com S600.....	48
Tabela 4.4 – Parâmetros reológicos resultantes dos ajustes realizados com S 600.....	49
Tabela 4.5 – Dados de fluxo do diesel B, em 25° C, em três rampas de taxas de deformação.....	56
Tabela 4.6 – Coeficientes de determinação dos ajustes realizados com diesel B, em taxas de deformação entre 1 s ⁻¹ e 1000 s ⁻¹ , em diferentes temperaturas.....	61
Tabela 4.7 – Parâmetros reológicos do diesel B referentes aos modelos de Newton e Bingham, em diferentes temperaturas.....	62
Tabela 4.8 – Parâmetros reológicos do diesel B referentes aos modelos de Ostwald de Waele e Herschel-Bulkley, em diferentes temperaturas.....	63
Tabela 4.9 – Coeficientes de determinação dos ajustes realizados com diesel B, em taxas de deformação entre 10 s ⁻¹ e 500 s ⁻¹ , em diferentes temperaturas.....	69
Tabela 4.10– Parâmetros reológicos dos modelos de Newton e de Bingham para o diesel B.....	73
Tabela 4.11– Parâmetros reológicos dos modelos de Ostwald de Waele e de Herschel-Bulkley para o diesel B.....	73
Tabela 4.12– Viscosidades do diesel B, em diferentes temperaturas.....	78

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 –	Classificação simplificada do comportamento reológico de um material...	18
Figura 2.2 –	Fluxo entre duas placas paralelas.....	19
Figura 2.3 –	Curva de fluxo de um líquido Newtoniano.....	21
Figura 2.4 –	Influência do tempo de cisalhamento sobre a viscosidade.....	23
Figura 2.5 –	Reogramas de fluidos independentes do tempo.....	25
Figura 2.6 –	Instrumentos reológicos divididos em duas categorias principais: tipo rotacional e tubular.....	30
Figura 2.7 –	Sistemas de medição Searle e Couette em geometria de cilindros concêntricos.....	31
Figura 3.1 –	Óleos de calibração S60 e S600.....	33
Figura 3.2 –	Aspecto visual do diesel B.....	35
Figura 3.3 –	Galão com o diesel B.....	35
Figura 3.4 –	Reômetro AR-G2.....	36
Figura 3.5 –	Compressor de ar.....	37
Figura 3.6 –	Sistema de filtragem do ar.....	37
Figura 3.7 –	Copo inferior fixo, parte superior móvel.....	37
Figura 3.8 –	Geometria de cilindros concêntricos.....	38
Figura 4.1 –	Curva de escoamento do óleo mineral, S60, em temperatura de 25° C.....	44
Figura 4.2 –	Curva de viscosidade do S60, a 25° C.....	47
Figura 4.3 –	Curva de escoamento do S600, a 25° C.....	48
Figura 4.4 –	Curva de viscosidade do S600, a 25° C.....	50
Figura 4.5 –	Curva de escoamento da água, em 25° C.....	51
Figura 4.6 –	Curva de viscosidade da água, taxas de deformação entre 1 s ⁻¹ e 1000 s ⁻¹	52
Figura 4.7 –	Curva de escoamento da água, taxas de deformação entre 10 s ⁻¹ e 100 s ⁻¹ ..	53
Figura 4.8 –	Curva de viscosidade da água, taxas de deformação entre 10 s ⁻¹ e 100 s ⁻¹ ..	54
Figura 4.9 –	Reogramas do diesel B em três rampas de taxas de deformação.....	55
Figura 4.10 –	Viscosidade aparente média do diesel B, de três rampas de taxa de deformação.....	57
Figura 4.11 –	Curva de escoamento da mistura B5 em temperatura de 5° C, entre 1 s ⁻¹ e 1000 s ⁻¹	58

Figura 4.12 –	Curva de escoamento da mistura B5 em temperatura de 15° C, entre 1 s ⁻¹ e 1000 s ⁻¹	59
Figura 4.13 –	Curva de escoamento da mistura B5 em temperatura de 25° C, entre 1 s ⁻¹ e 1000 s ⁻¹	59
Figura 4.14 –	Curva de escoamento da mistura B5 em temperatura de 35° C, entre 1 s ⁻¹ e 1000 s ⁻¹	60
Figura 4.15 –	Curva de escoamento da mistura B5 em temperatura de 45° C, entre 1 s ⁻¹ e 1000 s ⁻¹	60
Figura 4.16 –	Curva de escoamento da mistura B5 em temperatura de 55° C, entre 1 s ⁻¹ e 1000 s ⁻¹	61
Figura 4.17 –	Curva de viscosidade do diesel B, em temperatura de 5° C, entre 1 s ⁻¹ e 1000 s ⁻¹	65
Figura 4.18 –	Curva de viscosidade do diesel B, em temperatura de 15° C, entre 1 s ⁻¹ e 1000 s ⁻¹	65
Figura 4.19 –	Curva de viscosidade do diesel B, em temperatura de 25° C, entre 1 s ⁻¹ e 1000 s ⁻¹	66
Figura 4.20 –	Curva de viscosidade do diesel B, em temperatura de 35° C, entre 1 s ⁻¹ e 1000 s ⁻¹	66
Figura 4.21 –	Curva de viscosidade do diesel B, em temperatura de 45° C, entre 1 s ⁻¹ e 1000 s ⁻¹	67
Figura 4.22 –	Curva de viscosidade do diesel B, em temperatura de 55° C, entre 1 s ⁻¹ e 1000 s ⁻¹	67
Figura 4.23 –	Curvas de escoamento do diesel B, em diferentes temperaturas.....	68
Figura 4.24 –	Curva de escoamento do diesel B, em 10° C, entre 10 s ⁻¹ e 500 s ⁻¹	70
Figura 4.25 –	Curva de escoamento do diesel B, em 18° C, entre 10 s ⁻¹ e 500 s ⁻¹	70
Figura 4.26 –	Curva de escoamento do diesel B, em 25° C, entre 10 s ⁻¹ e 500 s ⁻¹	71
Figura 4.27 –	Curva de escoamento do diesel B, em 32° C, entre 10 s ⁻¹ e 500 s ⁻¹	71
Figura 4.28 –	Curva de escoamento do diesel B, em 40° C, entre 10 s ⁻¹ e 500 s ⁻¹	72
Figura 4.29 –	Curva de viscosidade do diesel B, em 10° C, entre 10 s ⁻¹ e 500 s ⁻¹	75
Figura 4.30 –	Curva de viscosidade do diesel B, em 18° C, entre 10 s ⁻¹ e 500 s ⁻¹	75
Figura 4.31 –	Curva de viscosidade do diesel B, em 25° C, entre 10 s ⁻¹ e 500 s ⁻¹	76
Figura 4.32 –	Curva de viscosidade do diesel B, em 32° C, entre 10 s ⁻¹ e 500 s ⁻¹	76
Figura 4.33 –	Curva de viscosidade do diesel B, em 40° C, entre 10 s ⁻¹ e 500 s ⁻¹	77

Figura 4.34 –	Curvas de viscosidade do diesel B em diferentes temperaturas.....	79
Figura 4.35 –	Ajuste da viscosidade absoluta em função da temperatura à equação potencial.....	80
Figura 4.36 –	Ajuste da viscosidade absoluta em função da temperatura ao polinômio de grau 2.....	81
Figura 4.37 –	Ajuste da viscosidade absoluta em função da temperatura ao Modelo de Arrhenius.....	82

LISTA DE SÍMBOLOS

τ	tensão de cisalhamento (Pa)
$\dot{\gamma}$	taxa de deformação (s^{-1})
η	viscosidade de Newton (Pa.s)
ΔL	deslocamento da camada de fluido (m)
h_1	espessura de camada de fluido (m)
h_2	espessura de camada de fluido (m)
F	força tangencial (N)
A	área da interface entre a placa superior e a camada de líquido (m^2)
dv	diferença de velocidade (m/s)
dh	diferença na altura da camada de fluido (m)
dl	diferença do deslocamento na direção do fluxo (m)
dt	diferença de tempo (s)
$d\gamma$	gradiente de deformação (adimensional)
η_a	viscosidade aparente (Pa.s)
K	índice de consistência do modelo de Ostwald de Waele ($Pa.s^n$)
n	índice de comportamento do fluido (adimensional)
τ_0	tensão residual (Pa)
η'	viscosidade plástica do modelo de Bingham (Pa.s)
K_H	índice de consistência do modelo de Herschel-Bulkley ($Pa.s^n$)
η_∞	constante da equação de Arrhenius (Pa.s)
E_a	energia de ativação (J/mol)

R	constante universal dos gases (8,314 J/molK)
T	temperatura (K)
$M(t)$	sistema de medição de rotação (N.m)
$\Omega(t)$	velocidade angular (rad/s)
R_1	raio do cilindro interno (m)
R_2	raio interno do cilindro externo (m)
a	constante da equação polinomial (adimensional)
b	constante da equação polinomial (adimensional)
a'	constante do polinômio de grau 2 (adimensional)
b'	constante do polinômio de grau 2 (adimensional)
c'	constante do polinômio de grau 2 (adimensional)
R^2	coeficiente de determinação (adimensional)
τ_M	tensão média de cisalhamento (Pa)
d	desvio padrão entre tensões de cisalhamento (Pa)

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	16
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	18
2.1 Reologia.....	18
2.1.1 Reologia de fluidos.....	19
2.1.2 Fluidos não-Newtonianos.....	22
2.1.3 Modelos reológicos.....	26
2.1.4 Condições de contorno.....	28
2.1.5 Influência da temperatura.....	29
2.1.6 Equipamentos para medidas reológicas.....	32
3 MATERIAL E MÉTODOS.....	33
3.1 Material.....	33
3.1.1 Fluidos de calibração.....	33
3.1.2 Diesel B.....	34
3.2 Equipamentos.....	36
3.2.1 Reômetro.....	36
3.2.2 Compressor de ar.....	36
3.2.3 Especificações AR-G2.....	37
3.2.4 Geometria de cilindros concêntricos.....	38
3.3 Métodos.....	39
3.3.1 Procedimento geral nas análises reológicas.....	39
3.3.2 Ajustes de modelos empíricos a dados de fluxo	40

3.3.3 Calibração do reômetro.....	41
3.3.4 Verificação da influência do tempo.....	41
3.3.5 Escolha da faixa de taxas de deformação.....	42
3.3.6 Influência da temperatura sobre a viscosidade.....	43
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	44
4.1 Calibrações do Reômetro.....	44
4.1.1 Calibrações com óleos.....	44
4.1.2 Calibrações com água.....	51
4.2 Caracterização Reológica do Diesel B.....	55
4.2.1 Avaliação da influência do tempo.....	55
4.2.2 Análises em faixa de taxas de deformação entre 1 s^{-1} e 1000 s^{-1}	58
4.2.3 Análises em faixa de taxas de deformação entre 10 s^{-1} e 500 s^{-1}	68
4.2.4 Influência da temperatura.....	79
5. CONCLUSÕES.....	84
6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	85
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	86

1 INTRODUÇÃO

Muitos trabalhos acadêmicos vêm sendo realizados atualmente a respeito da caracterização reológica de diversos fluidos. Normalmente, o que se obtém em reômetros comerciais são curvas de escoamento (tensão de cisalhamento $\times$ taxa de deformação) ou curvas de viscosidade (viscosidade aparente $\times$ taxa de deformação), através das quais o comportamento reológico do produto é avaliado.

Diferentes modelos matemáticos empíricos podem ser ajustados aos dados de fluxo experimentais e parâmetros reológicos, principalmente a viscosidade absoluta ou a viscosidade aparente, resultam desses ajustes.

O problema é que os reômetros comerciais apresentam, em muitos casos, imprecisões, que se relacionam a diversos fatores, como os ligados às próprias condições de fluxo durante as análises: velocidade de escoamento, viscosidade da amostra, dentre outros.

Embora alguns desses equipamentos para medições reológicas apresentem excelente desempenho em determinadas condições de fluxo e permitam a aplicação de amplas faixas de taxas de deformação às amostras testadas, dependendo da natureza do material e em algumas condições de escoamento que se desviam das condições de contorno essenciais à reometria, as leituras dos dados realizadas pelo próprio reômetro podem não ser precisas.

O que se observa muitas vezes é que essas deficiências de medições são desprezadas nas análises dos dados e, conseqüentemente, levam a conclusões errôneas sobre o tipo de comportamento reológico do fluido, bem como sobre os valores atribuídos aos parâmetros reológicos.

A escolha da faixa de taxas de deformação em que devem ser realizadas as análises é fundamental para a obtenção de resultados mais precisos e não deve ser baseada apenas nos processos industriais a que comumente são submetidos os materiais, mas, principalmente, nas condições de fluxo do material no próprio reômetro, o qual apresenta limitações distintas para diferentes comportamentos reológicos.

Outro cuidado muito importante que se deve tomar ao caracterizar reologicamente um fluido relaciona-se à escolha do modelo empírico que descreve seu comportamento. Tanto os parâmetros estatísticos, quanto os reológicos, devem ser minuciosamente, individualmente e

comparativamente avaliados, a fim de que o modelo adotado seja o mais simples e representativo possível.

Em vários trabalhos tem sido comum atribuir um determinado comportamento reológico a um fluido baseando-se apenas em um único ajuste, que não raramente é considerado satisfatório apenas pela sua adequação visual, sem qualquer apresentação de parâmetro estatístico ou matemático que o sustente.

Nessas situações, fluidos Newtonianos podem ser considerados equivocadamente dilatantes, pseudoplásticos ou Binghamianos, por exemplo, assim como o contrário costuma ocorrer. Tais erros acarretam variações quanto aos parâmetros reológicos e, conseqüentemente, nos cálculos de processos, o que pode representar perdas importantes para as indústrias e serviços relacionados aos produtos testados.

Frente a todas essas observações, o objetivo geral deste trabalho foi realizar a caracterização reológica de um fluido – o diesel B, mistura de diesel (95 %) com biodiesel (5 %), que é distribuído em postos de combustíveis em todo o território brasileiro – em diferentes temperaturas, destacando a importância da escolha da faixa de taxas de deformação para as análises reológicas na precisão dos resultados. Os objetivos específicos são relacionados a seguir.

- i. Foi verificada a influência do tempo sobre o comportamento reológico do fluido.
- ii. Diferentes faixas de taxas de deformação foram testadas com o propósito de obter os resultados mais precisos.
- iii. Fluidos de calibração foram utilizados para validar a escolha da melhor faixa de taxas de deformação.
- iv. Foram determinadas curvas de escoamento para o diesel B e diferentes modelos reológicos foram testados, buscando o melhor ajuste aos dados experimentais.
- v. A influência da temperatura sobre os parâmetros reológicos obtidos para o diesel B foi avaliada e modelos matemáticos foram ajustados, incluindo uma equação do tipo Arrhenius, entre 10 °C e 40 °C, temperaturas ambientes médias encontradas em diferentes estações do ano, nas diversas regiões brasileiras.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Reologia

A reologia é a ciência da deformação e do escoamento da matéria. Estuda a maneira como os diversos materiais respondem a uma força aplicada sobre eles, sejam sólidos, líquidos ou gases (STEFFE, 1996).

Em sólidos ideais, a deformação ocasionada por uma tensão é elástica –a deformação é constante enquanto a tensão é aplicada e o material retorna ao seu formato original com a remoção da tensão – enquanto que, em fluidos ideais, gases ou líquidos, a deformação é irreversível, ou seja, eles fluem. Rigorosamente, os materiais não são nem sólidos ideais nem fluidos ideais e o tempo de aplicação da tensão também deve ser considerado para a classificação quanto ao comportamento reológico (SCHRAMM, 2006).

A Figura 2.1 mostra um quadro simplificado da classificação reológica de materiais. Nos extremos, encontram-se os puramente Newtonianos, materiais idealmente viscosos, e os puramente Hookeanos, de comportamento idealmente elástico.

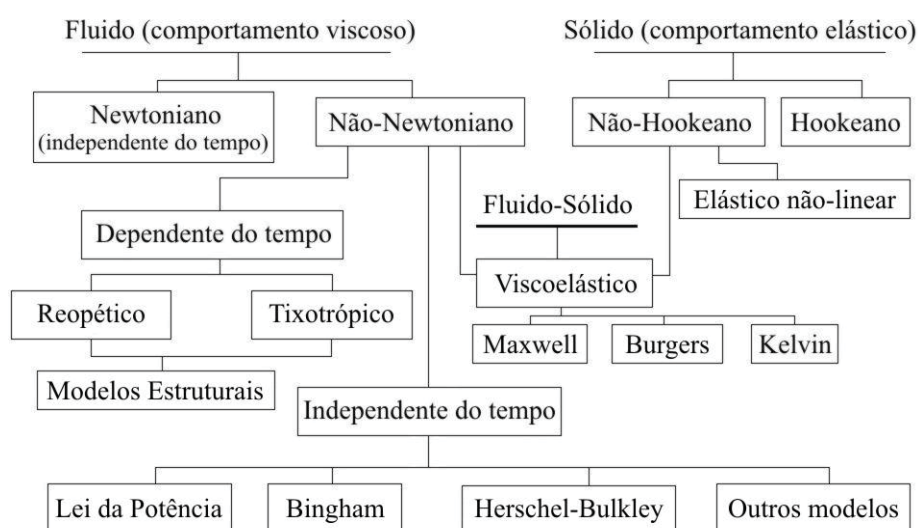


Figura 2.1– Classificação simplificada do comportamento reológico de um material (STEFFE, 1996)

2.1.1 Reologia de fluidos

Segundo Schramm (2006), a viscosidade de fluidos não é uma grandeza que pode ser diretamente medida. Ela depende de uma correlação entre parâmetros relacionados ao fluxo: a tensão de cisalhamento (τ) e a taxa de deformação ($\dot{\gamma}$).

O primeiro a descrever uma lei que representasse a relação entre esses dois parâmetros para fluidos ideais foi Isaac Newton (Equação 2.1):

$$\tau = \eta \dot{\gamma} \quad (2.1)$$

onde η representa a viscosidade dinâmica, constante, se mantidas as condições de temperatura e pressão.

O modelo de placas paralelas, utilizado por Newton, contribui para melhor compreensão dos conceitos de tensão de cisalhamento, taxa de deformação e viscosidade (Figura 2.2).

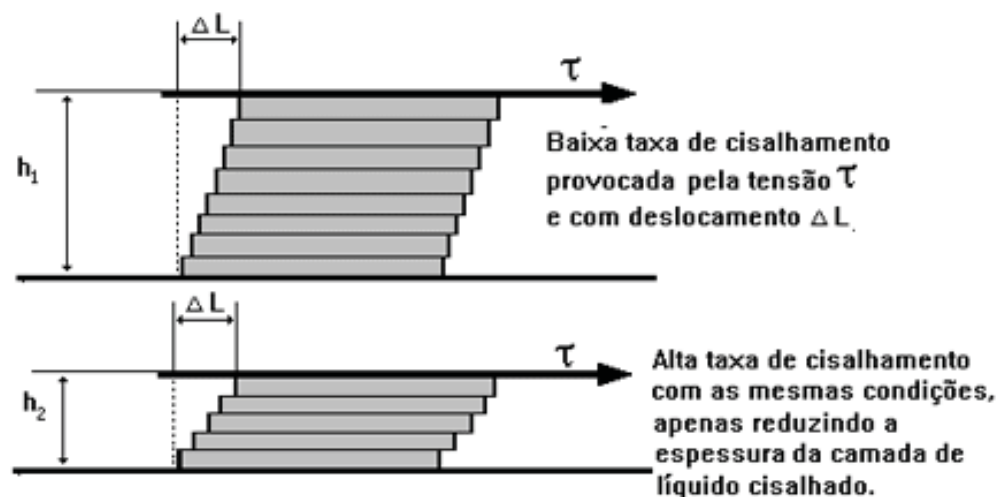


Figura 2.2 – Fluxo entre duas placas paralelas (SCHRAMM, 2006)

Neste modelo, a placa superior se move e a placa inferior fica estacionária. É gerado um fluxo laminar – em camadas – no fluido compreendido entre as placas.

A razão entre uma força (F) tangencial à área (A) da interface entre a placa superior e a camada de líquido abaixo é denominada tensão de cisalhamento (τ) e está descrita na Equação 2.2:

$$\tau = \frac{F}{A} \quad (2.2)$$

A tensão de cisalhamento conduz o líquido para um perfil de fluxo especial, em que a velocidade do fluido é máxima na camada superior, chegando a zero na camada ligada à placa estacionária.

A taxa de deformação ($\dot{\gamma}$) representa o gradiente de velocidade no fluido entre as placas e pode ser definida pelas diferenciais:

$$\dot{\gamma} = \frac{dv}{dh} = \frac{dl/dt}{dh} = \frac{dl/dh}{dt} = \frac{d\gamma}{dt} \quad (2.3)$$

sendo v a velocidade do fluido na direção do fluxo, l o espaço percorrido por uma unidade volumétrica infinitesimal do fluido na direção do fluxo, t o tempo de escoamento e h a altura da camada de fluido em relação a um referencial.

A resistência interna do líquido, denominada viscosidade absoluta em fluidos newtonianos, é que controla a velocidade do fluxo. Ela pode ser determinada pela razão entre a tensão de cisalhamento e a taxa de deformação, conforme sugere a Equação 2.1.

Em muitos trabalhos a viscosidade é tratada em unidade de viscosidade cinemática (ν) – razão entre a viscosidade dinâmica e a densidade do material (SCHRAMM, 2006).

Para fluidos Newtonianos, gráficos equivalentes à Equação (2.1) assumem a forma de reta, com início na origem da curva de fluxo.

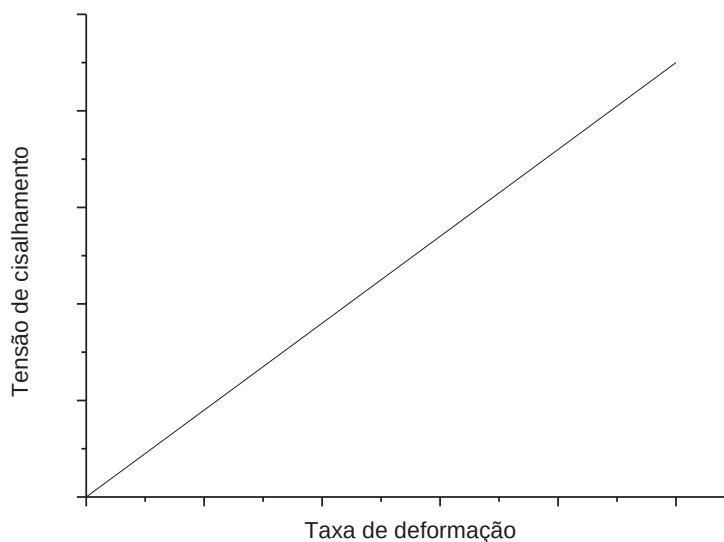


Figura 2.3 – Curva de fluxo de um líquido Newtoniano (SCHRAMM, 2006)

A água é um fluido Newtoniano, assim como, geralmente, óleos, solventes orgânicos e soluções contendo solutos de baixo peso molecular, dentre eles, a glicose e a sacarose (RAO, RIZVI, 1986).

Açúcar líquido invertido (60 % a 90 % de inversão), em temperaturas entre 17 °C e 65 °C (GRATÃO et al., 2004), caldo de cana e caldo de cana clarificado, em temperaturas entre 4 °C e 100 °C, também apresentaram comportamento Newtoniano (ASTOLFI-FILHO et al., 2011).

Azeite de coco de babaçu foi considerado fluido Newtoniano em temperaturas entre 25 °C e 50 °C (CASTRO et al., 2002). Óleos vegetais, como de soja, de milho, de girassol, de arroz, de algodão, de oliva e de canola, caracterizaram-se Newtonianos em análises realizadas em temperaturas de 20 °C a 70 °C, mas alguns problemas foram verificados nas medições realizadas em taxas de deformação menores que 5 s^{-1} (BROCK et al., 2008).

Geller e Goodrum (2000) determinaram as propriedades reológicas de misturas de triglicérides de cadeia curta, utilizando taxas de deformação entre $0,32 \text{ s}^{-1}$ e $64,69 \text{ s}^{-1}$, em temperaturas entre $25 \text{ }^{\circ}\text{C}$ e $80 \text{ }^{\circ}\text{C}$. As misturas foram consideradas Newtonianas, porém, apenas em taxas de deformação maiores que 6 s^{-1} .

Curvas de viscosidade obtidas em temperaturas entre $30 \text{ }^{\circ}\text{C}$ e $100 \text{ }^{\circ}\text{C}$, referentes a ésteres de óleos vegetais, revelaram comportamento Newtoniano dos fluidos (RODRIGUES et al., 2006).

Biodiesel puro e misturado a glicerina e metanol residuais de seu processo de obtenção, em temperaturas entre $25 \text{ }^{\circ}\text{C}$ e $75 \text{ }^{\circ}\text{C}$, e $25 \text{ }^{\circ}\text{C}$ e $55 \text{ }^{\circ}\text{C}$, respectivamente, foram considerados líquidos Newtonianos (STELUTI et al., 2012).

O comportamento reológico do diesel e de misturas (B5, B15 e B25) de diesel com biodiesel, originado por rota metílica, foi considerado próximo a Newtoniano, porém, não foi mencionada a temperatura das análises (CANDEIA et al., 2007).

2.1.2 Fluidos não-Newtonianos

Nos fluidos não-Newtonianos a razão entre tensão de cisalhamento e taxa de deformação não é constante (Equação 2.4), mesmo mantidas as condições de pressão e temperatura:

$$\eta_a = \frac{\tau}{\dot{\gamma}} \quad (2.4)$$

e é denominada viscosidade aparente, sendo função da própria taxa de deformação em fluidos cujo comportamento reológico independe do tempo (STEFFE, 1996).

Os fluidos não-Newtonianos podem ainda ter influência do tempo sobre suas propriedades reológicas. Nesse caso a viscosidade aparente é alterada, mesmo que se mantenha constante a taxa de deformação (RAO, RIZVI, 1995).

Algumas suspensões de bentonita e alguns sóis são reopéticos – suas viscosidades aumentam com o tempo. Outros materiais, como tintas e molho de tomate, são tixotrópicos, tendo a viscosidade diminuída em função do tempo de escoamento (FOUST et al., 1982).

A Figura 2.4 mostra curvas de viscosidade de fluidos com comportamentos reológicos dependentes e independentes do tempo:

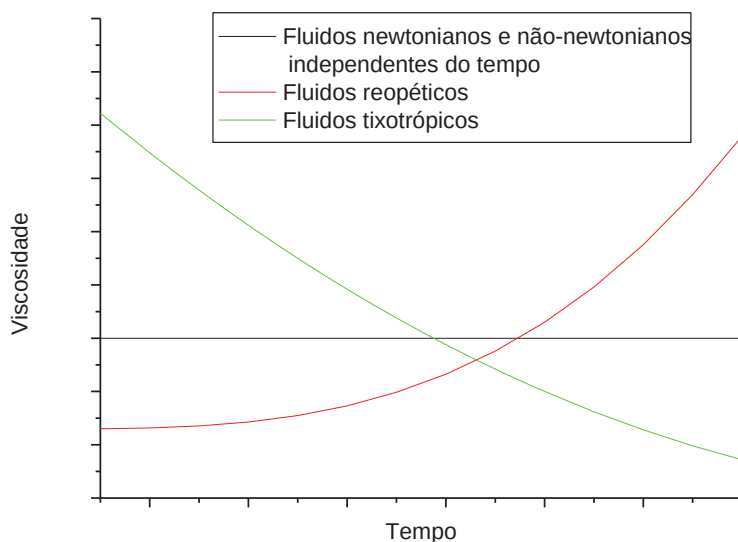


Figura 2.4 – Influência do tempo de cisalhamento sobre a viscosidade (STEFFE, 1996)

Embora se tenha exemplos de materiais cujo comportamento reológico se modifica em função do tempo de cisalhamento, a maioria dos fluidos não apresenta comportamento reopético ou tixotrópico, conforme verificaram Cabral et al. (2010). Talvez por isso grande parte dos trabalhos que envolvem a caracterização reológica de fluidos não menciona a verificação da dependência do tempo de cisalhamento sobre suas propriedades (BARBANA, EL-OMRI, 2012; SANTOS et al., 2011; TELIS-ROMERO et al., 2006; GOODRUM et al.,

2002). O que se observa é que o comportamento reológico de líquidos não-Newtonianos costuma ser previamente considerado independente do tempo.

A maioria dos fluidos alimentícios, por exemplo, apresenta comportamento pseudoplástico, em que a viscosidade, que independe do tempo, diminui com o aumento da taxa de deformação (RAO, RIZVI, 1995). Polpas e sucos concentrados de frutas (TELIS-ROMERO et al., 1999), gema de ovo (TELIS-ROMERO et al., 2006), são representantes dessa classe de fluidos.

Segundo Schramm (2006), o comportamento pseudoplástico pode ser explicado por mudanças na organização e forma das partículas constituintes do material, ocasionadas pelo aumento da taxa de cisalhamento. Alguns líquidos, aparentemente homogêneos, são compostos por moléculas de diferentes formas, pela dispersão de um líquido em outro e até mesmo, no caso de soluções poliméricas, por cadeias entrelaçadas e enoveladas. Em repouso esses materiais apresentam uma ordem interna irregular que resulta em considerável resistência ao escoamento – alta viscosidade. Por outro lado, a aplicação de taxas de cisalhamento tende a ordenar as partículas no sentido do fluxo; entrelaçamentos são desfeitos e partículas esféricas tornam-se mais alongadas, auxiliando o material a escoar mais facilmente, reduzindo a viscosidade.

Em taxas de deformação bastante elevadas, quando a orientação das partículas encontra-se em uma situação máxima, esses fluidos também tendem a um comportamento Newtoniano e não mais se verifica a variação da viscosidade (SCHRAMM, 2006).

A reologia da gordura bovina e de misturas dessa gordura com óleo combustível foi estudada em temperaturas entre 54,4 °C e 85 °C, por Goodrum et al. (2003). As misturas analisadas apresentaram propriedades reológicas muito próximas às do óleo diesel puro. Os pesquisadores consideraram comportamento pseudoplástico para os diferentes materiais. Eles verificaram que, em temperaturas e taxas de deformação maiores, há uma aproximação do comportamento Newtoniano.

Goodrum, Geller, Adams (2002) caracterizaram graxa amarela e gordura de aves em temperaturas de 15,6 °C a 71,1 °C como materiais pseudoplásticos tendo utilizado a lei da Potência no ajuste aos dados de fluxo.

Por outro lado, alguns materiais denominados dilatantes têm as suas viscosidades aumentadas com a elevação da taxa de deformação. São exemplos o plastissol e emulsões de PVC com plastificantes. Nesse caso, em repouso ou a baixas taxas de deformação, as partículas se encontram densamente empacotadas e o lubrificante preenche exatamente o espaço vazio entre as partículas, facilitando o escoamento ocasionado pela aplicação de uma força. Com o aumento das taxas de cisalhamento, ocorre separação das partículas e o aumento do volume global, o que faz com que o lubrificante não seja mais suficiente para o preenchimento dos espaços vazios, implicando em maior interação entre as partículas e consequentemente, no aumento da viscosidade (SCHRAMM, 2006).

Dentre os fluidos não-Newtonianos e de comportamento independente do tempo estão ainda os Binghamianos. Os plásticos de Bingham, como também são chamados, apresentam uma resistência inicial ao escoamento, devido a interações intermoleculares que conferem ao material um comportamento semelhante ao de sólidos. Superada a tensão residual, a viscosidade sofre queda acentuada, com o colapso da estrutura. O material passa a se comportar como líquido. Massa para batom, pastas de dentes, graxa e lamas de perfuração de poços de petróleo são exemplos de fluidos plásticos de Bingham (FOUST et al., 1982).

As curvas de escoamento características de cada um dos tipos de fluidos mencionados são apresentadas na Figura 2.5.

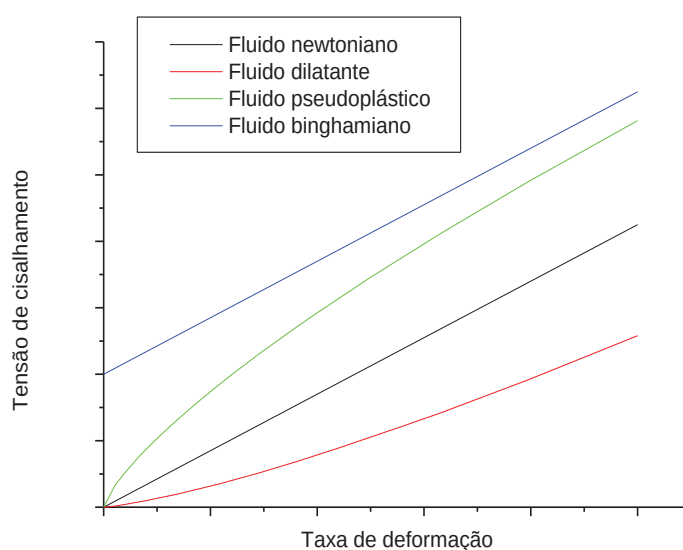


Figura 2.5 – Reogramas de fluidos independentes do tempo (IBARZ, BARBOSA-CÁNOVAS, 2002)

2.1.3 Modelos reológicos

As relações entre as propriedades reológicas de fluidos Newtonianos e não-Newtonianos podem ser expressas, geralmente, pela Equação 2.5 (BIRD et al., 1960):

$$\tau = f(\dot{\gamma}) \quad (2.5)$$

Diferentes expressões matemáticas empíricas têm sido utilizadas na representação do comportamento reológico de diversos fluidos. Esses modelos possibilitam a relação de propriedades reológicas com grandezas práticas como temperatura, pH, concentração, dentre outros.

O conhecimento dos parâmetros reológicos obtidos com o ajuste das equações matemáticas às propriedades de fluxo é fundamental nos cálculos para dimensionamento de equipamentos e processos, além de ser de grande interesse no controle de qualidade.

Além do modelo de Newton, já apresentado anteriormente (Equação 2.1) e que representa fluidos em que tensão de cisalhamento e taxa de deformação têm uma relação linear (comportamento ideal), os modelos reológicos isotérmicos mais utilizados na representação dos parâmetros reológicos de fluidos, cujo comportamento independe do tempo, são mostrados na Tabela 2.1.

Tabela 2.1 – Modelos reológicos para fluidos não-Newtonianos independentes do tempo (IBARZ; BARBOSA-CÁNOVAS, 2002)

Modelo	Equação	Parâmetros	
Ostwald de Waele ou Lei da Potência	$\tau = K\dot{\gamma}^n$	K: índice de consistência n: índice de comportamento	(2.6)
Bingham	$\tau = \tau_0 + \eta' \dot{\gamma}$	τ_0 : tensão residual η' : viscosidade plástica	(2.7)
Herschel-Bulkley	$\tau = \tau_0 + K_H \dot{\gamma}^n$	K_H : índice de consistência	(2.8)

Os índices de consistência e a viscosidade plástica são parâmetros similares à viscosidade absoluta do modelo de Newton e sempre aparecem, nos modelos apresentados, operando uma multiplicação com a taxa de deformação.

A influência da taxa de deformação sobre a viscosidade do material é revelada, nas equações reológicas apresentadas, pelo índice de comportamento do fluido (n). Quando o índice de comportamento apresenta valor unitário, não há influência da taxa de deformação sobre a viscosidade e o fluido é considerado Newtoniano ou Binghamiano. Nesse caso, os modelos de Ostwald de Waele (Equação 2.6) e Hershel-Bulkley (Equação 2.8) tornam-se análogos aos modelos de Newton (Equação 2.1) e de Bingham (Equação 2.7), respectivamente. Se o parâmetro n assume valor entre 0 e 1, o fluido apresenta comportamento pseudoplástico e se o parâmetro é maior que 1, o comportamento reológico é dilatante.

Nos reogramas, pode-se identificar a diminuição ou o aumento da viscosidade, através das inclinações das retas tangentes à curva de fluxo em cada ponto, que correspondem às viscosidades aparentes, em cada taxa de deformação.

A tensão residual é um parâmetro que, devido a seu significado físico, admite apenas valores não negativos. Nos modelos de Newton ou de Ostwald de Waele, ela não é representada, assumindo valor igual à zero. Fluidos que requerem uma tensão residual para escoar, mas que assumem comportamento ideal quando a tensão aplicada supera tal valor, têm o comportamento reológico bem descrito pelo modelo de Bingham. O modelo de Hershel-Bulkley representa, inclusive, fluidos com comportamento pseudoplástico ou dilatante, que também apresentem tensão residual (STEFFE, 1996).

Vélez-Ruiz e Barbosa-Cánovas (1998), Telis-Romero et al. (2001, 2006), Vidal et al. (2004) e Cabral et al. (2007) utilizaram o modelo de Ostwald de Waele para descrever o comportamento reológico de leite concentrado, gema de ovo, extrato de café em diferentes concentrações, polpa de manga centrifugada e suco de amora. Isso demonstra a adequação do modelo da Lei da Potência para representar o comportamento reológico de diferentes fluidos não-Newtonianos independentes do tempo.

O modelo de Herschel-Bulkley, embora conte com mais parâmetros dentre os modelos apresentados, pode ser considerado o mais abrangente. Basta observar que, em sua equação matemática, fazendo-se $\tau_0 = 0$, chega-se à equação de Ostwald de Waele e, ainda nessa

situação, se $n=1$, chega-se à equação de Newton. Mesmo que τ_0 seja diferente de zero, caso $n=1$, têm-se a equação de Bingham. Dessa forma, todos os modelos mostrados podem ser considerados casos particulares da equação de Herschel-Bulkley.

Telis-Romero et al. (1999) e Sato e Cunha (2007) utilizaram o modelo de Herschel-Bulkley para descrever o comportamento reológico de suco de laranja e de polpa de jabuticaba, respectivamente. Vélez-Ruiz e Barbosa-Cánovas (1998) empregaram-no na determinação das propriedades reológicas de leite concentrado em outros níveis de concentração, quando comparados aos mencionados anteriormente que se ajustaram ao modelo de Ostwald de Waele. Purês de frutas, como banana, pêssego, manga e mamão, também tiveram seus comportamentos reológicos ajustados ao modelo de Herschel-Bulkley (GUERRERO, ALZAMORA, 1997, 1998). O modelo de Herschel-Bulkley ajustou-se aos dados de fluxo obtidos na caracterização reológica de suco de acerola (SILVA et al., 2005) e de emulsões com alta concentração de água em óleo, envelhecidas (MASSALOVA et al., 2003).

O comportamento reológico do leite de cabra pode ser descrito por diferentes modelos reológicos, dependendo da temperatura e da porcentagem de sólidos totais. Para conteúdo sólido entre 10,5 % e 22 % e temperaturas entre 3 °C e 58 °C, foi verificado comportamento Newtoniano, o modelo de Ostwald de Waele ajustou-se aos dados de fluxo obtidos das amostras com 25 % a 39,4 % e 44,3 % a 50 % de sólidos totais, em temperaturas entre 3 °C e 58 °C e 30 °C e 58 °C, respectivamente. Para amostras com porcentagem de sólidos totais entre 44,3 % e 50 %, em temperaturas de 0 °C a 23 °C, o modelo de Herschel-Bulkley foi o que se ajustou mais adequadamente aos dados de fluxo (GABAS et al., 2012).

2.1.4 Influência da temperatura

Muitos trabalhos têm utilizado, com sucesso, equações matemáticas para descrever a relação entre as propriedades reológicas de um fluido e a temperatura.

Steluti et al. (2012) utilizaram polinômios de segundo grau para descrever a influência da temperatura sobre as viscosidades de biodiesel e de misturas contendo biodiesel, metanol e glicerina residuais do processo de transesterificação.

A influência da temperatura sobre os parâmetros reológicos pode ser descrita por uma equação análoga à de Arrhenius (RAO, RIZVI, 1986).

$$\eta = \eta_{\infty} \exp\left(\frac{E_a}{RT}\right) \quad (2.9)$$

onde η_{∞} é a constante relacionada ao parâmetro reológico; E_a é a energia de ativação do escoamento; R é a constante universal dos gases e T é a temperatura absoluta.

Uma equação do tipo Arrhenius foi usada para descrever a influência da temperatura sobre propriedades reológicas de diversos produtos: leite concentrado (VÉLEZ-RUIZ, BARBOSA-CÁNOVAS, 1998), extrato de café (TELIS-ROMERO et al., 2001), suco de acerola (SILVA et al., 2005), gema de ovo (TELIS-ROMERO et al., 2006), purês de frutas (GUERRERO, ALZAMORA, 1998), caldo de cana (ASTOLFI FILHO et al., 2011), concentrado de tomate reconstituído (BARBANA, EL-OMRI, 2012), dentre outros.

A ordem de grandeza da energia de ativação indica a dependência do parâmetro reológico do fluido com a temperatura. Maiores energias de ativação indicam grandes variações do parâmetro reológico analisado, em função da temperatura.

As energias de ativação obtidas para as viscosidades de caldos de cana, bruto, clarificado e para a mistura desses, variaram entre 36,8 kJ/mol a 44,9 kJ/mol (ASTOLFI FILHO et al., 2011). Para diferentes concentrados de tomate reconstituídos, as energias de ativação variaram entre 3,63 kJ/mol e 7,36 kJ/mol (BARBANA, EL-OMRI, 2012).

2.1.5 Equipamentos para medidas reológicas

Segundo Steffe (1996), instrumentos capazes de medir as propriedades reológicas fundamentais de alimentos fluidos e semi-sólidos podem ser classificados em duas grandes categorias: rotacionais e tubulares, conforme mostrado na Figura 2.6.

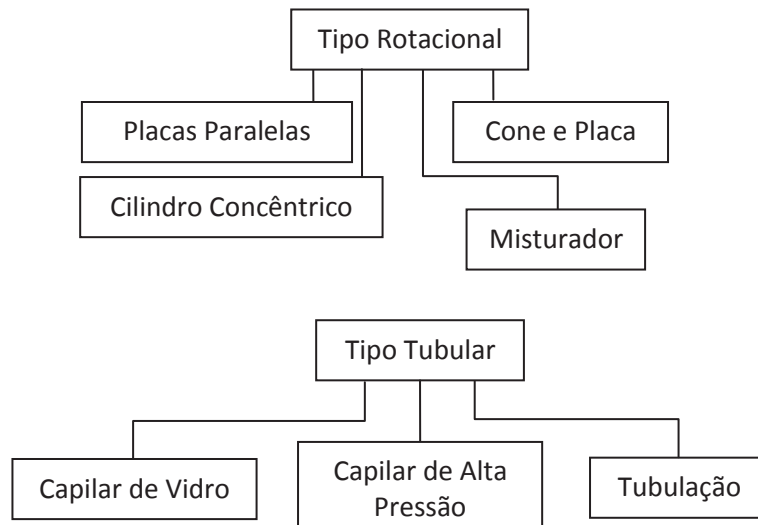


Figura 2.6 – Instrumentos reológicos divididos em duas categorias principais: tipo rotacional e tubular (STEFFE, 1996)

Esses equipamentos são chamados reômetros. O termo viscosímetro é mais limitado, e se refere a dispositivos que medem apenas a viscosidade.

Cada tipo de instrumento apresenta suas vantagens e desvantagens.

Em termos de custo, a variação é expressiva. Viscosímetros capilares de vidro são muito baratos, em oposição a alguns equipamentos rotacionais capazes de medir propriedades dinâmicas e diferenças na tensão normal, que podem apresentar um custo bastante elevado.

Por outro lado, os capilares de vidro, operados sob ação da gravidade, só devem ser utilizados em fluidos Newtonianos, uma vez que a taxa de cisalhamento varia durante a descarga.

Reômetros rotacionais, associados a sistemas de medição com diferentes geometrias: cilindros concêntricos, cone-placa, placas paralelas, demonstram ampla versatilidade e excelência. Podem ser operados em cisalhamento constante ou no modo oscilatório.

Alguns instrumentos rotacionais funcionam com tensão controlada, facilitando a coleta de dados de fluxo, a análise do material em muito baixas taxas de deformação e a investigação da tensão residual. São chamados “Reômetros de Tensão Controlada” (CS, *Controlled Stress*).

Alguns reômetros têm um controlador de taxa de cisalhamento, a partir da qual é determinada a tensão de cisalhamento – “Reômetros de Taxa Controlada” (CR, *Controlled Rate*). Outros instrumentos rotacionais podem operar em ambos os modos.

A geometria de cilindros concêntricos para reômetros rotacionais, geralmente adequada para todos os tipos de amostras e testes, pode ser compreendida como um desdobramento do modelo de placas paralelas de Newton (Figura 2.2), onde cada placa se transforma em um cilindro: interno, de menor diâmetro, e externo, com diâmetro maior, coaxiais. A amostra líquida, entre os cilindros, é submetida ao cisalhamento.

Outra diferença no projeto desses reômetros é quanto ao sistema de medição: Searle, em que o cilindro externo é fixo e o interno é movimentado, ou Couette, em que o cilindro externo se movimenta e o interno é fixo (SCHRAMM, 2006; STEFFE, 1996).

Os dois sistemas, representados em geometria de cilindros concêntricos, são mostrados na Figura 2.7:

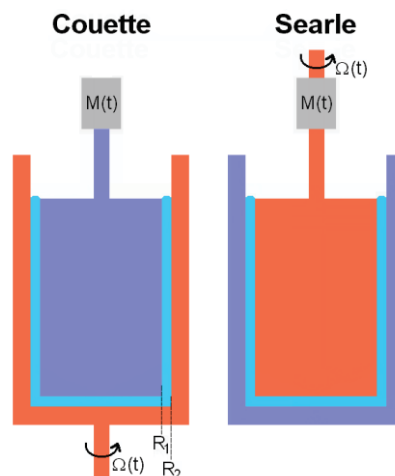


Figura 2.7 – Sistemas de medição Searle e Couette em geometria de cilindros concêntricos (Wikimedia Commons, 2011)

Segundo Van Wazer (1963), para obter as equações fundamentais relacionadas a essa geometria, além das condições de contorno descritas como essenciais para modelagem de problemas de fluxo (2.1.6), pressupostos mais específicos devem ser considerados:

- líquido incompressível;
- velocidade constante apresentando-se como função do raio, sendo o fluxo radial e axial igual a zero (desprezam-se as forças centrífugas);
- todas as derivadas com relação ao tempo nas equações de movimento sendo zero;
- movimento bidimensional (desprezam-se os efeitos finais e de borda);
- sistema isotérmico (IBARZ, BARBOSA-CÁNOVAS, 2002).

2.1.6 Condições de contorno

A medição dos parâmetros relacionados ao fluxo pode ser realizada de diversas maneiras, com diferentes métodos e instrumentos, mas em todos eles, é preciso garantir que determinadas condições de escoamento sejam respeitadas.

Os problemas físicos referentes à deformação de fluidos sob tensão de cisalhamento podem ser tratados matematicamente, porém, eles resultam em equações diferenciais de elevada complexidade e de impossível resolução. Dessa forma, para que se possa obter uma solução aceitável para problemas de fluxo, algumas restrições devem ser impostas aos testes, atendendo às seguintes condições de contorno: fluxo laminar e estacionário; sem deslizamento entre a camada de fluido e as paredes do equipamento; amostras homogêneas, sem elasticidade e que não sofram alterações físico-químicas durante as análises (SCHRAMM, 2006).

A Lei de Newton da viscosidade (Equação 2.1) relaciona tensão de cisalhamento à taxa de deformação, proporcionalmente, de modo que o cisalhamento aplicado seja suficiente para gerar apenas fluxo laminar e constante, sem qualquer energia adicional à realização de turbulência, aceleração ou desaceleração do fluxo.

Muitos problemas em análises reológicas se relacionam ao não atendimento às condições de contorno durante os testes, principalmente envolvendo fluidos de baixa viscosidade (SCHRAMM, 2006).

3 MATERIAL E MÉTODOS

3.1 Material

3.1.1 Fluidos de calibração

Os fluidos utilizados na calibração do reômetro foram água deionizada e dois óleos específicos para este fim, descritos a seguir.

Os óleos utilizados como padrão de referência certificado de viscosidade foram o S60 e S600, ambos da marca Cannon Instrument Company, destinados, mas não restritos, à calibração e verificação de desempenho de vários tipos de viscosímetros ou equipamentos de medição da densidade (Figura 3.1). O S60 é um óleo mineral puro, enquanto o S600 é poli-alfa-olefina (100%). Suas propriedades são mostradas na Tabela 3.1.



Figura 3.1 – Óleos de calibração S60 e S600

Tabela 3.1 – Propriedades do S60 e do S600, em temperatura de 25 °C

Óleo	Viscosidade cinemática (mm ² /s)	Viscosidade dinâmica (mPa.s)	Densidade (g/cm ³)
S60	116,3	101,2	0,8698
S600	1260	1063	0,8436

Os dois óleos de calibração apresentavam data de certificação de 12 de janeiro de 2010 e data de expiração do certificado de 31 de janeiro de 2012. As análises com esses óleos foram realizadas em 30 de janeiro de 2012, um dia antes do término do prazo de certificação.

3.1.2 Diesel B

O diesel B analisado neste trabalho foi comprado em um posto de combustível, em São José do Rio Preto SP.

Distribuído por Shell Brasil Ltda., denominado Diesel B S1800/100 5%, foi recebido pelo posto em 22 de setembro de 2011, mediante nota fiscal número 000048847.

A nota fiscal oferecida ao consumidor não continha qualquer especificação sobre o produto adquirido, mas a que foi dada pela distribuidora ao posto pôde ser consultada no ato da compra. A nota apresentava descrição do produto com algumas características, como a densidade (0,85690 g/cm³), aspecto e cor (límpido e isento de impurezas e vermelho) e teor de álcool (zero). O aspecto visual da amostra adquirida pode ser observado na Figura 3.2.

As especificações do diesel, comercializado em todo território nacional com a adição de 5 % de biodiesel, desde 1 de janeiro de 2010, estão atualmente descritas pela Agência Nacional de Petróleo na Resolução ANP N° 65, de 9 de dezembro de 2011, divulgada no Diário Oficial da União de 12 de dezembro de 2011.

Através da Resolução 65/2011, a ANP resolve, dentre muitos outros artigos:

– **Art. 2º** Para efeitos desta Resolução os óleos diesel de uso rodoviário classificam-se em:

I – Óleo diesel A: combustível produzido por processos de refino de petróleo, centrais de matérias-primas petroquímicas ou autorizado nos termos do § 1º do art. 1º desta Resolução, destinado a veículos dotados de motores do ciclo Diesel, de uso rodoviário, sem adição de biodiesel;

II – Óleo diesel B: óleo diesel A adicionado de biodiesel no teor estabelecido pela legislação vigente.

– Parágrafo único. O biodiesel a ser adicionado ao óleo diesel A deverá atender à regulamentação da ANP vigente.

Em um anexo, esta Resolução apresenta o Regulamento Técnico ANP Nº 8/2011 que estabelece as especificações do óleo diesel A e B de uso rodoviário, bem como os métodos de ensaios a serem utilizados nas determinações das características especificadas.

A massa específica do diesel B S1800, em temperatura de 20 °C, deve estar entre 820 kg/m³ e 880 kg/m³ e a viscosidade cinemática a 40 °C, entre 2 mm²/s e 5 mm²/s.

O combustível adquirido para a realização dos ensaios foi acondicionado em um galão plástico novo (Figura 3.3) e ficou armazenado em temperatura ambiente, no Laboratório de Análises Físicas do Departamento de Engenharia e Tecnologia de Alimentos (DETA).



Figura 3.2 – Aspecto visual do diesel B



Figura 3.3 – Galão com o diesel B

3.2 Equipamentos

3.2.1 Reômetro

Todas as análises reológicas foram realizadas em um reômetro rotacional AR-G2, (marca TA Instruments, New Castel, DE).

Esse reômetro consiste de uma unidade principal – uma carcaça metálica única, constituída de uma base fixa e de uma coluna deslizante. Separadamente, conta com uma caixa de controle eletrônico, que envia os dados a um computador. Um equipamento contendo um reservatório de água, a qual circula no sistema Peltier é utilizado para manutenção da temperatura durante as análises (Figura 3.4).

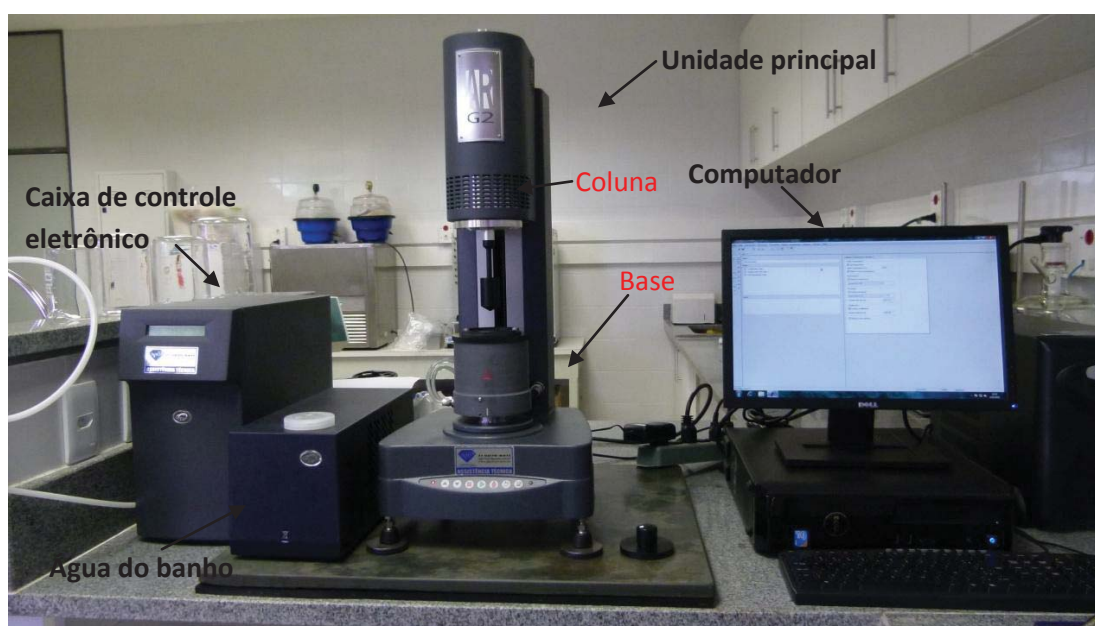


Figura 3.4 – Reômetro AR-G2

3.2.2 Compressor de ar

Além dos equipamentos já mencionados, um compressor de ar elétrico da marca Jun-air é utilizado (Figura 3.5), ligado a um sistema de filtragem do ar da marca Norgren (Figura

3.6) que, por sua vez, está conectado à unidade principal do reômetro, para garantir uma pressão de 30 psi, requerida para o funcionamento magnético do deslizamento da coluna.



Figura 3.5 – Compressor de ar



Figura 3.6 – Sistema de filtragem do ar

3.2.3 Especificações AR-G2

O reômetro AR-G2 opera, originalmente, em tensão controlada (CS). O componente inferior do sistema é fixo, enquanto que a parte superior está ligada a um eixo que pode ser girado, através do torque produzido por um motor de indução – sistema Couette (Figura 3.7). Algumas especificações do reômetro, fornecidas pelo manual do fabricante, são mostradas na Tabela 3.2:



Figura 3.7 – Copo inferior fixo, parte superior móvel

Tabela 3.2 – Especificações do reômetro AR-G2

Característica	Especificação
Torque mínimo estacionário CR	0,01 $\mu\text{N.m}$
Alcance do torque de cisalhamento constante CS	0,01 $\mu\text{N.m}$
Torque máximo	200 mN.m
Inércia do motor	18 $\mu\text{N.m.s}$
Faixa de velocidade angular CS	0 a 300 rad/s
Faixa de velocidade angular CR	$1,4 \times 10^{-9}$ a 300 rad/s
Faixa de frequência	$7,5 \times 10^{-7}$ a 628 rad/s
Resolução de deslocamento	25 nrad
Mudança de etapa de velocidade	7 ms
Mudança de etapa de tensão	30 ms
Placa Peltier	-40 a 200° C
Cilindros concêntricos	-20 a 150° C

3.2.4 Geometria de cilindros concêntricos

As análises deste trabalho foram realizadas utilizando-se a geometria de cilindros concêntricos, apropriada para todos os tipos de amostras e testes (SCHRAMM, 2006).

O sistema de cilindros concêntricos é composto por uma camisa de água, com um cilindro interno (copo) e um rotor (pêndulo) (Figura 3.8). O aquecimento e o resfriamento do sistema ocorrem por meio de elementos Peltier, e a circulação da água é usada como um dissipador de calor. A Tabela 3.3 apresenta as especificações da geometria de cilindros concêntricos.



Figura 3.8 – Geometria de cilindros concêntricos

Tabela 3.3 – Dimensões da geometria de cilindros concêntricos.

Tipo de rotor	Raio interno do estator (mm)	Raio externo do rotor (mm)	Altura do cilindro imersa (mm)	Diferença (gap) (μm)	Volume da amostra (aproximado) (mL)
Tamanho padrão DNI (cônico)	15,00	14,00	42,00	5920	21,26

3.3 Métodos

3.3.1 Procedimento geral nas análises reológicas

O procedimento adotado em todas as análises reológicas realizadas foi o sugerido no manual do fabricante. Feita a programação do experimento, são efetuados dois testes de calibração da geometria: o zero-gap, que reconhece a distância de operação do pêndulo ao fundo interno do copo, denominada gap, que nas análises realizadas foi considerada 5920 μm ; e o mapping, que leva cerca de 5 minutos e consiste no acerto de parâmetros físicos.

Finalmente, a amostra com volume de 19,6 mL é lentamente introduzida ao copo do reômetro, para evitar cisalhamento prévio, e o experimento é iniciado. Algum tempo é necessário até que a amostra atinja a temperatura requerida na análise, especialmente as mais baixas.

A partir daí, várias medições são realizadas em uma mesma condição de fluxo, até que a diferença entre os valores obtidos seja inferior a 5%, o que é considerado o equilíbrio, que deve ocorrer em um tempo máximo determinado, no caso dos experimentos realizados neste trabalho, 1 minuto para a obtenção de cada ponto.

Dependendo das rampas de taxas de deformação utilizadas, do número de pontos por década estipulado, e até mesmo da temperatura requerida, o tempo total de análise pode variar bastante.

Aquecer o sistema é sempre mais fácil que resfriá-lo, devido às condições da água do banho que, para fazer análises em baixas temperaturas, pode aquecer-se excessivamente. O aquecimento excessivo da água de banho impede, muitas vezes, a continuidade do

resfriamento do sistema. Nessas situações são necessárias, durante as análises, trocas constantes da água do banho.

Durante cada análise, a leitura de dados pode ser acompanhada de forma dinâmica, também as variações apresentadas nos diferentes parâmetros e curvas de viscosidade e escoamento.

Cumprida a rotina determinada na programação, em todas as taxas de deformação selecionadas, o programa fornece uma tabela de dados que é posteriormente tratada em programas computacionais como Origin e Microsoft Excel.

3.3.2 Calibração do reômetro

Para cada análise realizada no reômetro AR-G2, antes da introdução da amostra no copo, são realizados testes de calibração da geometria que já foram mencionados no procedimento geral das análises reológicas. Porém, quando se utiliza um equipamento como reômetro ou viscosímetro, é comum realizar análises experimentais para a determinação de propriedades reológicas como a viscosidade absoluta de fluidos modelos, cujas propriedades nas condições estabelecidas de fluxo são conhecidas. Isso deve ocorrer mensalmente, segundo instruções técnicas, mas é recomendável sempre que se deseje garantir maior precisão.

As análises realizadas com os óleos de calibração foram feitas em rampas decrescentes de taxas de deformação, de 1 s^{-1} a 1000 s^{-1} , em temperatura de $25 \text{ }^{\circ}\text{C}$.

Neste trabalho, calibrações com água deionizada em rampas decrescentes de taxas de deformação entre 1 s^{-1} e 1000 s^{-1} e entre 10 s^{-1} a 100 s^{-1} , também foram realizadas para verificação do desempenho do reômetro em análises envolvendo fluidos de baixa viscosidade.

Nas análises realizadas com fluidos de calibração, o melhor seria que os resultados apresentassem exatamente os valores esperados para os parâmetros avaliados, mas dificilmente isso ocorre. Ainda segundo recomendações técnicas, erros menores que 10% são considerados aceitáveis e permitem concluir que o equipamento se encontra calibrado.

3.3.3 Verificação da influência do tempo

Análises reológicas preliminares da mistura biodiesel/diesel (B5) – o diesel B – inicialmente em três rampas de taxas de deformação: crescente, decrescente e crescente, variando entre 1 s^{-1} e 1000 s^{-1} , foram efetuadas em temperatura de $25 \text{ }^{\circ}\text{C}$ com o objetivo de verificar a influência do tempo de cisalhamento sobre o comportamento reológico do fluido.

3.3.4 Escolha da faixa de taxas de deformação

Para a verificação do desempenho do reômetro em taxas de deformação entre 1 s^{-1} e 1000 s^{-1} com o diesel B, foram realizadas análises em temperaturas distintas: $5 \text{ }^{\circ}\text{C}$, $15 \text{ }^{\circ}\text{C}$, $25 \text{ }^{\circ}\text{C}$, $35 \text{ }^{\circ}\text{C}$, $45 \text{ }^{\circ}\text{C}$ e $55 \text{ }^{\circ}\text{C}$, em duplicata.

A escolha das temperaturas para as análises foi baseada em prováveis condições às quais o fluido seria exposto, por exemplo, no bombeamento em temperatura ambiente, nas diversas regiões brasileiras. A faixa de temperatura foi estendida a valores elevados para uma verificação mais abrangente da influência do parâmetro termodinâmico sobre os parâmetros reológicos.

Análises em rampa decrescente de taxas de deformação entre 10 s^{-1} e 500 s^{-1} também foram efetuadas com o mesmo material para comparação dos resultados, mas em triplicata, e em outras temperaturas: $10 \text{ }^{\circ}\text{C}$, $18 \text{ }^{\circ}\text{C}$, $25 \text{ }^{\circ}\text{C}$, $32 \text{ }^{\circ}\text{C}$ e $40 \text{ }^{\circ}\text{C}$.

Já que a influência da faixa de taxas de deformação sobre a precisão da caracterização reológica era o principal objeto de estudo neste trabalho, à medida que novas análises tivessem que ser realizadas, procurava-se eliminar possíveis fatores causadores de erros experimentais e aumentar a precisão dos dados.

Nas análises realizadas em taxas de deformação entre 10 s^{-1} e 500 s^{-1} , muitas escolhas basearam-se na experiência adquirida com as análises iniciais, como a própria faixa de taxas de deformação e de temperaturas. A temperatura de $5 \text{ }^{\circ}\text{C}$, por exemplo, foi bastante difícil de ser alcançada e por isso decidiu-se trabalhar com temperatura mínima de $10 \text{ }^{\circ}\text{C}$. Por outro lado, os resultados das análises iniciais em temperaturas maiores, $45 \text{ }^{\circ}\text{C}$ e $55 \text{ }^{\circ}\text{C}$, foram os que

apresentaram maiores desvios e a temperatura de 40 °C foi adotada como máxima para as novas análises. Para verificação da influência da temperatura, no entanto, seriam necessários pelo menos cinco pontos experimentais e o intervalo entre as temperaturas foi então reduzido.

Com os dois (nos experimentos realizados em duplicata) ou três (triplicata) valores de tensão de cisalhamento medidos em cada taxa de deformação, em cada temperatura, fez-se média aritmética para a obtenção da tensão de cisalhamento média, denominada, nos resultados, apenas tensão de cisalhamento.

Curvas de fluxo e os respectivos ajustes dos modelos reológicos empíricos juntamente com seus parâmetros estatísticos e reológicos, foram utilizados para avaliar a faixa de taxas de deformação em que os resultados se apresentaram mais precisos.

3.3.5 Influência da temperatura sobre a viscosidade

Diferentes modelos matemáticos foram testados para representar a relação da viscosidade absoluta do diesel B com a temperatura.

O ajuste de uma equação potencial da forma,

$$\eta = aT^b \quad (3.1)$$

onde a e b são os parâmetros empíricos, foi o primeiro realizado, devido à disposição dos pontos experimentais, quando se elabora um gráfico da viscosidade como função da temperatura.

A seguir, um polinômio de segundo grau foi testado:

$$\eta = a'T^2 + b'T + c' \quad (3.2)$$

sendo a' , b' e c' os parâmetros obtidos no ajuste.

A motivação para a escolha dessa equação matemática como ajuste também foi visual. Era possível reconhecer uma parte de parábola na curva descrita pelos pontos experimentais obtidos na relação entre viscosidade e temperatura.

Finalmente, a influência da temperatura sobre a viscosidade absoluta do diesel B foi verificada através do ajuste de uma equação do tipo Arrhenius (Equação 2.9) aos dados experimentais. Tal ajuste permitiu, além da previsão da viscosidade do fluido conhecendo-se a temperatura do sistema, dimensionar a interferência da temperatura sobre o parâmetro reológico.

3.3.6 Ajustes de modelos empíricos aos dados de fluxo

Os modelos reológicos empíricos de Newton (Equação 2.1), de Ostwald de Waele (Equação 2.4), de Bingham (Equação 2.5) e de Herschel-Bulkley (Equação 2.6) foram ajustados às curvas de escoamento obtidas através do programa computacional Origin 6.0 Professional.

A cada ajuste de equação aos dados, o programa associa parâmetros estatísticos, como o coeficiente de determinação (R^2), e parâmetros reológicos, próprios de cada modelo.

A adequação dos ajustes foi inicialmente verificada pelos coeficientes de determinação, variantes entre 0 e 1, que quanto mais próximos da unidade, mais indicam adequação do modelo na relação das variáveis.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Calibrações do Reômetro

4.1.1 Calibrações com óleos

A Figura 4.1 mostra a curva de escoamento do óleo mineral, S60, em temperatura de 25 °C, e o respectivo ajuste dos modelos reológicos de Newton, de Ostwald de Waele, de Bingham e de Herschel-Bulkley.

Os 33 pontos (taxa de deformação, tensão de cisalhamento) foram obtidos com o sistema em equilíbrio, conforme indicações do próprio equipamento, durante as análises.

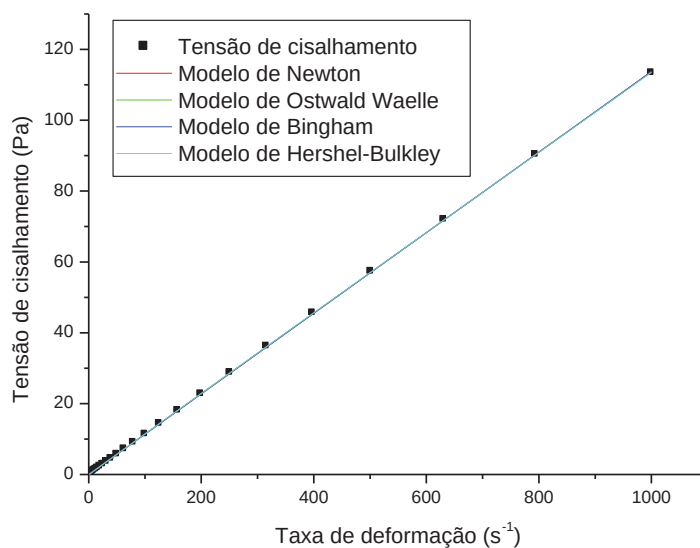


Figura 4.1 – Curva de escoamento do óleo mineral, S60, em temperatura de 25 °C.

As curvas referentes aos diferentes modelos reológicos empíricos foram praticamente coincidentes, não sendo possível a distinção visual entre elas.

Todos os coeficientes de determinação resultantes dos ajustes foram maiores que 0,9999, indicando que qualquer modelo poderia, estatisticamente, representar o comportamento reológico do fluido (Tabela 4.1).

Tabela 4.1 - Coeficientes de determinação dos ajustes realizados com S60.

	Modelos			
	Newton	Ostwald-Waele	Bingham	Herschel-Bulkley
R^2	0,99998	0,99999	0,99998	0,99999

Os valores muito próximos a 1 e praticamente iguais entre si dos coeficientes de determinação sugerem, matematicamente, que o comportamento reológico do material pode ser representado por qualquer dos modelos ajustados, o que é característico de fluidos newtonianos.

Como o modelo de Newton se apresenta como um caso particular de cada um dos demais modelos testados, é natural que dados que se ajustem à equação de Newton, se ajustem ainda melhor às outras equações, que contêm a reta com início na origem da curva de escoamento. É possível também escolher o modelo mais adequado para descrever o comportamento do fluido considerando-se seus parâmetros reológicos (Tabela 4.2). As regressões não lineares e a regressão linear, no caso do modelo de Newton, resultaram em parâmetros reológicos, juntamente com seus respectivos erros estatísticos.

Tabela 4.2 – Parâmetros reológicos resultantes dos ajustes realizados com S60.

Modelos	Parâmetros		
	η, K, η', K_H	n	τ_0
Newton	$\eta = 0,11377 \pm 0,00007 \text{ (Pa.s)}$	-	-
Ostwald de Waele	$K = 0,11691 \pm 0,00076 \text{ (Pa. s}^n\text{)}$	$0,99583 \pm 0,00098$	-
Bingham	$\eta' = 0,11375 \pm 0,00008 \text{ (Pa.s)}$	-	$0,01109 \pm 0,02502 \text{ (Pa)}$
Herschel-Bulkley	$K_H = 0,11856 \pm 0,00091 \text{ (Pa.s}^n\text{)}$	$0,99383 \pm 0,00112$	$-0,06445 \pm 0,02284 \text{ (Pa)}$

O modelo de Herschel-Bulkley não se mostrou adequado para descrever o comportamento reológico do óleo S60. A tensão residual resultante do ajuste apresentou valores negativos, o que é inaceitável, considerando-se o significado físico do parâmetro. Pelo mesmo motivo, descartou-se o modelo de Bingham. Se for considerado o erro, o qual apresentou valor elevado quando comparado ao próprio parâmetro, a tensão residual assumiu valores negativos. No ajuste ao modelo de Bingham, a tensão residual também admitiu valores não negativos, contudo, próximos ou igual a zero, o que permite concluir que, nesse caso, é um parâmetro que pode ser desconsiderado.

Quanto à análise dos parâmetros resultantes do ajuste do modelo de Ostwald de Waele, pode-se admitir que o índice de comportamento tenha valor unitário, pois foi superior a 0,99. Tal admissão confirma, novamente, a adequação do modelo de Newton para a representação do comportamento reológico do fluido.

Além disso, parâmetros reológicos similares, como a viscosidade de Newton, a viscosidade plástica de Bingham, os índices de consistência dos modelos de Ostwald de Waele e de Herschel-Bulkley, tiveram resultados muito semelhantes.

Todas essas evidências confirmam que o óleo S60 é um fluido Newtoniano e demonstram a adequação das condições de análise, com a geometria de cilindros concêntricos, para identificação do comportamento reológico desse fluido, cuja viscosidade é da ordem de 10^{-1} Pa.s.

A curva de viscosidade do óleo de calibração, construída a partir dos dados de viscosidade aparente fornecidos pelo reômetro em cada taxa de deformação testada, está representada na Figura 4.2 e reforça a ideia de que o fluido tem comportamento ideal. Embora os valores da viscosidade aparente não sejam exatamente os mesmos nas diferentes taxas de deformação, a curva gerada pelos pontos experimentais ($\dot{\gamma}$, $\eta(\dot{\gamma})$) se assemelha à curva de uma função constante. A viscosidade aparente do óleo S60 variou entre 0,1107 Pa.s e 0,11263 Pa.s. O valor da viscosidade absoluta obtido pelo ajuste do modelo de Newton aos dados de fluxo foi 0,11377 Pa.s e o valor da viscosidade absoluta especificada pelo fabricante do óleo era 0,1012 Pa.s.

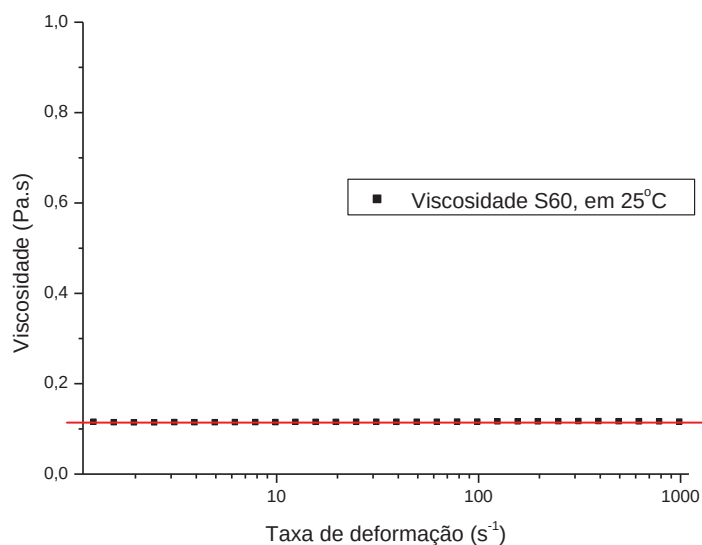


Figura 4.2 – Curva de viscosidade do S60, a 25 °C.

Considerando-se dois algarismos significativos, a diferença entre o valor da viscosidade obtido experimentalmente e o especificado pelo fabricante do óleo de calibração em temperatura de 25 °C foi de cerca de 10 %. Essa diferença é aceitável em procedimentos experimentais.

A análise reológica do óleo de calibração S60 em temperatura de 25 °C permitiu verificar que o reômetro AR-G2 utilizado, com geometria de cilindros concêntricos, apresenta-se calibrado para a verificação do comportamento reológico de fluidos Newtonianos com viscosidade da ordem de 10^{-1} Pa.s.

Os valores dos parâmetros reológicos obtidos mostraram-se satisfatórios, embora não fossem exatamente iguais aos valores esperados. Nesse caso, análises reológicas com outros materiais de calibração devem ser realizadas, a fim de observar se as diferenças entre os valores obtidos e os valores esperados estão relacionadas ao equipamento ou ao próprio fluido de calibração.

Os modelos reológicos empíricos também foram ajustados à curva de fluxo do óleo de calibração S600 (Figura 4.3).

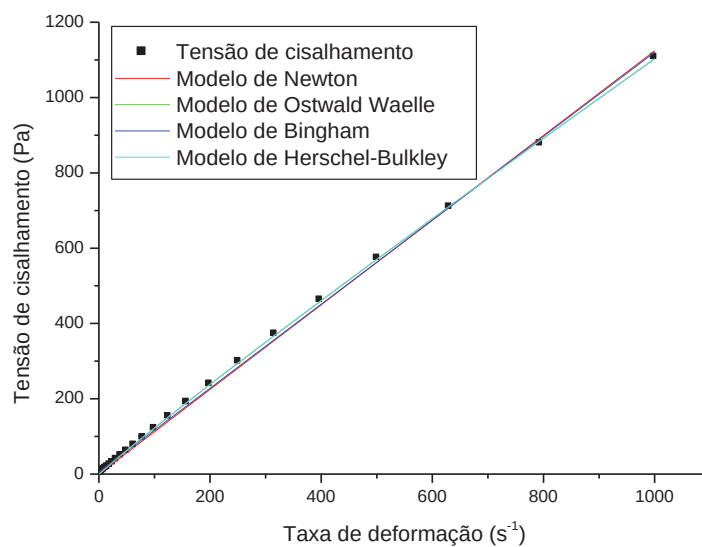


Figura 4.3 – Curva de escoamento do S600, a 25 °C.

As curvas de ajustes praticamente coincidiram. Os coeficientes de determinação foram maiores que 0,999, indicando que todos os ajustes, isoladamente, mostraram-se estatisticamente muito satisfatórios (Tabela 4.3).

Tabela 4.3 - Coeficientes de determinação dos ajustes realizados com S600.

	Modelos			
	Newton	Ostwald-Waele	Bingham	Herschel-Bulkley
R^2	0,99913	0,99992	0,99935	0,99994

Os parâmetros reológicos resultantes dos ajustes são mostrados na Tabela 4.4.

Tabela 4.4 – Parâmetros reológicos resultantes dos ajustes realizados com S600.

Modelos	Parâmetros		
	η, K, η', K_H	n	τ_0
Newton	$\eta = 1,12412 \pm 0,00509$ (Pa.s)	-	-
Ostwald de Waele	$K = 1,52193 \pm 0,02563$ (Pa. s ⁿ)	$0,95345 \pm 0,00255$	-
Bingham	$\eta' = 1,11533 \pm 0,00528$ (Pa.s)	-	$4,90115 \pm 1,56007$ (Pa)
Herschel-Bulkley	$K_H = 1,57605 \pm 0,03238$ (Pa.s ⁿ)	$0,94847 \pm 0,00301$	$-1,62567 \pm 0,64281$ (Pa)

A avaliação dos parâmetros reológicos permitiu, com os mesmos argumentos utilizados na análise do S60, o descarte do modelo de Herschel-Bulkley, que apresentou valores negativos para a tensão residual.

No modelo de Ostwald de Waele, o índice de comportamento do fluido foi considerado unitário, apesar de, desta vez, ter apresentado valores apenas superiores a 0,95.

A viscosidade do óleo S600 pode ser considerada, então, independente da taxa de deformação. A curva de escoamento pode ser representada por uma reta.

Seja pelo modelo de Newton, seja pelo modelo de Bingham, a viscosidade apresentou valores muito semelhantes.

A tensão residual encontrada no modelo de Bingham foi baixa, podendo ser considerada próxima a zero.

As viscosidades do S600, fornecidas pelo software ligado ao reômetro, em diferentes taxas de deformação, 1 s^{-1} a 1000 s^{-1} , são apresentadas na Figura 4.4. A viscosidade aparente do óleo S600 variou entre 1,105 Pa.s e 1,22549 Pa.s. A viscosidade absoluta resultante do ajuste ao modelo de Newton foi 1,12412 Pa.s e a viscosidade apontada na especificação era 1,063 Pa.s. O resultado está de acordo com a viscosidade absoluta apontada pelo fabricante do óleo de calibração nesta temperatura (1063 mPa.s), considerando-se aceitável uma diferença de 5,74 %.

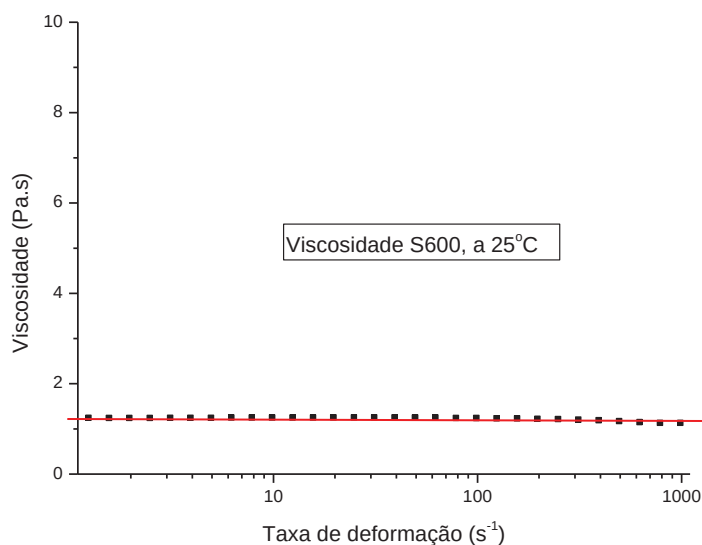


Figura 4.4 – Curva de viscosidade do S600, a 25 °C.

Os perfis das curvas de escoamento e de viscosidade dos dois óleos de calibração foram muito semelhantes. As análises dos parâmetros estatísticos e reológicos obtidos com os ajustes dos modelos empíricos também coincidiram. Os dois óleos tiveram seu comportamento Newtoniano verificado.

No óleo S600, mais viscoso, a diferença entre a viscosidade absoluta aferida e a apontada pelo fabricante na especificação foi menor. Possivelmente, a precisão dos valores dos parâmetros reológicos obtidos esteja relacionada à viscosidade do fluido, isto é, por se tratar de um fluido de maior viscosidade, os possíveis erros de medida tornam-se relativamente menores.

Ainda quanto à precisão dos resultados, verificou-se que as viscosidades aparentes fornecidas pelo reômetro para um mesmo material, em diferentes taxas de deformação, não tiveram o mesmo valor, mesmo se tratando de fluidos Newtonianos. Entretanto, os resultados não diferiram em ordem e apresentaram variação de apenas uma unidade, no segundo ou terceiro algarismo significativo, respectivamente, nos óleos S600 e S60.

O fato dos valores das viscosidades aferidas terem sido pouco maiores que os mencionados nas especificações deve estar relacionado a naturais erros experimentais, ligados ao equipamento ou às próprias características reológicas dos materiais.

Os resultados dessas calibrações foram considerados muito satisfatórios, principalmente pelos líquidos terem apresentado o comportamento Newtoniano esperado, e porque todos os pares ordenados ($\dot{\gamma}$, τ) foram colhidos após o equilíbrio ter sido atingido.

Vale ressaltar que o escoamento dos óleos, principalmente o S600, foi bastante difícil, o que pôde ser constatado na transferência do volume de amostra do frasco para a pipeta, inicialmente, e para o copo do reômetro, a seguir. Os óleos de calibração apresentavam viscosidade elevada, muito acima dos diversos fluidos amplamente utilizados no cotidiano e na indústria, e testados em caracterizações reológicas.

4.1.2 Calibrações com água

Calibrações com água deionizada, um fluido Newtoniano com viscosidade conhecida em diferentes temperaturas, 0,8904 mPa.s, em 25 °C, foram realizadas.

A Figura 4.5 mostra a curva de escoamento da água, obtida em rampa decrescente de taxa de deformação, entre 1000 s⁻¹ e 1 s⁻¹, em temperatura de 25 °C.

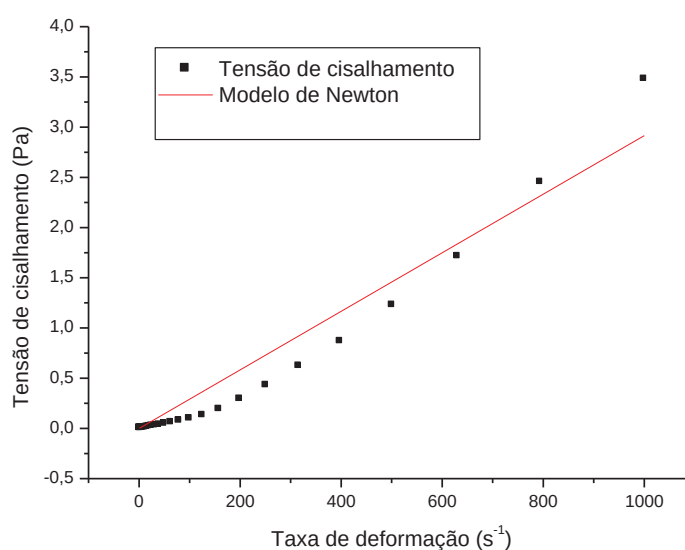


Figura 4.5 – Curva de escoamento da água, em 25 °C.

O coeficiente de determinação obtido com o ajuste do modelo de Newton aos dados de fluxo foi 0,94908. A viscosidade resultante foi $0,00291 \pm 0,00011$ Pa.s, superior à esperada, de acordo com a literatura, em temperatura de 25 °C. A diferença foi de 227%, ou seja, o valor medido apresentou-se 3,27 vezes maior que o valor esperado.

A curva de viscosidade da água representada na Figura 4.6 contribui para o melhor entendimento dos resultados da análise reológica.

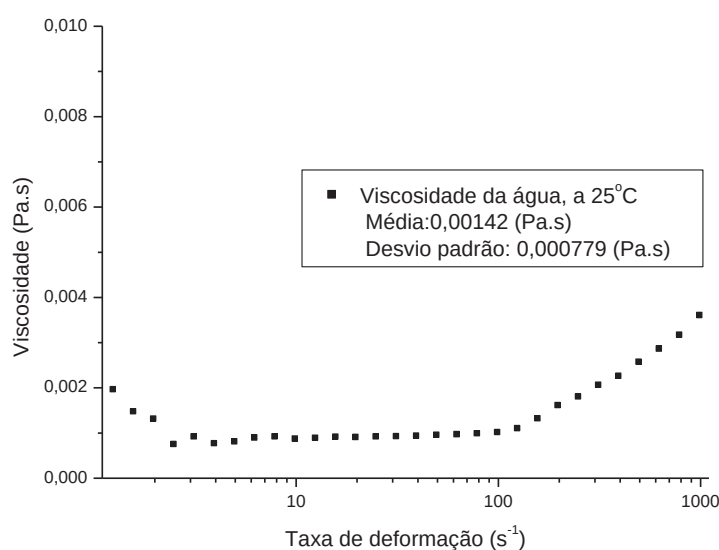


Figura 4.6 - Curva de viscosidade da água, em taxas de deformação entre $1 s^{-1}$ e $1000 s^{-1}$

As medições em baixas taxas de deformação foram realizadas sem que o sistema tivesse atingido o equilíbrio, o que provavelmente ocasiona as oscilações verificadas principalmente em taxas de deformação menores que $10 s^{-1}$.

Um comportamento dilatante pronunciado foi observado em altas taxas de deformação ($> 100 s^{-1}$).

Essas observações puderam ser feitas durante as análises, através do software ligado ao reômetro, que mostra de forma dinâmica a curva de viscosidade, se assim for determinado pelo operador, e também o acompanhamento do equilíbrio do sistema.

Sobre as viscosidades aparentes fornecidas em cada taxa de deformação, efetuou-se uma média aritmética simples, apenas para verificar se o valor estaria compatível com o valor da viscosidade absoluta esperado nesta temperatura.

O valor obtido como viscosidade média da água em 25 °C, 1,42 mPa.s, é 59,5% superior ao previsto na literatura, o que é compreensível, vistas as oscilações observadas nas medições em taxas de deformação menores que 10 s⁻¹ e, principalmente à dilatância apresentada em taxas de deformação acima de 100 s⁻¹.

Em taxas de deformação entre 10s⁻¹ e 100 s⁻¹, no entanto, aparentemente a viscosidade da água é praticamente constante, e tem seus valores mais próximos ao esperado.

Uma nova análise reológica da água, em temperatura de 25 °C, foi realizada, entretanto, em faixa de taxa de deformação decrescente, entre 100 s⁻¹ e 10 s⁻¹.

Os 11 pontos obtidos, ($\dot{\gamma}$, τ), estão representados na curva de escoamento a seguir e o modelo de Newton foi ajustado aos dados experimentais (Figura 4.7).

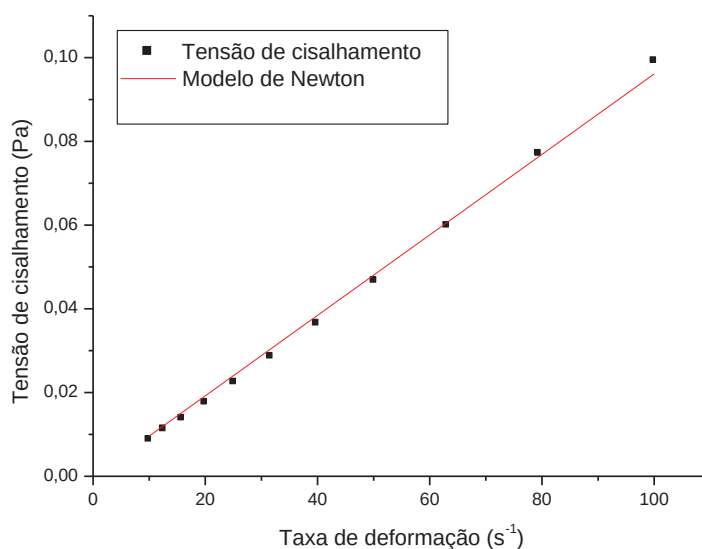


Figura 4.7 - Curva de escoamento da água, em taxas de deformação entre 10 s⁻¹ e 100 s⁻¹

Nesta nova análise o coeficiente de determinação do ajuste do modelo de Newton aos dados de fluxo foi superior a 0,99. A viscosidade obtida foi $0,00096 \pm 0,00001$ Pa.s.

O modelo de Newton se apresentou muito satisfatório, com viscosidade absoluta muito próxima à esperada, apenas 7,8 % maior que o valor apontado pela literatura.

A média aritmética simples e o desvio padrão foram efetuados sobre as viscosidades aparentes aferidas nas diferentes taxas de deformação e os resultados obtidos foram, para a viscosidade média, 0,916 mPa.s, e para o desvio padrão, 0,03998 mPa.s, compatíveis com os dados apresentados na literatura.

A curva de viscosidade em taxas de deformação entre 10 s^{-1} e 100 s^{-1} também está representada e confirma o comportamento Newtoniano da água (Figura 4.8).

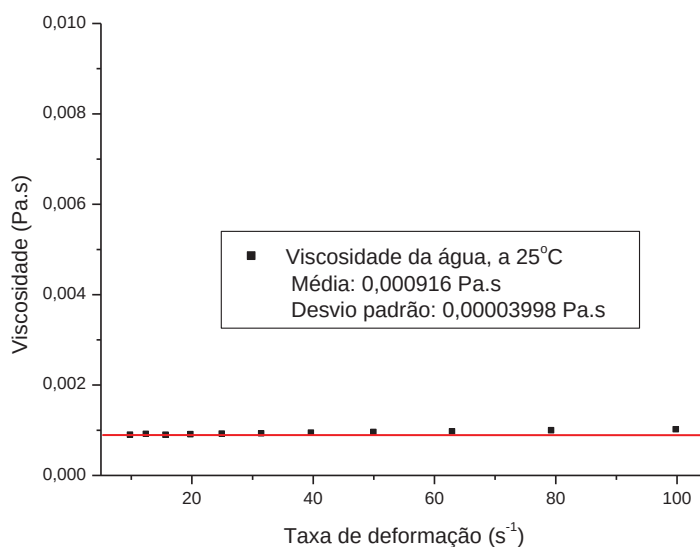


Figura 4.8 - Curva de viscosidade da água, em taxas de deformação entre 10 s^{-1} e 100 s^{-1}

Todas as calibrações evidenciaram que, quando são analisadas amostras de fluidos mais viscosos, as faixas de taxas de deformação utilizadas para a caracterização reológica podem ser mais amplas, e que, em fluidos com viscosidades menores, as medições são mais precisas em taxas de deformações específicas, em que são obedecidas as condições de contorno necessárias à reometria.

As observações resultantes das análises com os óleos de calibração e, principalmente, as análises reológicas realizadas com a água levaram à adoção de diferentes faixas de taxas de deformação para as análises do fluido que se pretende caracterizar em diversas temperaturas—o diesel B. O que se pretende, antes de avaliar a influência da temperatura sobre as características reológicas de um fluido, é verificar a influência da escolha da faixa de taxas de deformação sobre a caracterização reológica.

4.2 Caracterização Reológica do Diesel B

4.2.1 Avaliação da influência do tempo

As análises reológicas preliminares do diesel B, em três rampas de taxas de deformação, em temperatura de 25 °C, resultaram em reogramas representados na Figura 4.9.

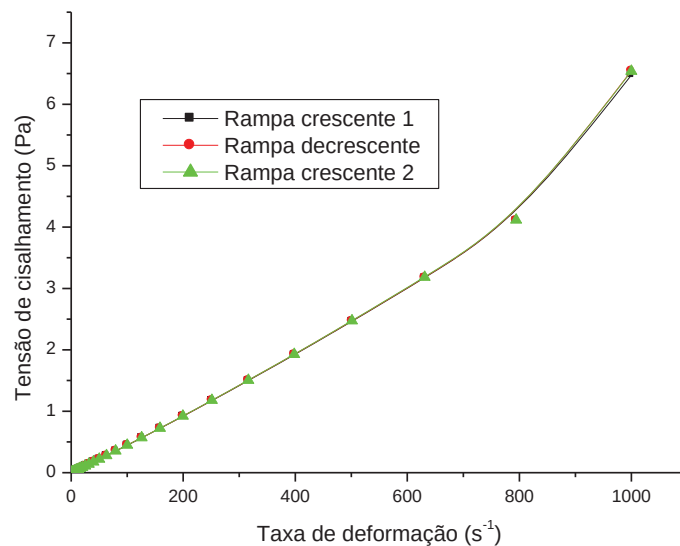


Figura 4.9 – Reogramas do diesel B em três rampas de taxas de deformação

A coincidência entre as curvas obtidas nas três rampas de taxas de deformação indica que não há influência do tempo de cisalhamento no comportamento reológico do fluido. As tensões de cisalhamento obtidas em cada taxa de deformação variaram muito pouco, independentemente de a medição ter sido feita na primeira rampa crescente (1), na rampa decrescente (2) ou na segunda rampa crescente (3) (Tabela 4.5).

Tabela 4.5 – Dados de fluxo do diesel B, em 25 °C, em três rampas de taxas de deformação.

$\dot{\gamma}$ (s ⁻¹)	τ (rampa 1) (Pa)	τ (rampa 2) (Pa)	τ (rampa 3) (Pa)	τ_M (Pa)	d (Pa)	d/ τ_M (%)
1	0,00451	0,00449	0,00393	0,00431	0,000329	7,6
1,259	0,00567	0,0058	0,00557	0,00568	0,000115	2,0
1,585	0,00709	0,00717	0,00705	0,0071	0,0000611	0,86
1,995	0,00821	0,0088	0,00823	0,00841	0,000335	3,98
2,512	0,01094	0,01062	0,01101	0,01086	0,000208	1,92
3,162	0,0136	0,01376	0,01366	0,01367	0,0000808	0,59
3,981	0,01695	0,01763	0,01703	0,0172	0,000372	2,16
5,012	0,02195	0,02197	0,02209	0,022	0,0000757	0,34
6,31	0,02748	0,02742	0,02763	0,02751	0,000108	0,39
7,943	0,03434	0,03462	0,03456	0,03451	0,000147	0,43
10	0,04335	0,04347	0,04355	0,04346	0,000101	0,23
12,59	0,05457	0,05481	0,05489	0,05476	0,000167	0,30
15,85	0,06869	0,06892	0,06903	0,06888	0,000173	0,25
19,95	0,08656	0,08692	0,08698	0,08682	0,000227	0,26
25,12	0,1091	0,1095	0,1096	0,1094	0,000265	0,24
31,62	0,1375	0,1382	0,1382	0,13797	0,000404	0,29
39,81	0,1737	0,1744	0,1746	0,17423	0,000473	0,27
50,12	0,2195	0,2202	0,2206	0,2201	0,000557	0,25
63,1	0,2776	0,2786	0,2789	0,27837	0,000681	0,24
79,43	0,3516	0,3528	0,3534	0,3526	0,000917	0,26
100	0,4458	0,4485	0,4478	0,44737	0,001401	0,31
125,9	0,5665	0,5685	0,5691	0,56803	0,001361	0,24
158,5	0,7205	0,7229	0,7238	0,7224	0,001706	0,24
199,5	0,9177	0,9206	0,9219	0,92007	0,00215	0,23
251,2	1,173	1,176	1,178	1,17567	0,002517	0,21
316,2	1,498	1,502	1,504	1,50133	0,003055	0,20
398,1	1,918	1,923	1,926	1,92233	0,004041	0,21
501,2	2,462	2,469	2,473	2,468	0,005568	0,23
631	3,17	3,177	3,182	3,17633	0,006028	0,19
794,3	4,105	4,109	4,116	4,11	0,005568	0,14
1000	6,475	6,545	6,538	6,51933	0,038553	0,59

Na maioria dos casos, como se pode observar na Tabela 4.5, os desvios padrão não ultrapassaram 0,3% dos valores das tensões de cisalhamento médias, o que mostra que a tensão de cisalhamento apresenta valor praticamente constante em uma mesma taxa de deformação.

Nessas análises preliminares, as curvas de escoamento indicaram, em uma visão geral, um comportamento dilatante do material, mais pronunciado em taxas de deformação elevadas.

Em taxas de deformação menores que 10 s^{-1} , os resultados obtidos foram bastante oscilantes, e o tempo de 1 minuto estabelecido para o equilíbrio durante a medição foi ultrapassado, ou seja, as medições foram realizadas sem que o sistema estivesse em equilíbrio.

A curva de viscosidade, dividida em três regiões de taxas de deformação, evidencia as observações acima relatadas (Figura 4.10).

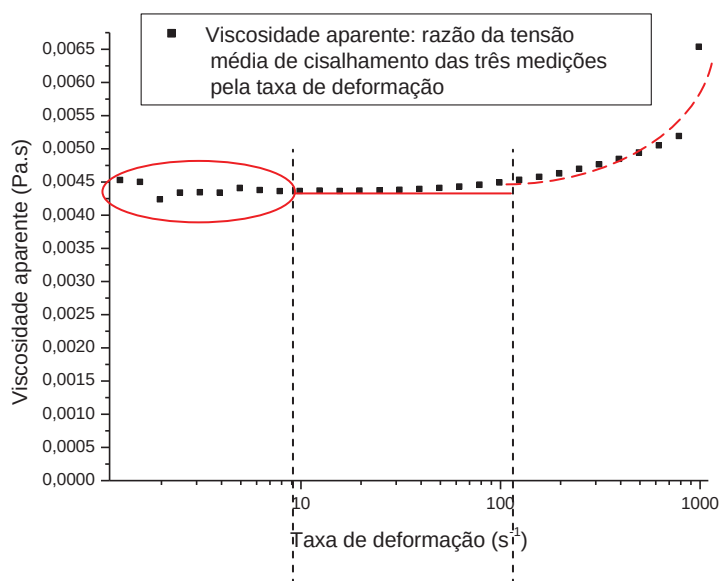


Figura 4.10 – Viscosidade aparente média do diesel B, de três rampas de taxa de deformação.

Nessas primeiras análises já se pode observar também o funcionamento do reômetro para o diesel B, nas taxas de deformação utilizadas e o seu desempenho em taxas de deformação extremas, com fluidos de viscosidade como a da mistura testada.

Descartada a influência do tempo sobre as características reológicas do fluido, novas análises, apenas em rampas decrescentes de taxa de deformação, foram realizadas, admitindo-se comportamento reológico viscoso independente do tempo para o diesel B.

4.2.2 Análises em faixa de taxas de deformação entre 1 s^{-1} e 1000 s^{-1}

As Figuras 4.11, 4.12, 4.13, 4.14, 4.15 e 4.16 representam as curvas de escoamento do diesel B, em temperaturas de 5°C , 15°C , 25°C , 35°C , 45°C e 55°C respectivamente, obtidas em análises realizadas em rampas decrescentes de taxas de deformação entre 1 s^{-1} e 1000 s^{-1} .

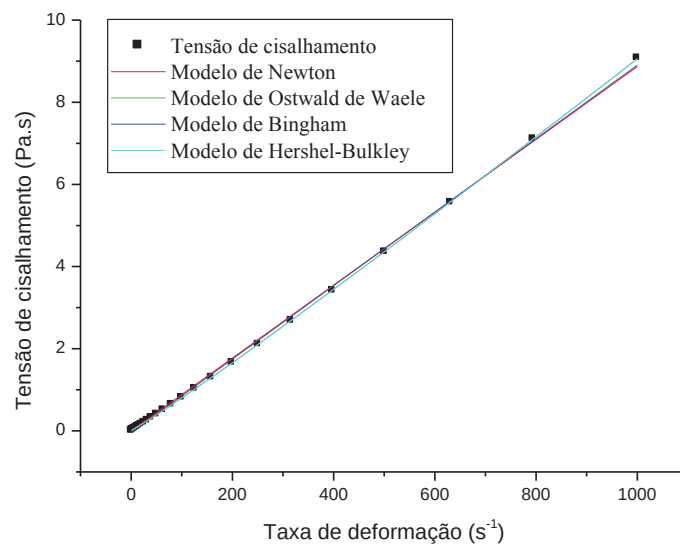


Figura 4.11 – Curva de escoamento da mistura B5 em temperatura de 5°C , entre 1 s^{-1} e 1000 s^{-1} .

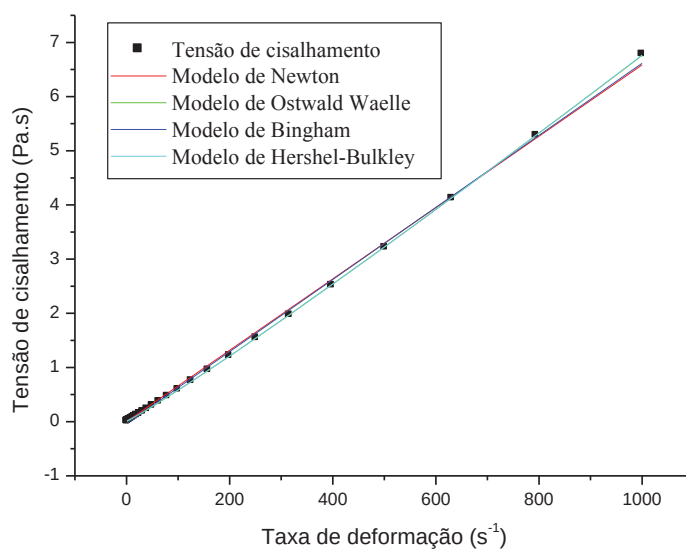


Figura 4.12 – Curva de escoamento da mistura B5 em temperatura de 15 °C, entre 1 s⁻¹ e 1000 s⁻¹.

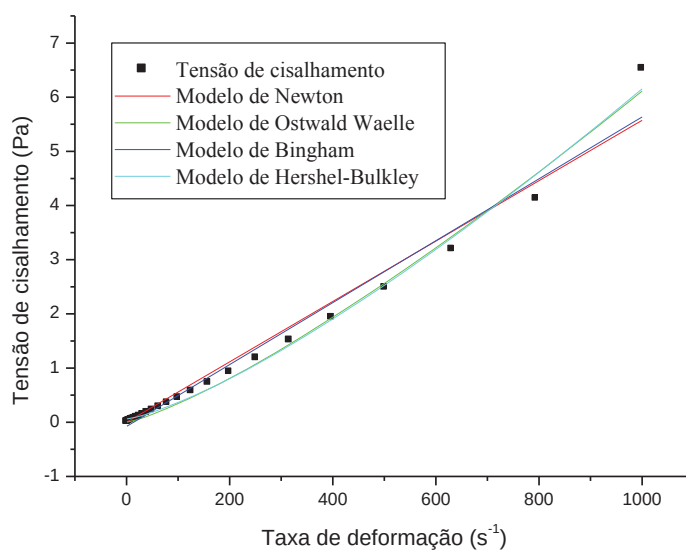


Figura 4.13 – Curva de escoamento da mistura B5 em temperatura de 25 °C, entre 1 s⁻¹ e 1000 s⁻¹.

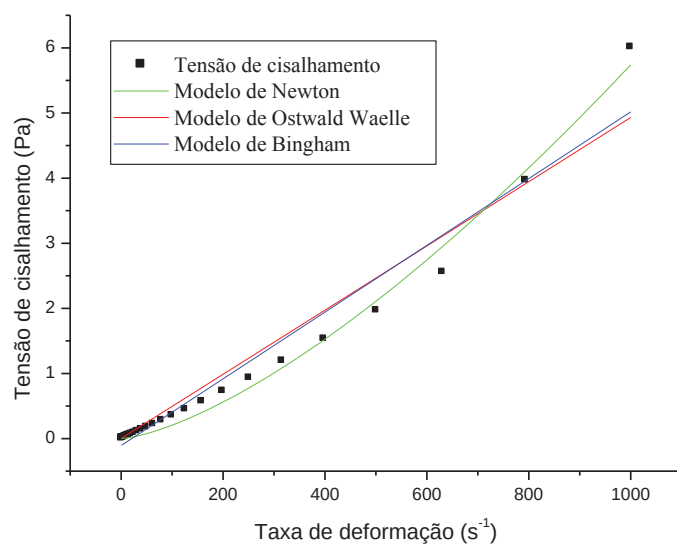


Figura 4.14 – Curva de escoamento da mistura B5 em temperatura de 35 °C, entre 1 s⁻¹ e 1000 s⁻¹.

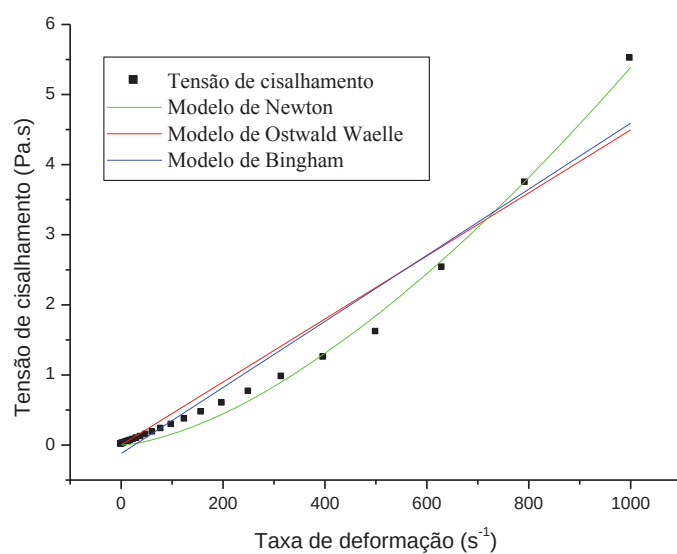


Figura 4.15 – Curva de escoamento da mistura B5 em temperatura de 45 °C, entre 1 s⁻¹ e 1000 s⁻¹.

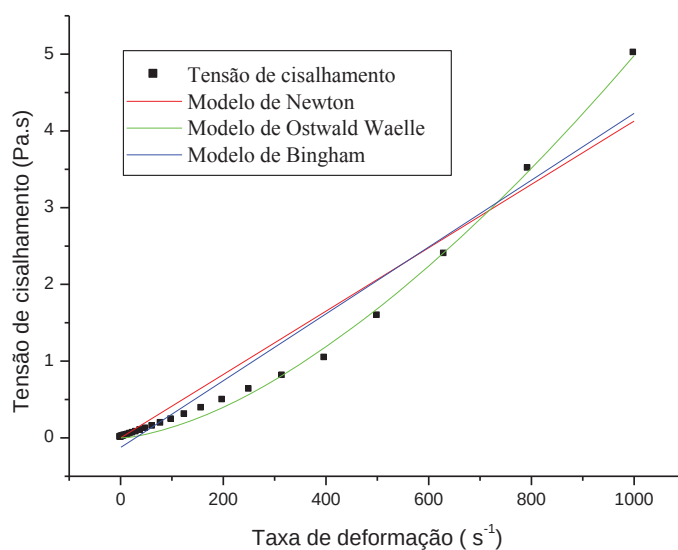


Figura 4.16 – Curva de escoamento da mistura B5 em temperatura de 55 °C, entre 1 s⁻¹ e 1000 s⁻¹.

Os mesmos modelos empíricos utilizados nas calibrações: Newton, Bingham, Ostwald de Waele e Herschel-Bulkley, foram ajustados às curvas de fluxo resultantes.

Nas temperaturas mais elevadas, 35 °C, 45 °C e 55 °C, não foi possível obter os parâmetros de ajuste do modelo de Herschel-Bulkley. A regressão não-linear iterativa não convergiu e, por isso, nos resultados correspondentes às análises nessas temperaturas só aparecem os parâmetros dos ajustes dos demais modelos.

Todos os coeficientes de determinação obtidos nos ajustes estão na Tabela 4.6.

Tabela 4.6 – Coeficientes de determinação dos ajustes realizados com diesel B, em taxas de deformação entre 1 s⁻¹ e 1000 s⁻¹, em diferentes temperaturas.

Temperatura	Modelos			
	Newton	Ostwald de Waele	Bingham	Herschel-Bulkley
5 °C	0,99905	0,99998	0,9993	0,99999
15 °C	0,99854	0,99996	0,9989	0,99998
25 °C	0,97688	0,99146	0,97897	0,99237
35 °C	0,9559	0,99112	0,96074	---
45 °C	0,94509	0,99477	0,95251	---
55 °C	0,94284	0,99729	0,95199	---

De acordo com os coeficientes de determinação, em temperaturas de 5 °C, 15 °C e 25 °C, o comportamento reológico do diesel B pode ser mais bem descrito pelos modelos de Herschel-Bulkley, principalmente, e Ostwald de Waele, o que sugere uma influência da taxa de deformação sobre a viscosidade do fluido. No entanto, nessas temperaturas, as diferenças entre os coeficientes de determinação foram muito pequenas e até mesmo os modelos de Bingham e Newton poderiam descrever o comportamento reológico do fluido.

Nas temperaturas de 35 °C, 45 °C e 55 °C, é o modelo de Ostwald de Waele que descreve o comportamento reológico do material e os coeficientes de determinação resultantes dos ajustes aos modelos de Newton e Bingham foram relativamente menores.

Apesar das comparações entre os coeficientes de determinação, observou-se que todos os valores encontrados para esse parâmetro estatístico foram maiores que 0,94, considerados muito bons. Em temperaturas mais baixas, 5 °C e 15 °C, os parâmetros foram todos superiores a 0,99.

Dessa forma, para uma escolha mais eficiente do modelo representativo do comportamento reológico do diesel B, é necessário analisar também os parâmetros reológicos resultantes dos ajustes, os quais se apresentam organizados em duas tabelas: uma com os parâmetros dos ajustes dos modelos que não consideram a influência da taxa de deformação sobre a viscosidade (Tabela 4.7), e outra com os parâmetros resultantes dos ajustes dos modelos em que a taxa de deformação influencia a viscosidade (Tabela 4.8).

Tabela 4.7 – Parâmetros reológicos do diesel B referentes aos modelos de Newton e Bingham, em diferentes temperaturas.

Temperatura	Parâmetros		
	Newton η (Pa.s)	Bingham η' (Pa.s)	τ_0 (Pa)
5 °C	0,00887 $\pm$ 0,00004	0,00894 $\pm$ 0,00004	-0,04168 $\pm$ 0,01302
15 °C	0,00659 $\pm$ 0,00004	0,00665 $\pm$ 0,00004	-0,03758 $\pm$ 0,0121
25 °C	0,00557 $\pm$ 0,00014	0,00571 $\pm$ 0,00016	-0,07807 $\pm$ 0,04597
35 °C	0,00493 $\pm$ 0,00017	0,00512 $\pm$ 0,00019	-0,10754 $\pm$ 0,05687
45 °C	0,00449 $\pm$ 0,00018	0,00472 $\pm$ 0,0002	-0,12302 $\pm$ 0,0578
55 °C	0,00413 $\pm$ 0,00017	0,00435 $\pm$ 0,00018	-0,12618 $\pm$ 0,05368

A tensão residual do modelo de Bingham apresentou valores negativos, descartando a possibilidade de se utilizar o modelo para representar o comportamento reológico do fluido.

Os parâmetros similares η , do modelo de Newton, e η' , do modelo de Bingham, mostraram valores muito próximos em uma mesma temperatura. Isso se explica pelo fato de a tensão residual ter sido também próxima a zero. Ambos os modelos são representados por retas e os parâmetros comparados são as inclinações dessas retas, que se mostraram praticamente coincidentes.

Nesse sentido, o modelo de Newton mostrou-se mais aplicável à descrição do comportamento reológico do material que o modelo de Bingham.

Tabela 4.8 – Parâmetros reológicos do diesel B referentes aos modelos de Ostwald de Waele e Herschel-Bulkley, em diferentes temperaturas.

Temperatura	Ostwald de Waele K (Pa.s ⁿ)	Herschel-Bulkley K _H (Pa.s ⁿ)	Parâmetros		
			Ostwald de Waele n	Herschel-Bulkley	Herschel-Bulkley τ_0 (Pa)
5 °C	0,00622 ±	0,00603 ±	1,05429 ±	1,05886 ±	0,01092 ±
	0,00006	0,00006	0,00152	0,00135	0,00199
15 °C	0,00423 ±	0,00406 ±	1,06773 ±	1,07384 ±	0,01074 ±
	0,00006	0,00006	0,00217	0,00203	0,00219
25 °C	0,00105 ±	0,00074 ±	1,25565 ±	1,30525 ±	0,05983 ±
	0,00026	0,00022	0,03673	0,0438	0,03167
35 °C	0,00026 ±	---	1,44577 ±	---	---
	0,00008		0,04365		
45 °C	0,00012 ±	---	1,54734 ±	---	---
	0,00003		0,03609		
55 °C	0,0001 ±	---	1,5667 ±	---	---
	0,00002		0,02642		

Nos modelos que consideram a influência da taxa de deformação sobre a viscosidade do fluido, os parâmetros reológicos similares, quando o modelo de Herschel-Bulkley pôde ser ajustado, apresentaram valores bem próximos também.

As tensões residuais verificadas nos ajustes ao modelo de Herschel-Bulkley puderam ser consideradas aproximadamente iguais a zero. Admitiu-se então que o parâmetro definitivamente não é característico do comportamento reológico do fluido.

O modelo de Ostwald de Waele mostrou-se, portanto, mais apropriado que o de Herschel-Bulkley para representar a reologia do diesel B.

Na comparação dos ajustes aos modelos de Newton e de Ostwald de Waele, o índice de comportamento do fluido é um parâmetro revelador.

Os índices de comportamento do fluido foram sempre maiores que 1, tendo valor mais elevado à medida que se aumentou a temperatura. Isso indicou que o diesel B poderia possuir um comportamento dilatante, mais acentuado em altas temperaturas. Os valores relativamente elevados do parâmetro, especialmente nas temperaturas de 25 °C, 35 °C, 45 °C e 55 °C, tornam relevante a consideração do fenômeno.

Os resultados obtidos nas análises reológicas realizadas em faixa de taxas de deformação entre 1 s^{-1} e 1000 s^{-1} mostraram que, embora todos os ajustes tenham apresentado valores de coeficientes de determinação considerados muito bons individualmente, o modelo que se mostrou apropriado, em todas as temperaturas, com bons valores de coeficientes de determinação e sem qualquer problema nos parâmetros reológicos resultantes foi o de Ostwald de Waele, sendo o mais indicado para representar o comportamento reológico do diesel B.

Contudo, em temperaturas mais baixas, 5 °C e 15 °C, o modelo de Newton também poderia ser adotado para descrever o comportamento reológico do fluido. Seus coeficientes de determinação foram bastante próximos aos do modelo mais adequado, e sua simplicidade quanto à quantidade de parâmetros envolvidos o coloca em vantagem sobre qualquer escolha.

Entretanto, nas análises realizadas em taxas de deformação entre 1 s^{-1} e 1000 s^{-1} , nenhuma medição foi descartada e algumas delas foram realizadas sem que o sistema tivesse atingido o equilíbrio.

Houve uma dificuldade instrumental em realizar medições em baixas taxas de deformação, que foi igualmente observada em análises realizadas com fluido de viscosidade inferior, a água. Ainda no caso da água, os resultados foram considerados imprecisos para taxas de deformações mais elevadas, sugerindo que, para o diesel B, também haja imprecisão.

Curvas de viscosidade obtidas em temperaturas de 5 °C, 15 °C, 25 °C, 35 °C, 45 °C e 55 °C são representadas nas Figuras 4.17 a 4.22, respectivamente, e explicitam as variações em função da taxa de deformação, principalmente em temperaturas maiores.

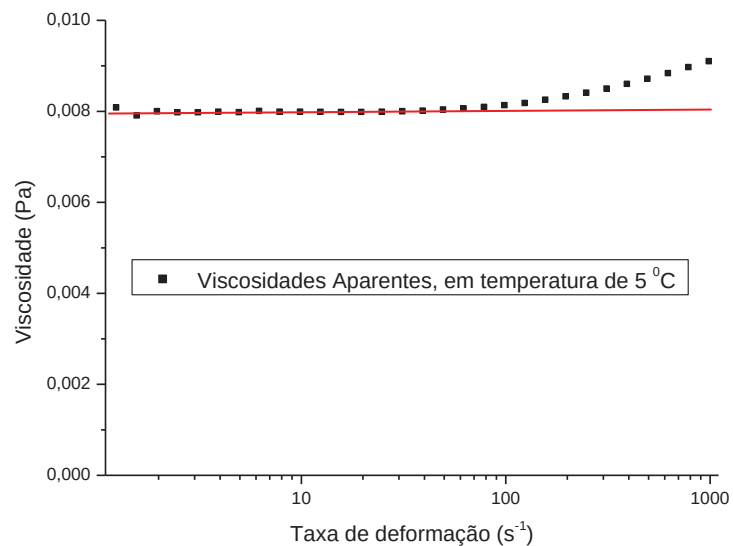


Figura 4.17 – Curva de viscosidade do diesel B, em temperatura de 5 °C, entre 1 s⁻¹ e 1000 s⁻¹.

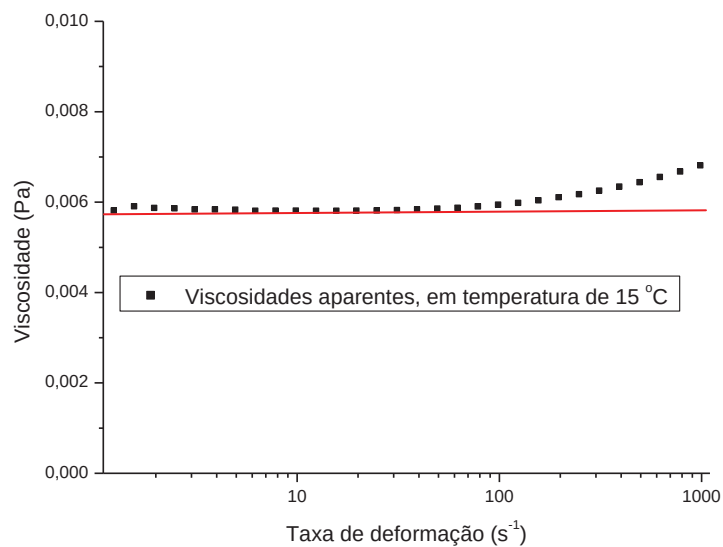


Figura 4.18 – Curva de viscosidade do diesel B, em temperatura de 15 °C, entre 1 s⁻¹ e 1000 s⁻¹.

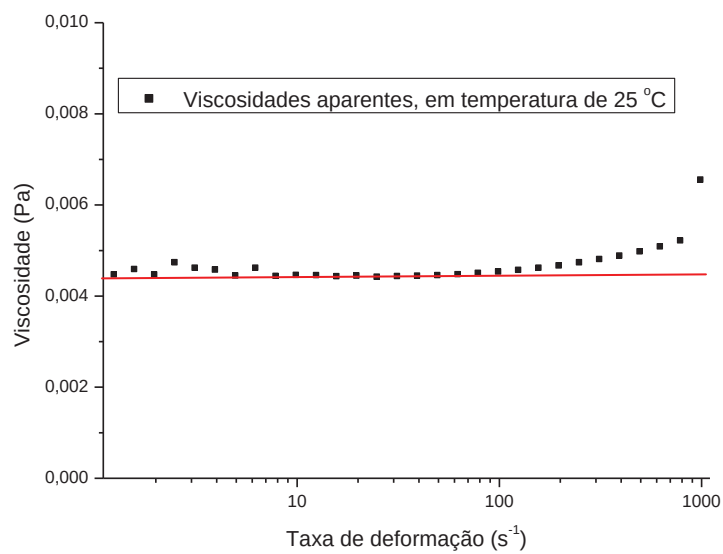


Figura 4.19 – Curva de viscosidade do diesel B, em temperatura de 25 °C, entre 1 s^{-1} e 1000 s^{-1} .

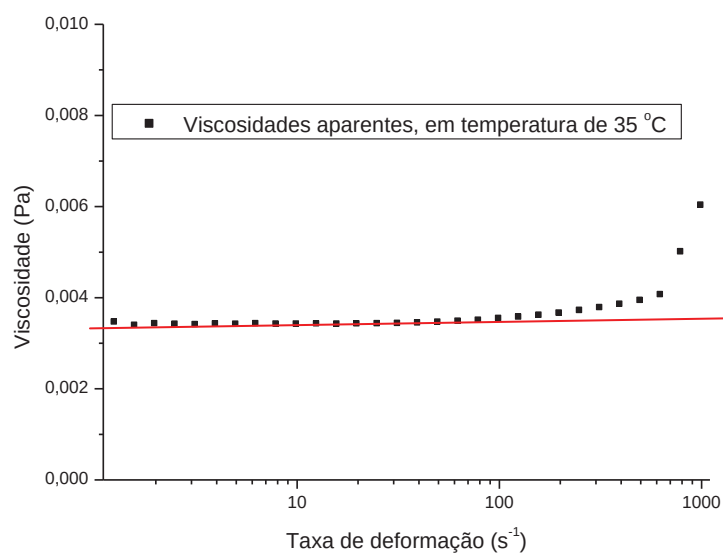


Figura 4.20 – Curva de viscosidade do diesel B, em temperatura de 35 °C, entre 1 s^{-1} e 1000 s^{-1} .

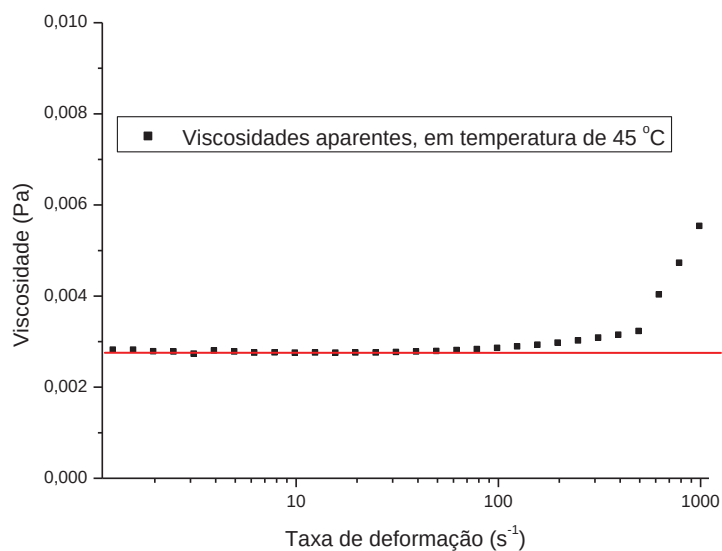


Figura 4.21 – Curva de viscosidade do diesel B, em temperatura de 45 °C, entre 1 s⁻¹ e 1000 s⁻¹.

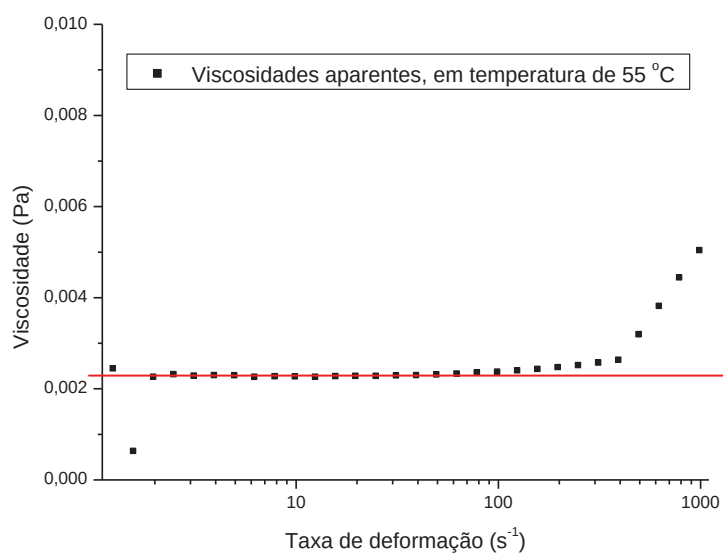


Figura 4.22 – Curva de viscosidade do diesel B, em temperatura de 55 °C, entre 1 s⁻¹ e 1000 s⁻¹.

Em temperaturas de 5 °C e 15 °C, as viscosidades aparentes apresentaram-se praticamente constantes em taxas de deformação menores. Mesmo em taxas de deformação mais elevadas, as viscosidades se elevaram muito pouco.

Em 25 °C, as viscosidades aparentes mostraram valores oscilantes em taxas de deformação menores que 10 s⁻¹. As viscosidades também aumentaram em taxas de deformação maiores, apresentando um salto no valor medido a 1000 s⁻¹.

Nas temperaturas mais elevadas, 35 °C, 45 °C e 55 °C, as curvas de viscosidades ascenderam acentuadamente em taxas de deformação maiores que 500 s⁻¹.

Em taxas de deformação entre 10 s⁻¹ e 500 s⁻¹, em todas as temperaturas testadas, as curvas de viscosidades mostraram-se praticamente constantes, sugerindo um comportamento Newtoniano para o fluido.

As análises reológicas realizadas com o diesel B em taxas de deformação entre 1 s⁻¹ e 1000 s⁻¹ não foram suficientes para o entendimento da reologia do fluido.

O diesel B é um material de baixa viscosidade e, para obtenção de uma caracterização reológica mais precisa, foi avaliado também em rampa de taxas de deformação decrescente, entre 10 s⁻¹ e 500 s⁻¹, faixa em que os resultados foram aparentemente mais precisos.

4.2.3 Análises em faixa de taxas de deformação entre 10 s⁻¹ e 500 s⁻¹

Na Figura 4.23, estão representadas as curvas de fluxo do diesel B, em diferentes temperaturas, obtidas em rampas decrescentes de taxas de deformação, entre 10 s⁻¹ e 500 s⁻¹.

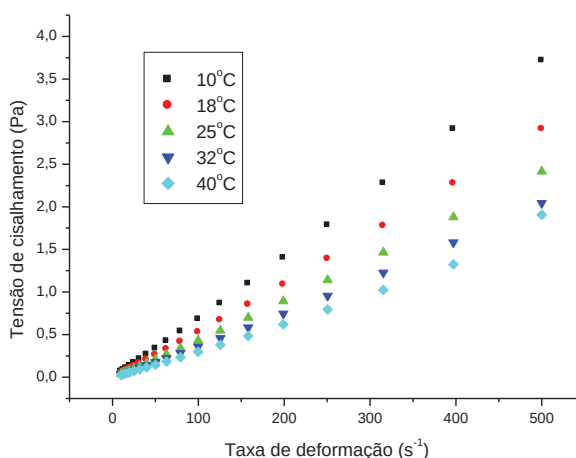


Figura 4.23 – Curvas de escoamento do diesel B, em diferentes temperaturas.

Os modelos reológicos empíricos de Newton, Ostwald de Waele, Bingham e Herschel-Bulkley foram ajustados a cada uma das curvas de fluxo, e os coeficientes de determinação estão reunidos na Tabela 4.9.

Tabela 4.9 – Coeficientes de determinação dos ajustes realizados com diesel B, em taxas de deformação entre 10 s^{-1} e 500 s^{-1} , em diferentes temperaturas.

Temperatura	Modelos			
	Newton	Ostwald de Waele	Bingham	Herschel-Bulkley
10 °C	0,99881	0,99996	0,994	0,99999
18 °C	0,99843	0,99995	0,99919	0,99999
25 °C	0,998	0,99992	0,99894	0,99998
32 °C	0,99735	0,99987	0,99856	0,99996
40 °C	0,98669	0,99627	0,99005	0,99735

Se considerássemos apenas os coeficientes de determinação, com todos os algarismos apresentados na tabela, o modelo de melhor ajuste, em todas as temperaturas analisadas, seria o de Herschel-Bulkley, seguido dos modelos de Ostwald de Waele, Bingham e Newton.

Todos os coeficientes de determinação, considerando-se dois algarismos significativos, foram equivalentes a 0,99, o que sugere que qualquer um dos modelos empíricos pode descrever o comportamento reológico do material, que provavelmente, então, é Newtoniano.

A escolha do modelo reológico, contudo, deve contar com uma análise mais minuciosa dos resultados, e para isso é necessário considerar-se todos os parâmetros reológicos obtidos com os diferentes ajustes aos modelos empíricos, e principalmente, as condições de fluxo durante as medições.

Os dados de fluxo em diferentes temperaturas, 10 °C, 18 °C, 25 °C, 32 °C e 40 °C, e as curvas dos ajustes dos modelos reológicos empíricos a esses dados são mostrados nas Figuras 4.24, 4.25, 4.26, 4.27 e 4.28, respectivamente.

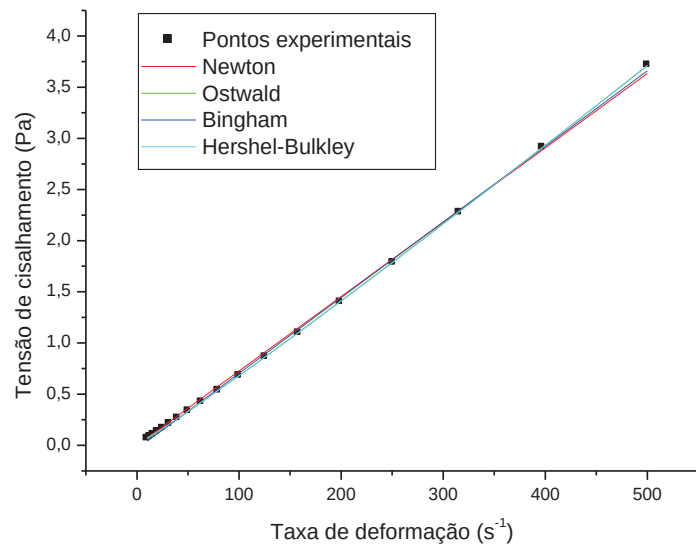


Figura 4.24 – Curva de escoamento do diesel B, em 10 °C, entre 10 s⁻¹ e 500 s⁻¹.

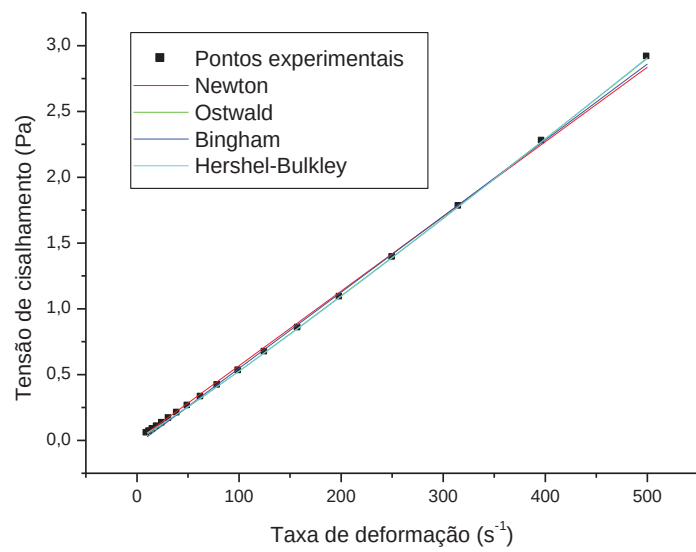


Figura 4.25 - Curva de escoamento do diesel B, em 18 °C, entre 10 s⁻¹ e 500 s⁻¹.

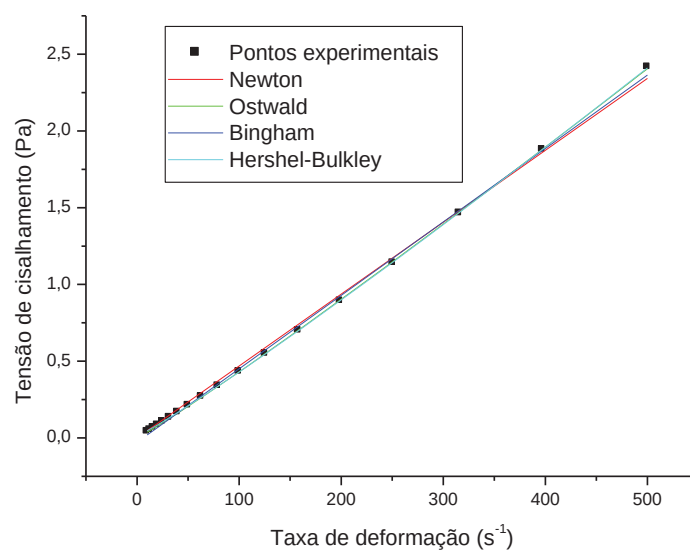


Figura 4.26 - Curva de escoamento do diesel B, em 25 °C, entre 10 s^{-1} e 500 s^{-1} .

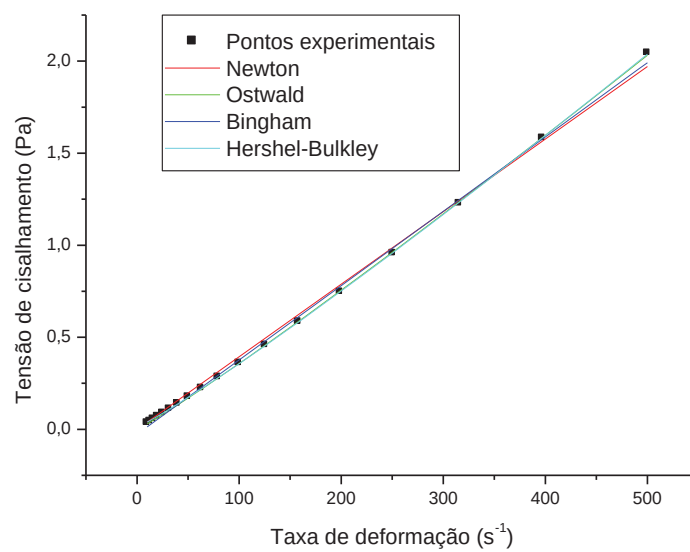


Figura 4.27 - Curva de escoamento do diesel B, em 32 °C, entre 10 s^{-1} e 500 s^{-1} .

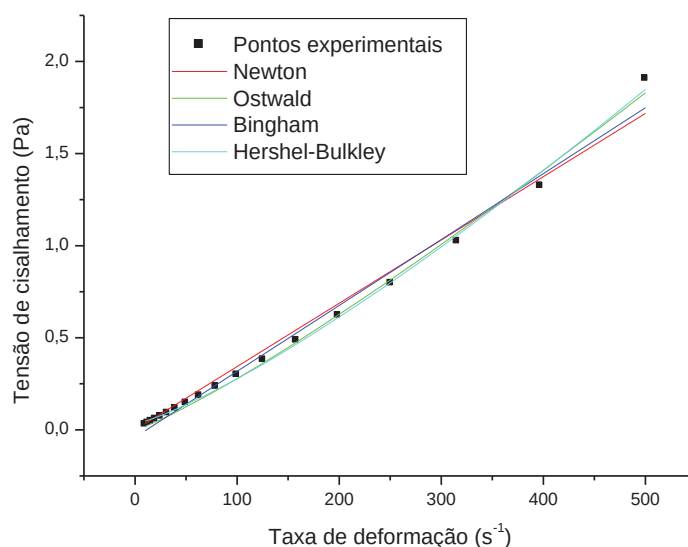


Figura 4.28 - Curva de escoamento do diesel B, em 40 °C, entre 10 s^{-1} e 500 s^{-1} .

Em todos os reogramas apresentados, as curvas referentes aos ajustes realizados, em uma mesma temperatura, praticamente coincidiram.

A grande maioria dos pontos experimentais foi tangida pelas curvas de ajustes, com exceções em temperatura de 40 °C, ou em pontos obtidos em taxa de deformação mais elevada (500 s^{-1}). Nessas situações, as condições de contorno necessárias às medições reológicas não foram satisfeitas, o que era de se esperar baseando-se nas análises efetuadas em faixas de taxas de deformação entre 1 s^{-1} e 1000 s^{-1} , e considerando a baixa viscosidade do fluido, especialmente com a elevação da temperatura.

Matematicamente, dados experimentais de um fluido Newtoniano se ajustam bem às quatro equações empíricas utilizadas, uma vez que o modelo de Newton pode ser admitido como um caso particular de cada um dos outros três modelos.

O modelo de Herschel-Bulkley, por sua vez, é o que tende a apresentar melhores coeficientes de determinação nos ajustes, visto que sua equação é a que possui mais parâmetros capazes de corrigir possíveis desvios experimentais.

Os parâmetros reológicos obtidos com os ajustes dos dados experimentais aos modelos de Newton e de Bingham são comparados na Tabela 4.10, e os referentes aos modelos de Ostwald de Waele e de Herschel-Bulkley, na Tabela 4.11.

Tabela 4.10 – Parâmetros reológicos dos modelos de Newton e de Bingham para o diesel B

Temperatura	Parâmetros		
	Newton η (Pa.s)	Bingham η' (Pa.s)	τ_0 (Pa)
10 °C	$0,00727 \pm 0,00005$	$0,00739 \pm 0,00005$	$-0,03489 \pm 0,00878$
18 °C	$0,00567 \pm 0,00004$	$0,00578 \pm 0,00004$	$-0,03103 \pm 0,00797$
25 °C	$0,00468 \pm 0,00004$	$0,00479 \pm 0,00004$	$-0,0286 \pm 0,00754$
32 °C	$0,00394 \pm 0,00004$	$0,00404 \pm 0,00004$	$-0,02729 \pm 0,00743$
40 °C	$0,00344 \pm 0,00007$	$0,00358 \pm 0,00009$	$-0,04043 \pm 0,0174$

Tabela 4.11 – Parâmetros reológicos dos modelos de Ostwald de Waele e de Herschel-Bulkley para o diesel B.

Temperatura	Parâmetros				
	Ostwald de Waele K (Pa.s ⁿ)	Herschel-Bulkley K_H (Pa.s ⁿ)	Ostwald de Waele n	Herschel-Bulkley	Herschel-Bulkley τ_0 (Pa)
10 °C	$0,00534 \pm 0,00007$	$0,00494 \pm 0,00005$	$1,05282 \pm 0,00232$	$1,06499 \pm 0,00151$	$0,01325 \pm 0,00135$
	$0,00398 \pm 0,00007$	$0,00362 \pm 0,00005$	$1,06096 \pm 0,00283$	$1,07552 \pm 0,00198$	$0,01225 \pm 0,00136$
25 °C	$0,00313 \pm 0,00007$	$0,0028 \pm 0,00005$	$1,06911 \pm 0,00351$	$1,08648 \pm 0,00281$	$0,01194 \pm 0,00158$
	$0,00247 \pm 0,00007$	$0,00216 \pm 0,00006$	$1,07987 \pm 0,0045$	$1,10098 \pm 0,00413$	$0,01205 \pm 0,00191$
40 °C	$0,00127 \pm 0,0002$	$0,00078 \pm 0,00019$	$1,16975 \pm 0,02672$	$1,24757 \pm 0,03827$	$0,03372 \pm 0,0129$

Os valores obtidos para a tensão residual nos modelos de Bingham e de Herschel-Bulkley foram bastante próximos a zero, e no modelo de Bingham, apresentaram-se ainda negativos. O comportamento reológico do fluido não demonstrou, portanto, a existência de tensão residual de escoamento e tais modelos mostraram-se inapropriados para descrever a reologia do diesel B.

Os parâmetros similares resultantes dos ajustes aos diferentes modelos empíricos, como a viscosidade do modelo de Newton e a viscosidade plástica do modelo de Bingham, e os índices de consistência e de comportamento do fluido dos modelos de Ostwald de Waele e de Hershel-Bulkley, foram bastante próximos, reforçando a possibilidade de se desprezar a tensão residual, admitindo-a igual a zero.

Dentre os modelos ainda consideráveis, o parâmetro diferencial seria o índice de comportamento do fluido (n) do modelo de Ostwald de Waele, porém, nas temperaturas de 10 °C, 18 °C, 25 °C e 32 °C, resultou em valores menores que 1,07, podendo ser considerados, aproximadamente, iguais a 1.

Todos os fatores avaliados permitem que se escolha o modelo mais simples representativo do comportamento reológico do material. Nesse caso, o modelo de Newton torna-se o mais apropriado, por ser o que apresenta o menor número de parâmetros.

A viscosidade absoluta é, portanto, o parâmetro resultante das análises reológicas do diesel B. Sendo o fluido considerado Newtoniano, a relação entre a viscosidade e a taxa de deformação deve ser descrita por uma função constante.

Curvas de viscosidade foram obtidas e estão representadas nas Figuras 4.29, 4.30, 4.31, 4.32 e 4.33, referentes, respectivamente, às análises realizadas em temperaturas de 10 °C, 18 °C, 25 °C, 32 °C e 40 °C.

As médias aritméticas e os desvios padrão também foram calculados sobre as viscosidades aparentes obtidas em cada análise e são representados nas curvas de viscosidade. Os resultados foram comparados às viscosidades absolutas, resultantes dos ajustes das curvas de escoamento ao modelo de Newton, e mostraram-se, em geral, inferiores, mas compatíveis aos parâmetros dos ajustes, nas diferentes temperaturas.

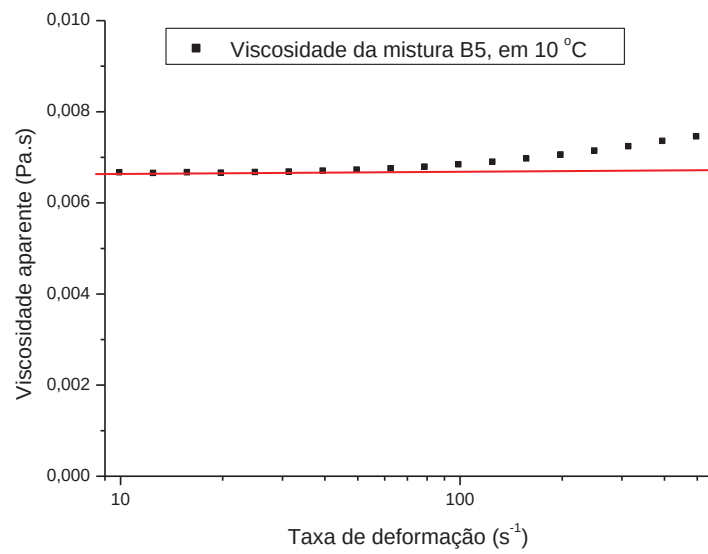


Figura 4.29 – Curva de viscosidade do diesel B, em 10 °C, entre 10 s^{-1} e 500 s^{-1} .

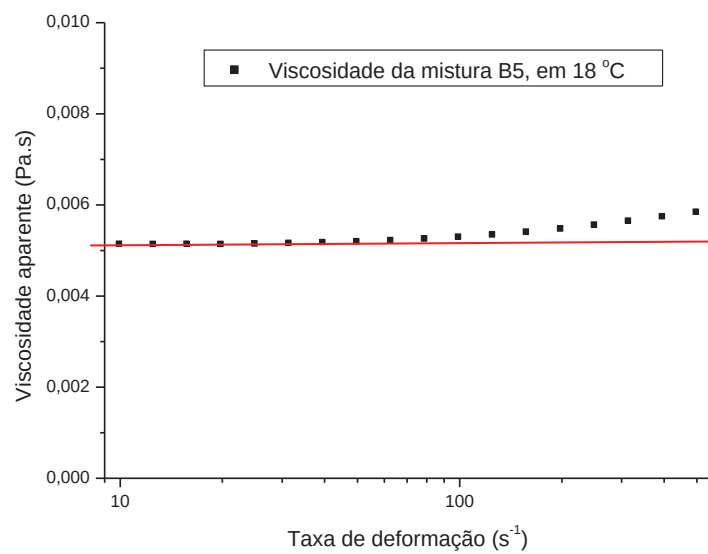


Figura 4.30 – Curva de viscosidade do diesel B, em 18 °C, entre 10 s^{-1} e 500 s^{-1} .

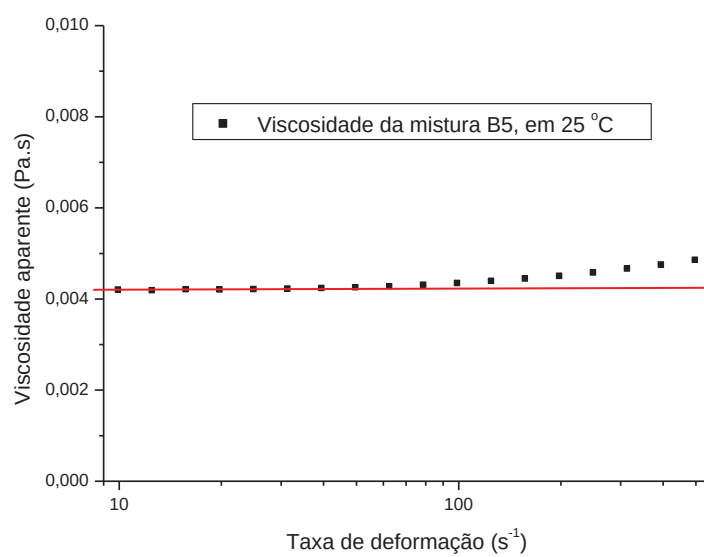


Figura 4.31 - Curva de viscosidade do diesel B, em 25 °C, entre 10 s⁻¹ e 500 s⁻¹.

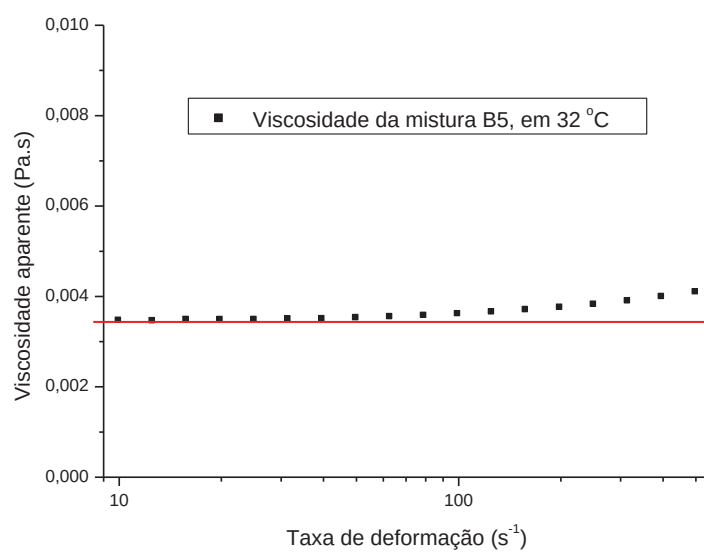


Figura 4.32 - Curva de viscosidade do diesel B, em 32 °C, entre 10 s⁻¹ e 500 s⁻¹.

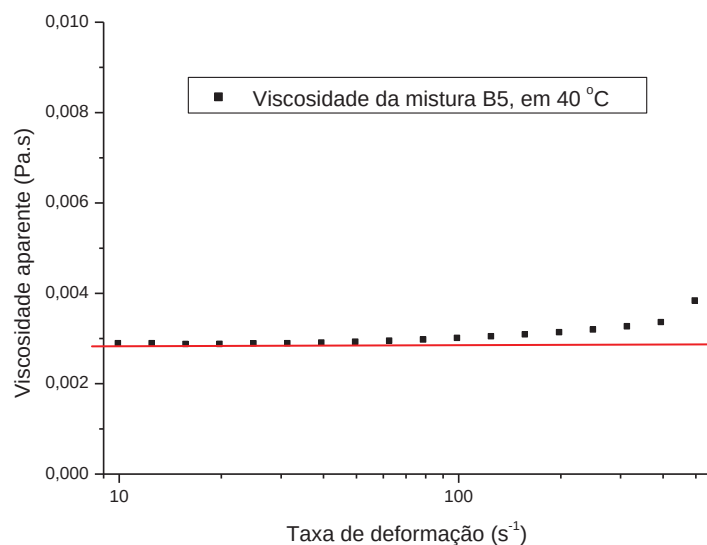


Figura 4.33 - Curva de viscosidade do diesel B, em 40 °C, entre 10 s⁻¹ e 500 s⁻¹.

Em todas as temperaturas analisadas, entre 10 s⁻¹ e 100 s⁻¹, a viscosidade foi praticamente constante. Porém, em taxas de deformação maiores, os valores calculados para a viscosidade aumentaram.

Embora o modelo de Newton tenha apresentado bom ajuste aos dados, as curvas de viscosidade sugeriram ainda alguma dilatância em taxas de deformação maiores que 100 s⁻¹, mas muito menos pronunciada que a verificada em taxas de deformação entre 1 s⁻¹ e 1000 s⁻¹.

Esse comportamento foi verificado também na água, e não necessariamente indica que esses fluidos sejam dilatantes, mas que as medições em maiores taxas de deformação podem ser inexatas, provavelmente devido à baixa viscosidade dos materiais analisados que, em altas taxas de deformação, apresentariam regime turbulento de escoamento.

Outra observação importante foi a relativamente pequena variação das viscosidades aparentes calculadas em uma mesma temperatura, considerando-se a ampla faixa de taxas de deformação aplicadas ao fluido.

O modelo de Newton resultou em viscosidades sempre um pouco maiores que os das viscosidades aparentes médias, na mesma temperatura, o que indicou que a inclinação da reta

de ajuste esteve influenciada pelos pontos do reograma obtidos em taxas de deformação maiores, mas que a maioria das viscosidades aparentes apresentou valores mais baixos.

Todas as viscosidades obtidas nos ajustes dos dados de fluxo ao modelo de Newton, as médias e os desvios-padrão calculados sobre as viscosidades aparentes fornecidas em cada taxa de deformação pelo software ligado ao reômetro, e também as viscosidades aparentes máximas e mínimas são apresentados na Tabela 4.12, em diferentes temperaturas.

Tabela 4.12 – Viscosidades do diesel B, em diferentes temperaturas

Temperatura	Viscosidade de Newton	Viscosidade mínima	Viscosidade máxima Pa.s	Viscosidade média	Desvio-padrão
10 °C	0,00727 ± 0,00005	0,00663	0,00743	0,006861	0,00026
18 °C	0,00567 ± 0,00004	0,00512	0,00582	0,005313	0,000227
25 °C	0,00468 ± 0,00004	0,00418	0,00483	0,004356	0,000208
32 °C	0,00394 ± 0,00004	0,00344	0,00409	0,003629	0,000198
40 °C	0,00344 ± 0,00007	0,00285	0,00381	0,003029	0,000243

Assim como ocorreu com os materiais de calibração, o diesel B foi considerado, enfim, um fluido Newtoniano. Os valores de viscosidade obtidos nos ajustes do modelo de Newton apresentaram-se também pouco maiores que os esperados, de acordo com a literatura, mas foram considerados muito compatíveis.

A viscosidade cinemática resultante do diesel B, considerando-se a densidade especificada pela distribuidora de combustíveis a 40 °C, foi 4,015 mm²/s, nesta temperatura, estando de acordo com as especificações da ANP, entre 2 mm²/s e 5 mm²/s.

Candeia et al., (2007) admitiram comportamento Newtoniano para o diesel puro, utilizado por eles como referência, e para misturas de diesel com biodiesel: B5, B15 e B25. As viscosidades obtidas em um viscosímetro Brookfield LV-DVII foram 4,83 mPa.s, para o

diesel e 4,85 mPa.s para a mistura B5, mas a temperatura em que foram feitas as medições não foi mencionada.

Em um trabalho sobre as propriedades reológicas do biodiesel obtido do óleo de babaçu, o diesel puro também foi utilizado como referência e em misturas com o biodiesel. Os fluidos foram considerados Newtonianos e as viscosidades do diesel, em temperaturas entre 5 °C e 90 °C, variaram de 15 mPa.s a 1,4 mPa.s. Em 20 °C, o diesel puro apresentou viscosidade de aproximadamente 5 mPa.s. Misturas contendo 5 % de biodiesel e 95 % de diesel apresentaram viscosidade dinâmica 2,9 mPa.s, em temperatura de 40 °C, 4 mPa.s, em temperatura de 25 °C e 4,6 mPa.s, em temperatura de 20 °C (SANTOS et al., 2011).

4.2.4 Influência da temperatura

A Figura 4.34, que reúne as curvas de viscosidade do diesel B em diferentes temperaturas, evidencia que, quanto maior a temperatura, menor a viscosidade, e maiores os problemas encontrados para a realização de boas medições em altas taxas de deformação.

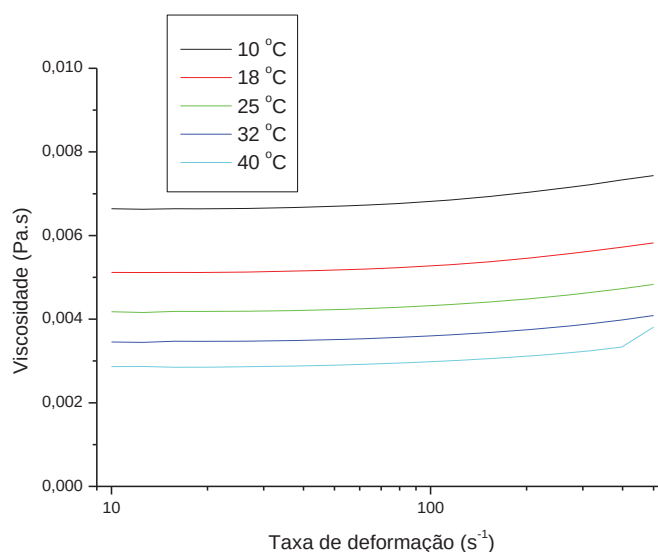


Figura 4.34 – Curvas de viscosidade do diesel B em diferentes temperaturas

O ajuste de uma equação potencial aos dados de viscosidade como função da temperatura apresentou coeficiente de determinação 0,9885 e está representado na Figura 4.35.

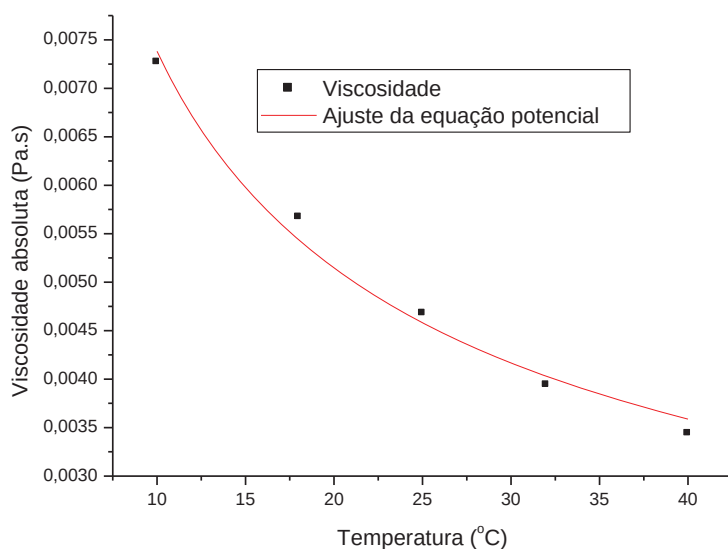


Figura 4.35 – Ajuste da equação potencial à viscosidade absoluta em função da temperatura

Os parâmetros obtidos no ajuste ($a = 0,02447 \pm 0,00227$; e $b = -0,52042 \pm 0,03187$) foram inseridos na equação potencial, que mostrou-se eficaz na representação da influência da temperatura sobre a viscosidade absoluta do diesel B, na faixa de temperatura analisada.

$$\eta = 0,02447T^{-0,52042} \quad (4.1)$$

A Figura 4.36 mostra, na faixa de temperatura estudada, a adequação do polinômio de grau 2 para a representação da influência da temperatura sobre a viscosidade do material.

O coeficiente de determinação resultante foi 0,99981, muito semelhante ao obtido por Steluti et al., 2012, que estudaram a influência da temperatura sobre a reologia do biodiesel e

obtiveram coeficiente 0,998 para o ajuste da viscosidade como uma função de segundo grau da temperatura.

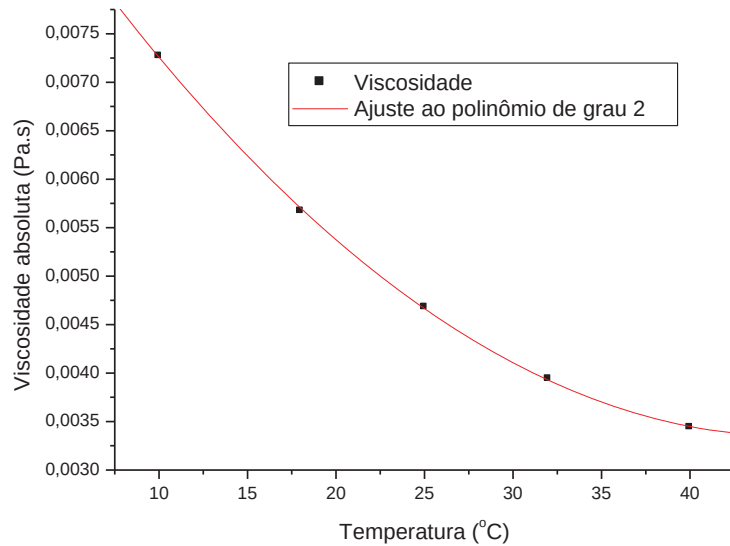


Figura 4.36 – Ajuste do polinômio de grau 2 à viscosidade absoluta em função da temperatura

Os parâmetros obtidos com o ajuste ($a' = 3,05798 \times 10^{-6} \pm 1,38947 \times 10^{-7}$; $b' = -2,79833 \times 10^{-4} \pm 7,06302 \times 10^{-6}$; e $c' = 0,00975 \pm 7,94906 \times 10^{-5}$) foram substituídos na Equação 4.2, que resultou em um modelo empírico bastante representativo da relação entre as grandezas analisadas.

$$\eta = (3,05798 \times 10^{-6})T^2 + (-2,79833 \times 10^{-7})T + 0,00975 \quad (4.2)$$

As equações matemáticas utilizadas nos ajustes dos dados de viscosidade como função da temperatura apresentaram bons coeficientes de determinação, principalmente o polinômio do segundo grau. No entanto, essa equação possui três parâmetros, o que a coloca em desvantagem na comparação com a equação potencial.

O problema é que, apesar de serem representativas, essas equações apresentaram parâmetros dos quais se desconhece os significados físicos.

Desta forma, o ajuste dos resultados a uma Equação do tipo Arrhenius foi realizado e está apresentado na Figura 4.37.

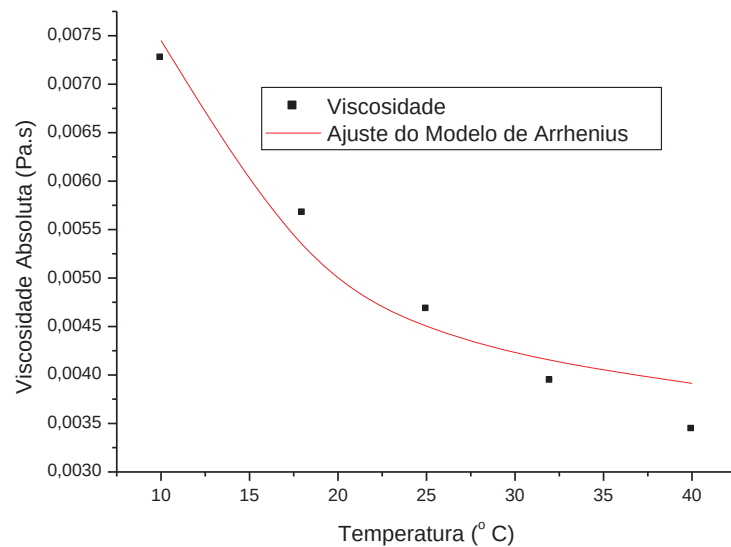


Figura 4.37 – Ajuste do Modelo de Arrhenius à viscosidade absoluta em função da temperatura

Visualmente, o ajuste não pareceu muito bom, mas o coeficiente de determinação, 0,9261, pôde ser considerado satisfatório.

A equação representativa do modelo, com os coeficientes resultantes do ajuste substituídos, é apresentada na Equação 4.3.

$$\eta = 0,00316 \exp\left(\frac{68,66974}{8,314T}\right) \quad (4.3)$$

Os parâmetros obtidos com o ajuste do modelo de Arrhenius possuem significados físicos que podem ser interpretados como a viscosidade do fluido em temperaturas muito elevadas e a energia de ativação do parâmetro, respectivamente.

O parâmetro empírico relacionado à viscosidade do fluido quando a temperatura tende a valores muito elevados, $\eta_{\infty} = 0,00316 \pm 0,00031$ Pa.s, mostrou-se relativamente elevado quando comparado, por exemplo, aos obtidos por Astolfi-Filho et al., 2010 para caldo de cana não tratado, $5,91 \times 10^{-10}$ Pa.s, para caldo de cana clarificado, $4,65 \times 10^{-10}$ Pa.s e para uma mistura deles, $0,14 \times 10^{-10}$ Pa.s.

A energia de ativação, $68,66974 \pm 10,70791$ J/mol, também apresentou valor muito baixo, sugerindo pequena influência da temperatura sobre o parâmetro viscosidade.

As viscosidades do caldo de cana não tratado, do clarificado e da mistura dos caldos apresentaram, respectivamente, energias de ativação 36 795,5 J/mol, 37 182,5J/mol e 44 912,9 J/mol (ASTOLFI-FILHO et al., 2010).

5 CONCLUSÕES

A caracterização reológica do diesel B em temperaturas de 10 °C, 18 °C, 25 °C, 32 °C e 40 °C, em taxas de deformação entre 10 s⁻¹ e 500 s⁻¹, demonstrou que a mistura tem comportamento Newtoniano, independente do tempo e apresentando uma relação linear entre tensão de cisalhamento e taxa de deformação.

Curvas de fluxo e de viscosidade foram obtidas e os modelos de Newton, Ostwald de Waele, Bingham e Herschel-Bulkley apresentaram muito bons coeficientes de determinação quando ajustados aos dados de fluxo, mas as análises dos parâmetros reológicos confirmaram que o modelo de Newton é o que melhor descreve o comportamento reológico do fluido.

Houve divergência nos resultados quando se aplicaram diferentes faixas de taxas de deformação nas análises reológicas, tendo sido necessária a calibração do reômetro com fluidos apropriados para o melhor entendimento das diferenças observadas e para a escolha da faixa adequada à caracterização mais precisa.

As calibrações do reômetro com os óleos S60 e S600 mostraram que o equipamento apresentava-se adequado a verificar o comportamento reológico de fluidos Newtonianos com a utilização da geometria de cilindros concêntricos. Essas análises sugeriram que a precisão dos resultados em diferentes faixas de taxas de deformação pode estar relacionada à ordem de grandeza da viscosidade do fluido.

As análises de calibração com a água deionizada mostraram que em certas taxas de deformação os resultados são imprecisos. Possivelmente, de acordo com a viscosidade do fluido, nessas taxas de deformação, as condições de contorno necessárias para a realização de medidas reológicas não devem ser atendidas.

Finalmente, a viscosidade do diesel B naturalmente decresceu com o aumento da temperatura e essa influência pode ser descrita por uma equação potencial, com apenas dois parâmetros, um polinômio do segundo grau, com três parâmetros, ou por uma equação do tipo Arrhenius, cuja energia de ativação resultante demonstrou relativamente pequena influência da temperatura sobre a viscosidade do diesel B.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Esta pesquisa mostrou que a escolha da faixa de taxa de deformação aplicada é determinante na caracterização reológica de fluidos, e está relacionada às propriedades reológicas do material. Nesse sentido, algumas sugestões para trabalhos futuros são relacionadas:

- realizar análises com outros fluidos conhecidamente Newtonianos, com viscosidades diversas, para estabelecer uma relação entre as viscosidades de fluidos e a faixa de taxas de deformação que apresenta resultados precisos;
- realizar análises dos mesmos fluidos, utilizando geometria de cilindros concêntricos, mas com outra relação entre os raios do copo e do cilindro interno, para verificar a variação das faixas de taxas de deformação precisas, alterando-se as condições de fluxo durante as análises;
- realizar análises comparativas dos mesmos materiais, em outras geometrias no mesmo reômetro, e em outros reômetros, para observar a precisão dos diferentes instrumentos de medição em caracterizações reológicas de fluidos Newtonianos;
- realizar procedimentos semelhantes aos sugeridos anteriormente, para fluidos não-Newtonianos, e comparar a eficiência dos equipamentos e geometrias para caracterizações diversas, sempre observando a influência da faixa de taxas de deformação.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AGÊNCIA NACIONAL DE PETRÓLEO. GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS (ANP). Resolução ANP N° 65, de 9/12/2011 – DOU 12/12/2011, Página: <http://www.anp.gov.br>, em 16/01/2012.
- ASTOLFI-FILHO, Z.; TELIS, V. R. N., OLIVEIRA, E. B., COIMBRA, J. S. R.; TELIS-ROMERO, J. Rheology and fluid dynamics properties of sugarcane juice. **Biochemical Engineering Journal**, v. 53, p. 260-265, 2011.
- BARBANA, C.; EL-OMRI, A. Viscometric behavior of reconstituted tomato concentrate. **Food Bioprocess Technol**, v. 5, p. 209-213, 2012.
- BIRD, R.B.; STEWART, W.E.; LIGHTFOOT, E.N. *Transport Phenomena*. John Wiley & Sons, Inc, New York – London, p. 780, 1960.
- BROCK, J.; NOGUEIRA, M. R.; ZAKRZEWSKI, C.; CORAZZA, F. C.; CORAZZA, M. L.; OLIVEIRA, J. V. Determinação experimental da viscosidade e condutividade térmica de óleos vegetais. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 28 (3), p. 564-570, 2008.
- CABRAL, R. A. F.; ORREGO-ALZATE, C. E.; GABAS, A. L.; TELIS-ROMERO, J. Rheological and thermophysical properties of blackberry juice. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 27 (3), p. 589-596, 2007.
- CABRAL, R. A. F.; GUT, J. A. W.; TELIS, V. R. N.; TELIS-ROMERO, J.. Non-newtonian flow and pressure drop of pineapple juice in a plate heat exchanger. **Braz. J. Chem. Eng.[online]**, vol.27, n.4, p. 563-571, 2010.
- CANDEIA, R. A.; FREITAS, J. C. O.; SOUZA, M. A. F.; CONCEIÇÃO, M. M.; SANTOS, I. M. G.; SOLOEDADE, L. E. B.; SOUZA, A. G. Thermal and rheological behavior of diesel and methanol biodiesel blends. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 87, p. 653-656, 2007.
- CASTRO, A. A.; BRAGA, M. E. D.; MATA, M. E. R. M. C. Comportamento reológico do azeite de coco babaçu em diferentes temperaturas. **Rev. bras. ol. fibros.**, v. 6, n. 1, p. 457-463, 2002.

FOUST, A. S. Princípios das operações unitárias, Rio de Janeiro: LTC, p. 670, 1982.

GABAS, A. L.; CABRAL, R. A. F.; OLIVEIRA, C. A. F.; TELIS_ROMERO, J. Density and rheological parameters of goat milk. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 32 (2), p. 381- 385, 2012.

GOODRUM, J. W.; GELLER, D. P.; ADAMS, T. T. Rheological Characterization of Yellow Grease and Poultry Fat. **JAOCS**, v. 79, n. 10, p. 961- 964, 2002.

GOODRUM, J. W.; GELLER, D. P.; ADAMS, T. T. Rheological characterization of animal fats and their mixtures with #2 fuel oil. **Biomass and Bioenergy**, v. 24, p. 249-256, 2003.

GRATÃO, A. C. A.; BERTO, M. I.; SILVEIRA JÚNIOR, V. Reologia do açúcar líquido invertido: influência da temperatura na viscosidade. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 24 (4), p. 652-656, 2004.

GUERRERO, S. N.; ALZAMORA, S. M. Effect of pH, temperature and glucose addition on flow behavior of fruit purées II: Peach, papaya and mango purées. **Journal of Food Engineering**, v. 37, p. 77-101, 1998.

GUERRERO, S. N.; ALZAMORA, S. M. Effect of pH, temperature and glucose addition on flow behavior of fruit purées I: Banana Purée. **Journal of Food Engineering**, v. 33, p. 239-256, 1997.

GUELLER, D. P.; GOODRUM, J. W. Rheology of vegetable oil analogs and triglycerides. **JAOCS**, v. 77, n. 2, p. 111- 114, 2000.

http://fr.wikipedia.org/wiki/Fichier:Rotational_rheometers-Couette-Searle-Plate_plate-Cone_plate_types.png, em 10/01/2012.

IBARZ-RIBAS, A.; BARBOSA-CÁNOVAS, G. V. Unit Operations in Food Engineering (English version). Boca Raton, FL: CRC Press. 2002.

- MASSALOVA, I.; MALKIN, A. Y.; SLATTER, P.; Wilson, K. The rheological characterization and pipeline flow of high concentration water-in-oil emulsions. **J. Non-Newtonian Fluid Mech.**, v. 112, p. 101-114, 2003.
- RAO, M. A.; RIZVI, S. S. H. Engineering properties of foods. Marcel Dekker Inc., p. 398, 1986.
- RAO, M. A.; RIZVI, S.S.H., Engineering Properties of Foods, 2^a ed., *Marcel Dekker Inc.*, p. 531, 1995.
- RODRIGUES JUNIOR, J. A.; CARDOSO, F. P.; LACHTER, E. R.; ESTEVÃO, L. R. M.; LIMA E.; NASCIMENTO, R. S. V. Correlating chemical structure and physical properties of vegetable oil esters. **JAOCS**, v. 83, n. 4, p. 353-357, 2006.
- SANTOS, N. A.; ROSENHAIM, R.; DANTAS, M. B.; BICUDO, T. C.; CAVALCANTI, E. H. S.; BARRO, A. K.; SANTOS, L. M. G.; SOUZA, A. G. Rheology and MT-DSC studies of the flow properties of ethyl and methyl babassu biodiesel and blends. **J. Therm Anal Calorim**, v. 106, p. 501-506, 2011.
- SATO, A. C. K; CUNHA, R. L. Influência da temperatura no comportamento reológico da polpa de jabuticaba. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 27 (4), p. 890-896, 2007.
- SILVA, F. C.; GUIMARÃES, D. H. P.; GASPARETTO, C. A. Rheology of acerola juice: effects of concentration and temperature. **Ciência Tecnologia Alimentos**, v. 25, n. 1, p. 121-126, 2005.
- STEFFE, J. F., Rheological Methods in Food Process Engineering, 2a ed., Freeman Press, p. 418, 1996.
- STELUTI, A. J. C.; LIMA, O. C. M.; PEREIRA, N. C. The influence of temperature on the rheology of biodiesel and on the biodiesel-glycerin-ethanol blend. **Acta Scientiarum**, v. 34, n. 1, p. 9-12, 2012.
- TELIS-ROMERO, J., CABRAL, R. A. F., GABAS, A. L., TELIS, V. R. N. Rheological properties and fluid dynamics of coffee. extract. **J. Food Process Eng.**, v. 24, p. 217, 2001.

- TELIS-ROMERO, J., TELIS, V. R. N., YAMASHITA, F. Friction factors and rheological properties of orange juice. **J. Food. Eng.**, v. 40, p. 101, 1999.
- TELIS-ROMERO, J.; THOMAZ, C. E. P.; BERNARDI, M.; TELIS, V. R. N.; GABAS, A. L. Rheological properties and fluid dynamics of egg yolk. **Journal of Food Engineering**, n. 3, p. 191-197, 2006.
- VAN WAZER, JOHN R. (1963). Viscosity and flow measurement: A laboratory handbook of rheology. Interscience Publishers (New York), 406 p.
- VÉLEZ-RUIZ, J. F.; BARBOSA-CÁNOVAS, G. V. Rheological properties of concentrated milk as a function of concentration, temperature and storage time. **Journal of Food Engineering**, Essex, v. 35, n. 2, p. 177-190, 1998.
- VIDAL, J. R. M. B; PELEGNINE, D. H.; GASPARETTO, C. A. Efeito da temperatura no comportamento reológico da polpa de manga (*mangífera indica* L-Keitt). **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 24 (1), p. 39-42, 2004.