



Avaliação Da Viscosidade Utilizando-Se Materiais De Referência Certificados E Modelos Matemáticos

Fernando Luiz Barbuda de Abreu^{1,2}, Dalni Malta do Espírito Santo Filho³; Claudio Roberto da Costa Rodrigues⁴, Alex Pablo Ferreira Barbosa⁵, José Júlio Pinheiro dos Santos Júnior⁶, José Renato Real Siqueira⁷, Tatiane dos Santos Mazioli⁸

¹ Inmetro, Duque de Caxias, Brasil, flabreu@inmetro.gov.br

² IFRJ, Paracambi, Brasil, fernando.abreu@ifrj.edu.br

³ Inmetro, Duque de Caxias, Brasil, dsfilho@inmetro.gov.br

⁴ Inmetro, Duque de Caxias, Brasil, crrodrigues@inmetro.gov.br

⁵ Inmetro, Duque de Caxias, Brasil, aftarbosa@inmetro.gov.br

⁶ Inmetro, Duque de Caxias, Brasil, jjjunior@inmetro.gov.br

⁷ Inmetro, Duque de Caxias, Brasil, jrsiqueira@inmetro.gov.br

⁸ Inmetro, Duque de Caxias, Brasil, tsmazioli@inmetro.gov.br

Sumário: Neste artigo foram medidos dois materiais de referência certificados (MRCs) do Laboratório de Fluidos do Inmetro (LAFLU/Inmetro), nas temperaturas 20 °C, 25 °C, 40 °C e 100 °C. Duas abordagens foram feitas objetivando-se encontrar a viscosidade dinâmica destes fluidos. Na primeira, ela foi encontrada fazendo-se a relação entre os resultados obtidos por um viscosímetro capilar e um densímetro digital; na segunda, a viscosidade dinâmica foi obtida por um reômetro, sendo então comparados os dois resultados. Adicionalmente, foram aplicados para todos os estudos de viscosidade os modelos matemáticos de Vogel e de Walter-Ubbelohde. Foram calculados os erros percentuais relativos das viscosidades dinâmicas.

Palavras-chave: viscosidade, massa específica, reômetro, viscosímetro capilar, densímetro digital.

1. INTRODUÇÃO

O Laboratório de Fluidos do Inmetro (Laflu) é o responsável pela padronização, dentre outras, das grandezas massa específica e viscosidade no Brasil.

Um dos padrões de trabalho de massa específica é o densímetro digital; os padrões nacionais de viscosidade são os viscosímetros capilares. Estes dois instrumentos serão utilizados neste trabalho, juntamente com um reômetro.

O Laflu está estudando a possibilidade de qualificar um reômetro como padrão de trabalho, utilizando fluidos newtonianos (dois MRCs).

Considerando as grandezas estudadas, a massa específica [1] de uma amostra é um parâmetro necessário para converter a viscosidade dinâmica [2] em viscosidade cinemática [3].

Para os fluidos newtonianos, do ponto de vista reológico, a viscosidade é a única propriedade do material de interesse, qualquer que seja a cinemática. Os fluidos newtonianos têm como característica a taxa de deformação proporcional à tensão de cisalhamento.

No caso dos fluidos não newtonianos, que não são objeto deste estudo, cada cinemática fornece informações diferentes sobre o comportamento mecânico do material. Estas informações são apresentadas na forma de funções materiais. Os argumentos dessas funções são grandezas físicas inerentes à cinemática correspondente (ex: taxa de deformação, frequência, etc).

Em um reômetro, a relação entre tensão de cisalhamento e taxa de deformação define o comportamento de fluxo de um líquido.

A viscosidade dinâmica é medida em temperatura “constante”, através da razão entre a tensão de cisalhamento e a taxa de deformação.

2. OBJETIVO

Fazer uma comparação entre os resultados obtidos em viscosímetros capilares, em um densímetro digital e em um reômetro, utilizando-se dois MRCs do Laflu. Serão mostrados quatro resultados da viscosidade dinâmica, nas temperaturas de 20 °C, 25 °C, 40 °C e 100 °C, para efetuar a comparação com a viscosidade cinemática em função da massa específica.

Além disso, aplicar modelos matemáticos de “previsão” de viscosidade para avaliar a concordância dos resultados experimentais e numéricos.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

Os resultados foram obtidos utilizando-se as equações do densímetro digital [4][5], do viscosímetro capilar [3] e do reômetro [2].

3.1 Equação para determinar a massa específica utilizando densímetro digital:

A massa específica indicada no densímetro digital é corrigida de acordo com (1).

$$\rho_L = a_0 + a_1 \cdot T_i + a_2 \cdot \rho_{Li} \quad (1)$$

Em que:

- ρ_L = massa específica do líquido corrigida medida na temperatura (T_i) em g / cm³;
- T_i = temperatura indicada no densímetro digital em °C;
- ρ_{Li} = massa específica do líquido indicada no densímetro digital em g / cm³;

Para o densímetro digital utilizado neste estudo, as constantes de calibração, determinadas (no Laflu), apresentam os seguintes valores:

- $a_0 = -1,53565 \times 10^{-5}$ g / cm³;
- $a_1 = -1,84346 \times 10^{-8}$ (g / cm³). (°C)⁻¹;
- $a_2 = 0,999982$.

3.2 Equação para a determinação da viscosidade de um líquido.

A viscosidade é função da constante do viscosímetro e do tempo de escoamento.

$$v = K_1 \cdot t \quad (3) \quad (2)$$

sendo que:

v é a viscosidade cinemática (mm²/s);

t é o tempo médio de escoamento (s);

K_1 é a constante corrigida do viscosímetro calibrado (mm²/s²);

3.3 Equação para a determinação da viscosidade dinâmica de um líquido.

É obtida pela relação entre a tensão de cisalhamento e a taxa de deformação do líquido estudado.

$$\frac{\delta}{\dot{\gamma}} = \eta \quad (3)$$

em que:

δ → tensão de cisalhamento;

η → viscosidade dinâmica;

$\dot{\gamma}$ → taxa de deformação.

Ou, no caso da obtenção utilizando-se os padrões nacionais, aplica-se (1) e (2),

$$\eta = v \times \rho \quad (4)$$

4. MODELOS MATEMÁTICOS

Existem vários métodos de “previsão” e correlação de viscosidade [6]. Em muitos casos, a grandeza correlacionada é a temperatura. A maioria dos métodos existentes não é verdadeiramente de previsão, havendo a necessidade de se ter dados experimentais de viscosidade para se determinar os parâmetros de ajuste, ou, no caso de misturas, a interação entre os parâmetros. É bastante difícil se estabelecer a exatidão e a confiabilidade dos resultados, uma vez que os testes efetuados pela maioria dos autores não costumam possuir uma base de dados comum.

Mas neste estudo há uma base de dados comum, e ela pode então ser comparada.

Foram aplicados no estudo de viscosidade cinemática os modelos matemáticos da equação de Vogel e de Walter-Ubbelohde[7], que deu origem à equação da ASTM [8].

Os tópicos 4.1 e 4.2 explicam os dois modelos matemáticos, aplicados para analisar se os resultados encontrados são similares aos resultados do viscosímetro capilar. Esta aplicação pode ser interessante para usuários que não necessitam de alta exatidão. Estas estimativas são razoáveis para até duas casas decimais, embora modelos matemáticos não sejam uma abordagem metrológica.

4.1 Equação de Vogel

Em 1921, Vogel desenvolveu uma equação empírica para determinação da viscosidade de fluidos newtonianos. Com ela, pode-se “prever” uma viscosidade em uma temperatura desejada, desde que tenham sido encontradas previamente três viscosidades de um mesmo fluido em três temperaturas diferentes [7][9][10].

$$\ln v = \frac{B}{T+C} + A \quad (5)$$

$$B = (T_2 + C) \cdot (\ln v_2 - A) \quad (6)$$

$$C = \frac{(\ln v_1 - \ln v_3) \cdot (T_1 - T_2) \cdot T_3 - (\ln v_1 - \ln v_2) \cdot (T_1 - T_3) \cdot T_2}{(\ln v_1 - \ln v_2) \cdot (T_1 - T_3) - (\ln v_1 - \ln v_3) \cdot (T_1 - T_2)} \quad (7)$$

$$A = \frac{(T_1 + C) \cdot \ln v_1 - (T_2 + C) \cdot \ln v_2}{T_1 - T_2} \quad (8)$$

$$v = e^{\frac{B}{T+C}} \cdot e^A \quad (9)$$

$$D = e^A \quad (10)$$

$$v = e^{\frac{B}{T+C}} \cdot D \quad (11)$$

em que:

v é a viscosidade cinemática em mm²/s;

T é a temperatura de medição em °C.

Este modelo também pode ser utilizado para se estimar as viscosidades dinâmicas, desde que três resultados de viscosidade dinâmica com temperatura tenham sido previamente medidos.

4.2 Equação de Walter-Ubbelohde

Walter em 1931 [7] também desenvolveu uma equação empírica para determinação da viscosidade de fluidos newtonianos, que foi utilizada por Ubbelohde em seus viscosímetros capilares, do tipo Ubbelohde. Com ela, pode-se prever uma viscosidade em uma temperatura desejada, desde que tenham sido encontradas, previamente, duas viscosidades de um mesmo fluido em duas temperaturas diferentes. Esta equação é a base da norma ASTM D341[8].

$$\ln(\ln(\nu + 0,7)) = A - B \times \ln(273,15 + T) \quad (12)$$

em que:

A e B são constantes;

T é a temperatura indicada, em °C;

V é a viscosidade em mm²/s.

OBS.: A constante 0,7¹ poderia ser substituída por 0,6 ou 0,8.

Assim,

$${}^2\nu = \left(\exp \left(\exp \left(A - (B \times \ln(273,15 + T)) \right) \right) \right) - 0,7 \quad (13)$$

$$\nu = \left(e^{\left(e^{(A - (B \times \ln(273,15 + T)))} \right)} \right) - 0,7 \quad (14)$$

Obs: A e B são determinadas da seguinte forma:

$$B = \frac{\ln(\ln(\nu_2 + 0,7)) - \ln(\ln(\nu_1 + 0,7))}{\ln(273,15 + T_2) - \ln(273,15 + T_1)} \quad (15)$$

$$A = \ln(\ln(\nu_1 + 0,7)) - B \times \ln(273,15 + T_1) \quad (16)$$

Obs: esta equação, mudando-se para a base logarítmica, é resolvida da seguinte maneira:

$$\begin{aligned} \log(\log(\nu + 0,7)) &= a - b \cdot \log(T) \\ \log(\nu + 0,7) &= 10^{a - b \cdot \log(T)} \\ \nu + 0,7 &= 10^{10^{a - b \cdot \log(T)}} \\ \nu &= 10^{10^{a - b \cdot \log(T)}} - 0,7 \end{aligned} \quad (17-20)$$

Sendo a e b constantes.

Este modelo também pode ser utilizado para se estimar as viscosidades dinâmicas de um reômetro, desde que dois resultados de viscosidade dinâmica com temperatura tenham sido previamente medidos, e que não haja extrapolação dos resultados calculados.

5. RESULTADOS

Abaixo, nas tabelas 1 e 2, são mostrados os resultados comparativos dos dois métodos.

Foi calculada a diferença percentual entre os resultados, utilizando-se a equação:

$$((V_p - V_r) / V_p) * 100 \quad (21)$$

Em que:

V_p= viscosidade padrão.

V_r= viscosidade reômetro.

As viscosidades dinâmicas (Tab. 3), encontradas nos resultados do reômetro, foram convertidas para viscosidades cinemáticas e inseridas nas tabelas 1 e 2.

As tabelas 4 e 5 mostram os resultados numéricos e seus respectivos erros percentuais relativos para as temperaturas de 25 °C (Vogel) e 25 °C e 40 °C (Walter-Ubbelohde).

¹ Nota: Este valor 0,7 está no apêndice X.1.4.2 da norma ASTM D341 (2009).

² Nota: embora a representação "EXP" não seja muito apropriada, foi utilizada, por uma questão didática. A representação de forma correta é mostrada em (14), mas pode-se notar que, pelo diminuto tamanho das letras, a compreensão pode ser prejudicada.

Tabela 1 – Erro Percentual Relativo entre as Viscosidades – MRC 1
OBS: *dc= valor do densímetro digital x valor do viscosímetro capilar

T (°C)	η (dc*) (mPas)	ν (reômetro) (mm ² /s)	ν (capilar) (mm ² /s)	ρ (dens. Digital) (g/cm ³)	ERRO Percentual RELATIVO ν (reômetro x capilar) (%)
20	25,28	29,89	29,8840	0,84578	-0,02
25	20,18	23,78	23,9535	0,84256	0,72
40	11,24	13,73	13,4958	0,83292	-1,73
100	2,535	3,23	3,1915	0,79445	-1,21

Tabela 2 – Erro Percentual Relativo entre as Viscosidades – MRC 2
OBS: *dc= valor do densímetro digital x valor do viscosímetro capilar

T (°C)	η (dc*) (mPas)	ν (reômetro) (mm ² /s)	ν (capilar) (mm ² /s)	ρ (dens. Digital) (g/cm ³)	ERRO Percentual RELATIVO ν (reômetro x capilar) (%)
20	180,25	207,83	208,26	0,86550	0,21
25	131,44	152,90	152,40	0,86247	-0,33
40	57,55	67,84	67,45	0,85322	-0,58
100	7,191	8,74	8,804	0,81679	0,73

Tabela 3 – Viscosidade dinâmica obtida com o reômetro

η – MRC 1 reômetro (mPas)	η – MRC 2 reômetro (mPas)
25,28	179,88
20,03	131,87
11,44	57,88
2,569	7,14

Tabela 4 – Modelos Matemáticos para o MRC 1

T (°C)	v (Equação de Vogel) (mm ² /s)	ERRO Percentual RELATIVO (capilar x Vogel) (%)	v (Equação da ASTM) (mm ² /s)	ERRO Percentual RELATIVO (capilar x W-U) (%)
25	23,9310	0,09	23,9842	-0,13
40	13,4958	-	13,5565	-0,45

Tabela 5 – Modelos Matemáticos para o MRC 2

T (°C)	v (Equação de Vogel) (mm ² /s)	ERRO Percentual RELATIVO (capilar x Vogel) (%)	v (Equação da ASTM) (mm ² /s)	ERRO Percentual RELATIVO (capilar x W-U) (%)
25	151,93	0,31	151,97	0,28
40	67,45	-	67,19	0,39

As tabelas 6 e 7 apresentam a incerteza de medição expandida obtida dos padrões nacionais. Estas são obtidas através da soma quadrática das incertezas de viscosidade cinemática e massa específica, que estão mostradas nas tabelas 8 e 9.

Tabela 6: incertezas de medição de viscosidade cinemática e massa específica do MRC 1.

Temperatura	Viscosidade Cinemática	Massa Específica
	medida	medida
°C	mm ² /s	g/cm ³
20	29,884 ± 0,090	0,84578 ± 0,00007
25	23,953 ± 0,072	0,84256 ± 0,00007
40	13,496 ± 0,040	0,83292 ± 0,00007
100	3,1915 ± 0,0096	0,79445 ± 0,00007

Tabela 7: incertezas de medição de viscosidade cinemática e massa específica do MRC 2.

Temperatura	Viscosidade Cinemática	Massa Específica
	medida	medida
°C	mm ² /s	g/cm ³
20	208,26 ± 0,62	0,86550 ± 0,00007

25	152,40 ± 0,46	0,86247 ± 0,00007
40	67,45 ± 0,20	0,85322 ± 0,00007
100	8,804 ± 0,026	0,81679 ± 0,00007

Tabela 8: incertezas de medição de viscosidade dinâmica do MRC 1.

Temperatura	Viscosidade Dinâmica	Incerteza expandida	Incert. exp.
	calculada		relativa
°C	mPa	mPa	%
20	25,28	0,11	0,43
25	20,18	0,09	0,43
40	11,24	0,05	0,42
100	2,535	0,011	0,43

Tabela 9: incertezas de medição de viscosidade dinâmica do MRC 2.

Temperatura	Viscosidade Dinâmica	Incerteza expandida	Incert. exp.
	calculada		relativa
°C	mPa	mPa	%
20	180,25	0,78	0,43
25	131,44	0,57	0,43
40	57,55	0,25	0,43
100	7,191	0,031	0,42

5. CONCLUSÕES

Para medições de alta exatidão, a viscosidade dinâmica [11] deve ser encontrada fazendo-se uma combinação dos resultados do viscosímetro capilar e do densímetro digital.

Para medições de “razoável” exatidão (entenda-se por razoável uma variação do valor de viscosidade dinâmica de até 5 %), o reômetro apresenta resultados satisfatórios, desde que seus resultados sejam previamente corrigidos por MRCs.

As equações de Vogel e Walter-Ubbelohde apresentam uma “boa” estimativa de previsão dos resultados de viscosidade cinemática ou viscosidade dinâmica com relação à temperatura para fluidos newtonianos. Entende-se por boa estimativa uma variação de até 1% com relação aos resultados de medição, com a prerrogativa de que sejam utilizados termômetros e viscosímetros capilares calibrados e, no caso de um reômetro, de que este esteja ajustado por um MRC.

Com relação à variação percentual das amostras estudadas, os resultados apresentados no reômetro têm variação de até 2 % (em módulo). Esta variação é em grande parte devido à variação de temperatura aceita pelo equipamento, de cerca de $\pm 0,2$ °C entre 0 °C e 50 °C e $\pm 0,4$ °C em outras faixas de temperatura [12-13].

Se a variação de cerca de 2 % no resultado de viscosidade dinâmica obtida pelo reômetro for aceita pelo cliente, só há necessidade de se utilizar dois MRCs. Um deles deve possuir viscosidade dinâmica acima e outro viscosidade dinâmica abaixo dos fluidos estudados pelo cliente, para se ajustar este reômetro (desde que os fluidos utilizados posteriormente sejam newtonianos).

As estimativas de incerteza de medição obtidas pelos padrões nacionais (viscosímetro capilar e densímetro digital) para a viscosidade dinâmica dos MRCs são de até 0,50 %.

6. AGRADECIMENTOS

Agradecemos à Faperj pelo incentivo à pesquisa.

7. BIBLIOGRAFIA

- [1] S V Gupta, Pratical Density Measurement and Hydrometry, IOP Publishing Ltd 2002.
- [2] Mezger, Thomas G., The Rheology Handbook, 2nd revised edition, Vincentz Network, 2006.
- [3] Viswanath, Dabir S., et. Al., Viscosity of Liquids, theory Estimation, Experiment, and Data, Springer 2007.
- [4]ISO 15212-1 Oscillation-type density meters – Part 1: Laboratory Instruments, First Edition, 1998-10-01.
- [5]ISO 15212-1 Oscillation-type density meters – Part 2: Process instruments for homogeneous liquids, First Edition, 2002-03-01.
- [6] MERHOTRA, A K. Modeling the Effects of Temperature, Pressure, and Composition on the Viscosity of Crude Oil Mixtures. Ind. Eng. Chem. Res. 1990, 29, 1574.

[7]BAUER, Harro (1986)."Escoamento de Fluidos Newtonianos".Flüssigkeiten mit NEWTONschem Fließverhalten – Fließverhalten von Stoffen und Stoffgemischen, Hüthig & Wepf Verlag Basel 100-145, 1986.46p.

[8] _____ASTM D341:2009. Standard Practice for Viscosity-Temperature Charts for Liquid Petroleum Products, 2009. 6p.

[9] Viswanath, Dabir S. et al.,Viscosity of Liquids – Theory, Estimation, Experiment, and Data. Springer 2007. 660p.

[10] Santo Filho, Dalni Malta do Espirito. Metrologia Aplicada à Análise de Biodiesel. Tese de doutorado, PGMEC/UFF, 2010.

[11] Mezger, T.G. The Rheology Handbook for users of rotational and oscillatory rheometers. 2nd revised edition. Hannover: Vincentz Network, 2006.299p.

[12]DIN 53019 Part 1. 2008.

[13] Abreu et al., Avaliação da Viscosidade Dinâmica de Biodiesel – Rota Etilica – e Outros Óleos Utilizando-se duas Abordagens. II Cimtec. 2011.