



TIAGO LOPES
KRITHINAS

**IDENTIFICAÇÃO DE MODELOS
REOLÓGICOS MISTOS PARA
MATERIAIS VISCOELÁSTICOS**

Relatório de Dissertação/projeto/estágio/projeto
de investigação do Mestrado em Engenharia de
Produção

ORIENTADORES

Professor Doutor Aníbal Jorge de Jesus Valido
Professor Doutor Paulo Jorge Pires Moita

Dezembro 2022

TIAGO LOPES
KRITHINAS

**IDENTIFICAÇÃO DE MODELOS
REOLÓGICOS MISTOS PARA
MATERIAIS VISCOELÁSTICOS**

JÚRI

Presidente: Professor Doutor Pedro Filipe Do Carmo
Cunha, EST-IPS

Orientadores: Professor Doutor Aníbal Jorge de Jesus
Valido, EST-IPS

Professor Doutor Paulo Jorge Pires Moita, EST-IPS

Vogal: Professor Doutor Ricardo Miguel Gomes
Simões Baptista, EST/IPS

Dezembro 2022

*Esta monografia é dedicada à minha família e
namorada. Sem eles nada seria possível.*

Agradecimentos

A presente dissertação representa mais um capítulo na minha vida, pelo que deixo um agradecimento especial a diversas pessoas e entidades que contribuíram para a sua realização.

Quero agradecer à Escola Superior de Tecnologia de Setúbal, do Instituto Politécnico de Setúbal, por todo o crescimento e conhecimento adquirido, onde realizei todo o meu percurso académico ao longo de sete anos e finalizo com o Mestrado de Engenharia de Produção.

Quero agradecer também à Faculdade de Farmácia da Universidade de Lisboa, em especial à Eng.^a Sara Bom, por todo o tempo e ensinamentos, nomeadamente, à utilização equipamentos e consumíveis.

Aos meus orientadores, professor Doutor Paulo Moita e professor Doutor Aníbal Valido, pelo acompanhamento, orientação e críticas úteis apresentadas no decorrer de todo este projeto, tanto da composição como execução deste relatório de dissertação de mestrado.

Por fim, não poderia deixar de expressar a minha profunda gratidão, à minha família e à minha namorada Raquel, por toda a paciência e dedicação ao longo deste percurso, terminando assim mais um objetivo pessoal.

Resumo

Este trabalho resulta da atribuição de uma bolsa de investigação no âmbito do projeto 3DGelComp que consistiu na caracterização de um hidrogel tendo em conta o seu comportamento mecânico, de forma a observar qual seria o melhor modelo reológico que o caracterizaria, com a aplicabilidade em utilizações medicinais ao nível da regeneração de tecidos.

Neste trabalho procurou-se encontrar o modelo reológico que melhor modela o comportamento viscoelástico do material Zovirax em solicitações de fluência e de recuperação.

Foram ensaiadas experimentalmente 3 diferentes formulações de Zovirax em testes de fluência e recuperação. Foram considerados diferentes modelos reológicos para modelar o comportamento viscoelástico do material e escolhida a melhor combinação de modelos que, separadamente nas fases de fluência e de recuperação melhor se adaptam ao comportamento real do material. Foi assim determinado um modelo misto que, comparativamente com a utilização de um modelo único usado para modelar a fluência e a recuperação do material, melhora a previsão numérica do comportamento mecânico do Zovirax em solicitações de fluência e de recuperação, que representam para a 1ª formulação uma melhoria de 53% relativamente ao uso de um modelo único. Para a 2ª formulação uma melhoria de 74,5% e para a 3ª formulação uma melhoria de 75,4%.

Palavras-chave: Viscoelástico, Modelos Reológicos, Fluência, Recuperação.

Abstract

This work results from the granting of a research grant within the scope of the 3DGelComp project, which consists of the characterization of a hydrogel taking into account its mechanical behavior, in order to observe which would be the best rheological model that would characterize it, with applicability in medicinal uses. at the level of tissue protection.

In this work, we sought to find the rheological model that best modeled the viscoelastic behavior of the Zovirax material in creep absorption and recovery.

Three different formulations of Zovirax were experimentally tested in fluency and recovery tests. Different rheological models were considered to model the viscoelastic behavior of the material and the best combination of models was chosen that, separately in the creep and recovery phases, better adapt to the real behavior of the material. A mixed model was thus determined which, compared to the use of a single model used to model creep and recovery of the material, improved the numerical prediction of the mechanical behavior of Zovirax in creep transfer and recovery, which represents for the 1st formulation a 53% improvement over using a single model. For the 2nd formulation an improvement of 74.5% and for the 3rd formulation an improvement of 75.4%.

Keywords: Viscoelastic, Rheological Models, Creep, Recovery.

Índice

Agradecimentos	iii
Resumo	iv
Abstract	v
Índice	vi
Lista de Figuras	viii
Lista de Tabelas	xi
Lista de Siglas e Acrónimos	xii
Capítulo 1	1
Introdução	1
<i>1.1. Materiais viscoelásticos</i>	<i>2</i>
<i>1.2. Objetivos e âmbito do trabalho</i>	<i>3</i>
<i>1.3. Disposição dos capítulos</i>	<i>4</i>
Capítulo 2	5
Revisão Bibliográfica	5
2.1. Formulação para aplicação tópica	6
<i>2.1.1. Zovirax: conceito, características físico-químicas e aplicação</i>	<i>6</i>
2.2. Comportamento mecânico	8
<i>2.2.1. Comportamento elástico linear</i>	<i>8</i>
<i>2.2.2. Comportamento plástico</i>	<i>9</i>
<i>2.2.3. Comportamento viscoelástico</i>	<i>9</i>
<i>2.2.4. O fenómeno da fluência e recuperação</i>	<i>10</i>
2.3. Modelos reológicos	11
<i>2.3.1. Modelos mecânicos reológicos</i>	<i>11</i>
<i>2.3.2. Modelo de Kelvin Voigt</i>	<i>12</i>
<i>2.3.3. Modelo linear padrão de Kelvin Voigt</i>	<i>12</i>
<i>2.3.4. Modelo de Maxwell</i>	<i>13</i>
<i>2.3.5. Modelo generalizado de Kelvin Voigt</i>	<i>13</i>
<i>2.3.6. Modelo generalizado de Maxwell</i>	<i>14</i>
<i>2.3.7. Modelo linear padrão de Maxwell</i>	<i>15</i>
<i>2.3.8. Modelo de Oldroyd, Jeffreys ou AntiZener</i>	<i>16</i>

Capítulo 3.....	17
Metodologia e Procedimento Experimental.....	17
<i>3.1. Desenvolvimento experimental.....</i>	<i>18</i>
3.1.1. <i>LVER (Região linear viscoelástica).....</i>	<i>19</i>
3.1.2. <i>Teste de fluência e recuperação</i>	<i>20</i>
3.1.3. <i>Procedimento experimental</i>	<i>20</i>
3.2. <i>Desenvolvimento analítico</i>	<i>21</i>
Capítulo 4.....	24
Análise de Resultados e Discussão	24
4.1. <i>Resultados experimentais</i>	<i>25</i>
4.2. <i>Resultados analíticos</i>	<i>25</i>
4.2.1 <i>Aplicação de um único modelo às curvas de fluência e recuperação</i>	<i>25</i>
4.2.2 <i>Aplicação dos modelos apenas à curva de fluência</i>	<i>29</i>
4.2.3 <i>Aplicação dos modelos apenas à curva de recuperação</i>	<i>34</i>
4.2.4 <i>Resultados do modelo misto</i>	<i>37</i>
Capítulo 5.....	39
5.1 <i>Conclusões.....</i>	<i>39</i>
5.2. <i>Trabalhos futuros</i>	<i>39</i>
Bibliografia	40
Anexo I.....	A.1

Lista de Figuras

Figura 2.1 – Formas Farmacêuticas Zovirax: a) comprimido; b) spray e c) creme	7
Figura 2.2 – Família do vírus Herpes: a)Herpes simplex 1; b)Herpes simplex 2; c)Varicela Zoster; d)Epstein-Barr; e)Herpesvírus 6 e f) Citomegalovírus.	7
Figura 2.3 – Curva Tensão Deformação, material elástico linear.....	8
Figura 2.4 – Comportamento Plástico.....	9
Figura 2.5 – a) Ciclo de Histerese; b)Velocidade de deformação vs declive.	9
Figura 2.6 – Resposta da tensão ao teste de fluência.	10
Figura 2.7 – Elemento elástico (mola).....	11
Figura 2.8 – Elemento viscoso (amortecedor).....	11
Figura 2.9 – Modelo de Kelvin Voigt.	12
Figura 2.10 – Modelo linear padrão de Kelvin Voigt.....	12
Figura 2.11 – Modelo de Maxwell.	13
Figura 2.12 – Modelo generalizado de Kelvin Voigt em série.	13
Figura 2.13 – Modelo generalizado de Maxwell em paralelo.	14
Figura 2.14 – Modelo linear padrão de Maxwell.....	15
Figura 2.15 – Representação do Modelo de Oldroyd.....	16
Figura 3.1 – <i>Kinexus Lab+ Rheometer</i> (Malvern, UK).	18
Figura 3.2 – Geometria Prato-Prato Ref: <i>CP2/20 LI303 SS</i>	18
Figura 3.3 – Varrimento de amplitude.	19
Figura 3.4 – Resultados típicos da <i>Amplitude Sweep</i>	19
Figura 3.5 – Linha ar comprimido.....	20
Figura 3.6 – Remoção do excesso de amostra existente.	21
Figura 3.7 – Células adjudicas do modelo de Kelvin Voigt.	22
Figura 3.8 – Representação das colunas referentes ao desenvolvimento analítico.....	23
Figura 3.9 – Representação gráfica do modelo de Kelvin Voigt, Amostra 1, Teste Fluência e Recuperação.	23

Figura 4.1 – Resposta Experimental das amostras de Zovirax.	25
Figura 4.2 – Representação da curva experimental e analítica da amostra 1: a) Modelo de Kelvin Voigt; b) Modelo linear padrão de Kelvin Voigt; c) Modelo de Maxwell e d) Modelo generalizado de Kelvin Voigt.	26
Figura 4.3 – Representação da curva experimental e analítica da amostra 2: a) Modelo de Kelvin Voigt; b) Modelo linear padrão de Kelvin Voigt; c) Modelo de Maxwell e d) Modelo generalizado de Kelvin Voigt.	27
Figura 4.4 – Representação da curva experimental e analítica da amostra 3: a) Modelo de Kelvin Voigt; b) Modelo linear padrão de Kelvin Voigt; c) Modelo de Maxwell e d) Modelo generalizado de Kelvin Voigt.	28
Figura 4.5 – Representação das curvas do teste de fluência da amostra 1: a) Modelo de Kelvin Voigt; b) Modelo linear padrão de Kelvin Voigt; c) Modelo de Maxwell; d) Modelo generalizado de Kelvin Voigt; e) Modelo generalizado de Maxwell; f) Modelo linear padrão de Maxwell e g) Modelo de Oldroyd.....	30
Figura 4.6 – Representação das curvas do teste de fluência da amostra 2: a) Modelo de Kelvin Voigt; b) Modelo linear padrão Kelvin Voigt; c) Modelo de Maxwell; d) Modelo generalizado de Kelvin Voigt; e) Modelo generalizado de Maxwell; f) Modelo linear padrão de Maxwell e g) Modelo de Oldroyd.....	32
Figura 4.7 – Representação das curvas do teste de fluência da amostra 3: a) Modelo de Kelvin Voigt; b) Modelo linear padrão de Kelvin Voigt; c) Modelo de Maxwell; d) Modelo generalizado de Kelvin Voigt; e) Modelo generalizado de Maxwell; f) Modelo linear padrão de Maxwell e g) Modelo de Oldroyd.....	33
Figura 4.8 – Representação das curvas do teste de recuperação da amostra 1: a) Modelo de Kelvin Voigt; b) Modelo linear padrão de Kelvin Voigt; c) Modelo de Maxwell e d) Modelo generalizado de Kelvin Voigt.....	34
Figura 4.9 – Representação das curvas do teste de recuperação da	

amostra 2: a) Modelo de Kelvin Voigt; b) Modelo linear padrão de Kelvin Voigt; c) Modelo de Maxwell e d) Modelo generalizado de Kelvin Voigt.....	35
Figura 4.10 – Representação das curvas do teste de recuperação da amostra 2: a) Modelo de Kelvin Voigt; b) Modelo linear padrão de Kelvin Voigt; c) Modelo de Maxwell e d) Modelo generalizado de Kelvin Voigt.....	36
Figura I.1 – Informação extraída do Ensaio de Fluência e Recuperação.	A.1

Lista de Tabelas

Tabela 4.1 – Resumo dos dados do teste de fluência e recuperação da amostra 1.....	26
Tabela 4.2 – Resumo dos dados do teste de fluência e recuperação da amostra 2.....	27
Tabela 4.3 – Resumo dos dados do teste de fluência e recuperação da amostra 3.....	28
Tabela 4.4 – Resumo dos dados do teste de fluência da amostra 1.....	30
Tabela 4.5 – Resumo dos dados do teste de fluência da amostra 2.....	32
Tabela 4.6 – Resumo dos dados do teste de fluência da amostra 3.....	33
Tabela 4.7 – Resumo dos dados do teste de recuperação da amostra 1.	34
Tabela 4.8 – Resumo dos dados do teste de recuperação da amostra 2.	35
Tabela 4.9 – Resumo dos dados do teste de recuperação da amostra 3.	36
Tabela 4.10 – Resultados do modelo misto para a amostra 1.....	37
Tabela 4.11 – Resultados do modelo misto para a amostra 2.....	37
Tabela 4.12 – Resultados do modelo misto da amostra 3.....	38

Lista de Siglas e Acrónimos

EST-IPS	Escola Superior de Tecnologia no Instituto Politécnico de Setúbal
FFUL	Faculdade de Farmácia da Universidade de Lisboa
HSV-1	Herpes Simplex 1
HSV-2	Herpes Simplex 2
VVZ	Varicela Zoster
VEB	Epstein- Barr
HHV-V6	Herpesvírus
CMV	Citomegalovírus
ACV	Aciclovir

Lista de Símbolos

γ	Distorção
ε	Deformação
$\varepsilon(t)$	Deformação dependente do tempo
η	Resistência do material (Elemento Viscoso)
η_1	Primeira constante viscosa, referente ao elemento viscoso
η_2	Segunda constante viscosa, referente ao elemento viscoso
η_n	Inúmeros elementos viscosos
k	Constante elástica
σ	Tensão
σ_0	Tensão Constante
$\sigma(t)$	Tensão dependente do tempo
τ	Instante de tempo quando é retirado a tensão
C	Coeficiente de amortecimento linear
e	Número de <i>Nepper</i>
E	Módulo de elasticidade/ Módulo Young
E_1	Primeiro módulo de elasticidade, referente ao elemento elástico
E_2	Segundo módulo de elasticidade, referente ao elemento elástico
E_n	Inúmeros elementos elásticos
F_e	Força aplicada no corpo elástico
F_v	Força aplicada no corpo viscoso

G' Módulo elástico

G'' Módulo viscoso

$J(t)$ *Shear compliance*

Capítulo 1

Introdução

Neste capítulo é realizada uma breve introdução aos materiais viscoelásticos, ao seu comportamento mecânico, e como caracterizá-los através de modelos reológicos existentes na literatura.

São também abordados os objetivos e o âmbito desta dissertação, assim como a sua estrutura.

1.1. Materiais viscoelásticos

A elevada utilização de materiais viscoelásticos resulta do seu baixo custo e das suas propriedades mecânicas à temperatura ambiente, propriedades essas que são dependentes da mobilidade molecular, a qual é influenciada pela natureza química das macromoléculas, pela massa molecular, pela presença de conjuntos de ramificações e ligações cruzadas, pelo grau de cristalinidade, pela presença ou não de plastificante, pela carga, pela utilização de aditivos e por outros aspetos relacionados com a história térmica da amostra em particular (Pessan, 2002).

Os materiais viscoelásticos exibem diversos graus de viscoelasticidade, tendo em conta a sua estrutura molecular, pelo que esta característica se encontra afetada pelas condições ambientais, principalmente, pela temperatura (Raea & Dattelbaumb, 2004).

As moléculas associadas à criação deste tipo de materiais, quando sujeitas a uma tensão, tendem para um novo estado de equilíbrio. Este equilíbrio resulta de um novo arranjo molecular e é consequência da aplicação de uma determinada tensão. Este mecanismo manifesta-se na deformação do material ao longo do tempo quando sujeito a uma tensão, e posterior recuperação quando essa tensão é retirada (fluência e recuperação) (Kulik & Boiko, 2018). Na fluência, mantém-se uma tensão constante, sendo monitorizado o aumento da deformação ao longo do tempo. No caso da recuperação, é retirada a tensão, sendo monitorizado a diminuição da deformação ao longo do tempo. Estes indicadores são afetados por três variáveis: tensão, temperatura e deformação (Trantina, 1994), sendo que a viscoelasticidade está associada à capacidade dos materiais armazenarem e dissiparem energia simultaneamente, durante uma solitação mecânica. Como tal, é possível verificar que a análise do comportamento mecânico dos materiais viscoelásticos é determinada através de diversos parâmetros de modelos constitutivos em representação dos modelos reológicos (Mainardi & Spada, 2011). Os modelos reológicos de materiais viscoelásticos, derivam de associações entres molas e amortecedores, resultando em relações constitutivas tensão-deformação. Estes modelos, representam as leis constitutivas do material através de equações diferenciais, cujos parâmetros caracterizam propriedades do material, nomeadamente a sua “parte” elástica e a parte viscosa, que são obtidas através de ensaios experimentais(Lubarda, 2019).

1.2. Objetivos e âmbito do trabalho

O objetivo desta dissertação é determinar o modelo reológico que melhor caracteriza o comportamento mecânico de um determinado material viscoelástico, considerando para isso o teste de fluência e recuperação. A escolha do modelo reológico ótimo é feita através da minimização da área entre as curvas experimental e analítica. No presente trabalho foi utilizado como material de estudo o Zovirax.

O trabalho foi desenvolvido em cinco fases distintas: i) realização de uma pesquisa bibliográfica sobre os modelos reológicos de materiais viscoelásticos; ii) realização de ensaios experimentais de modo a caracterizar e interpretar o seu comportamento mecânico; iii) modelação do comportamento mecânico dos materiais viscoelásticos; iv) determinação dos parâmetros do modelo reológico com base nos ensaios experimentais; v) escolha do modelo reológico mais indicado.

Este trabalho resulta da atribuição de uma bolsa de investigação no âmbito do projeto 3DGelComp. Este projeto consistiu na caracterização de um hidrogel tendo em conta o seu comportamento mecânico, de forma a observar qual seria o melhor modelo reológico que o caracterizaria. O presente documento integra esta abordagem inicial, de acordo com estudo relativo ao material Zovirax, que tem como utilizações medicinais ao nível da regeneração de tecidos.

As tarefas descritas foram realizadas em colaboração com a Faculdade de Farmácia da Universidade de Lisboa (FFUL), e a Escola Superior de Tecnologia no Instituto Politécnico de Setúbal (ESTSetúbal/IPS).

1.3. Disposição dos capítulos

O presente documento está estruturado em 5 capítulos principais, sendo que o primeiro pretende efetuar uma descrição do enquadramento do tema a abordar, sendo apresentados os objetivos e âmbito do trabalho.

No segundo capítulo é feita uma revisão bibliográfica sobre os assuntos referentes ao tema em estudo, nomeadamente a descrição do Zovirax, o comportamento mecânico dos materiais viscoelásticos, o estudo da viscoelasticidade e os modelos reológicos existentes.

No terceiro capítulo é referida a metodologia e o procedimento experimental, onde é especificamente abordado o material que foi utilizado, de modo a discriminar todo o seu processo de desenvolvimento experimental e analítico.

No quarto capítulo é feita a análise e discussão dos resultados, tendo em conta a escolha do modelo reológico mais indicado na caracterização desta formulação.

No quinto e último são efetuadas algumas considerações finais e conclusões referentes aos procedimentos experimentais e aos modelos reológicos investigados, sendo destacadas algumas sugestões de temas para trabalhos futuros.

Capítulo 2

Revisão Bibliográfica

Neste capítulo apresentam-se alguns conceitos e uma revisão bibliográfica sobre os assuntos referentes ao tema em estudo, nomeadamente sobre o Zovirax, o comportamento mecânico dos materiais viscoelásticos, o estudo da viscoelasticidade e os modelos reológicos existentes.

2.1. Formulação para aplicação tópica

A formulação tópica tem como finalidade obter preparações farmacêuticas, designadamente, medicamentos. Estas preparações são dotadas da máxima atividade, doseadas com a maior precisão e apresentadas sob uma forma que facilite a sua conservação e administração (Luís Nogueira Prista, 2019; Souza et al., 2016). Segundo o autor, a formulação tópica relaciona-se com a tecnologia farmacêutica que estuda a transformação, em medicamentos, dos produtos naturais, nomeadamente animais, vegetais e minerais, obtidos por processos biotecnológicos, tornando-os suscetíveis de serem administrados aos seres vivos com fins profiláticos, curativos ou de diagnóstico das diversas doenças.

(Luís Nogueira Prista, 2019) reforça que os medicamentos, apresentam-se sob diversas formas tais como pós, comprimidos, xaropes, pomadas, supositórios, aerossóis, entre outros, que se denominam de formas farmacêuticas. Embora, os medicamentos devam ser verificados de modo a garantir o seu comportamento inicial e a determinar o grau de destruição das suas substâncias ativas com o tempo. Com efeito, uma preparação farmacêutica não se encontra eternamente apta a ser utilizada, sendo que a sua conservação a curto prazo depende da sua composição de conservação, existindo a perda progressiva de propriedades.

Desta forma, existem diversas fórmulas apresentadas sob a sua forma galénica, caracterizada pelo processo de transformação de uma substância ativa num medicamento pronto a administrar, podendo ser doseado conforme o necessário, nas áreas de superfície ferida ou de algum tipo de lesão, dado que o conceito de fórmula depende unicamente do critério quantitativo e qualitativo que preside na sua elaboração (Luís Nogueira Prista, 2019; Souza et al., 2016).

Em resumo, a tecnologia farmacêutica analisa os métodos racionais e científicos para a preparação das formas farmacêuticas, sendo este o modo de associar as substâncias que compõe os medicamentos, bem como as incompatibilidades que se originam entre estas e a conservação das fórmulas preparadas, a formulação tópica (Luís Nogueira Prista, 2019). O material em estudo terá uma formulação tópica e apresenta diversas formas de aplicabilidade como descrito na seção seguinte.

2.1.1. Zovirax: conceito, características físico-químicas e aplicação

O Zovirax é um medicamento farmacêutico para o tratamento do vírus herpes, possível de aplicar através de 3 formas farmacêuticas distintas, comprimidos, spray ou de creme (Grant, 1987). O seu modo de administração consiste na aplicação do medicamento com uma frequência de cinco vezes por dia em intervalos aproximados de 4 horas, omitindo a aplicação noturna, sendo que o tratamento se inicia o mais cedo possível após o início da infeção.



Figura 2.1 – Formas Farmacêuticas Zovirax: a) comprimido; b) spray e c) creme (extraído de (SHAIKH & TA, 2022; Westley et al., 2017)).

O Zovirax pertence ao grupo dos medicamentos antivirais, redirecionado para o tratamento de infeções na pele e nas zonas mucosas, provocadas pela família do vírus Herpes. Esta família é constituída pelo vírus Herpes Simplex 1 (HSV1), conhecido como herpes labial, pelo vírus Herpes Simplex 2 (HSV2), conhecido como herpes genital, pelo vírus Varicela Zoster (VVZ), pelo vírus Epstein-Barr (VEB), pelo Herpesvírus 6 (HHV-V6) e pelo Citomegalovírus (CMV). Sendo o Zovirax, administrado apenas em pacientes com herpes Simplex 1 e herpes Simplex 2. ((GlaxoSmithKline); Wagstaff et al., 1994).

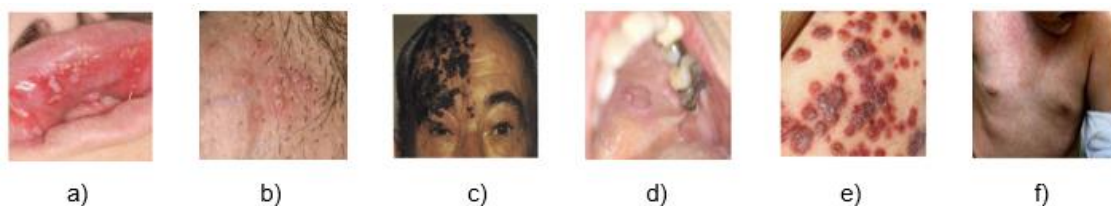


Figura 2.2 – Família do vírus Herpes: a)Herpes simplex 1; b)Herpes simplex 2; c)Varicela Zoster; d)Epstein-Barr; e)Herpesvírus 6 e f) Citomegalovírus (extraído de (SHAIKH & TA, 2022; Westley et al., 2017)).

O caso de estudo remete para a utilização do Zovirax em formato creme, tendo este, uma composição físico-química de 10 gramas, onde cada grama contém cerca de 0,5g de uma substância ativa denominada de aciclovir, sendo as restantes gramagens correspondentes a excipientes. Os excipientes, neste caso, são compostos por poloxamer 407, álcool cetosteárilico, laurilsulfato de sódio, vaselina, parafina líquida, propilenoglicol, água purificada, sendo estes utilizados para a construção e conservação da fórmula farmacêutica ((GlaxoSmithKline)).

O Aciclovir (ACV) foi o primeiro agente a ser licenciado para a prevenção e tratamento do herpes Simplex, atuando como agente antiviral com uma baixa toxicidade usado para tratamento curativo ou profilático de infeções e/ou doenças. A sua constituição em contacto com a pele diagnosticada com o vírus, cria um composto ativo aciclovir trifosfato inibindo a sua propagação sem afetar as células normais (Abdalla et al., 2020).

Este medicamento, devido à sua composição físico-química e farmacêutica (creme), tem um comportamento mecânico possível de ser correlacionar através dos modelos reológicos existentes na literatura (Brigden *et al.*, 1981).

2.2. Comportamento mecânico

O comportamento mecânico de um material é consequência direta das suas propriedades mecânicas, sendo estas determinadas com recurso a diversos ensaios mecânicos.

Estes ensaios permitem obter as curvas tensão-deformação do material sob a ação de diversos carregamentos.

2.2.1. Comportamento elástico linear

Para níveis de tensão inferiores, ou seja, abaixo do limite de elasticidade, alguns materiais apresentam um comportamento mecânico que se caracteriza pela linearidade da resposta, o que corresponde à reversibilidade total da deformação quando a carga é retirada (Findley.W.N, Lai.J.S, Onaran, K., 1976).

Na Figura 2.3 apresenta-se a resposta elástica linear de um material a uma solicitação de tensão que é crescente no tempo, mas inferior à tensão limite de elasticidade.

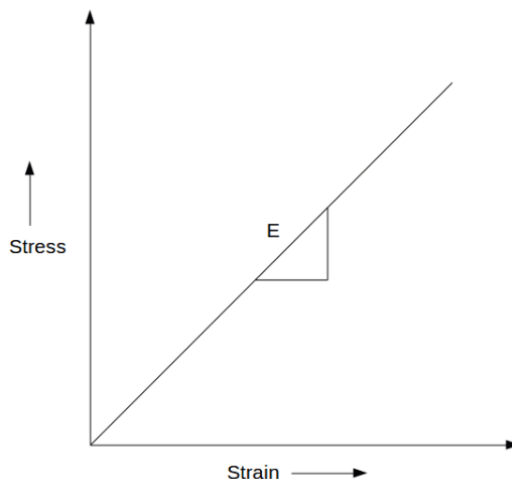


Figura 2.3 – Curva Tensão Deformação, material elástico linear (adaptado de (Wang et al., 2016)).

O declive da reta tensão-deformação representa o módulo de elasticidade do material, ou módulo de *Young*. A relação constitutiva será, portanto:

$$\sigma = E \times \varepsilon \quad (2.1)$$

2.2.2. Comportamento plástico

O comportamento plástico nos materiais, ocorre quando se ultrapassa o limite elástico. A resposta deixa de ser linear havendo lugar a deformações permanentes quando a tensão é retirada, tal como se mostra na Figura 2.4. (Findley.W.N, Lai.J.S, Onaran, K., 1976; Lubarda, 2019).

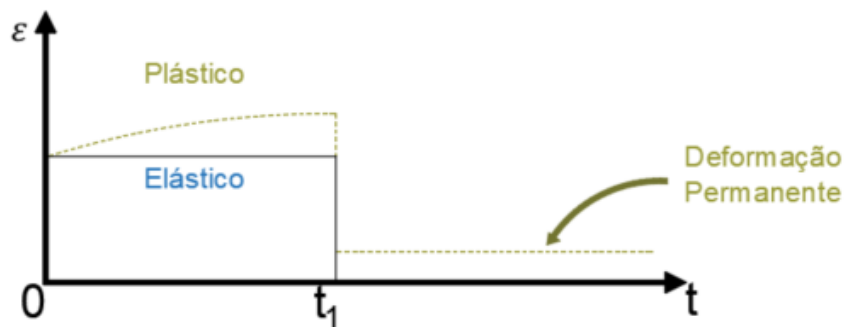


Figura 2.4 – Comportamento Plástico (adaptado de (Balart Gimeno, 2009a)).

2.2.3. Comportamento viscoelástico

Tal como o próprio nome indica, o comportamento viscoelástico corresponde a um comportamento intermédio entre um material linear elástico e um líquido viscoso.

Contrariamente ao que acontece para um material elástico, cuja deformação é independente da velocidade de aplicação da carga, nos materiais viscoelásticos, a lei constitutiva (relação tensão deformação), é dependente do tempo, sendo que, quanto maior a velocidade de aplicação da carga, mais elevado o declive da curva tensão - deformação, tal como se indica na Figura 2.5b).

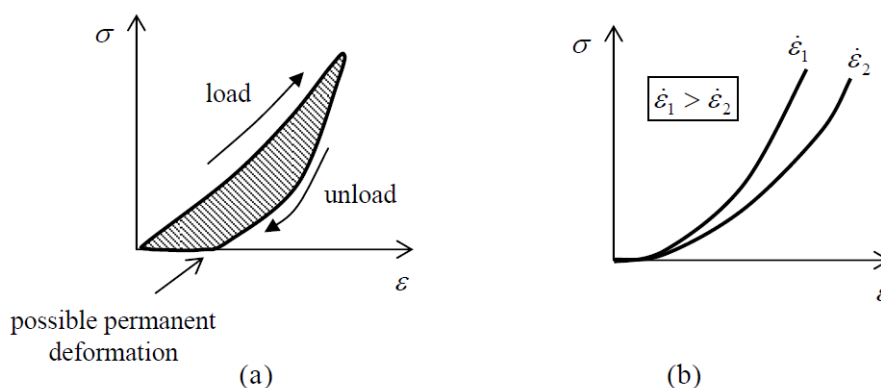


Figura 2.5 – a) Ciclo de Histerese; b) Velocidade de deformação vs declive (extraído de (Lubarda, 2019)).

O comportamento viscoelástico é também caracterizado por as curvas de carregamento e de descarregamento não serem coincidentes, tal como se indica na Figura 2.5a), formando um

ciclo de histerese.

Este fenómeno ocorre devido à existência de uma perda de energia durante o processo de carregamento e de descarregamento, que resulta de mecanismos de transferência de calor durante a deformação, formando o referido ciclo de histerese (Lubarda, 2019).

Segundo Kulik & Boiko (2018), todos os materiais exibem uma resposta viscoelástica, pelo que o comportamento elástico não se verifica em materiais reais. Contudo, este efeito viscoelástico pode em muitos casos ser desprezado.

2.2.4. O fenómeno da fluência e recuperação

A fluência, que na literatura em inglês é designada por *creep*, é um fenómeno que condiciona a aplicação de materiais viscoelásticos. Caracteriza-se pelo aumento de deformação do material sob a ação de uma carga constante no tempo (Balart Gimeno, 2009).

A resposta típica de um material viscoelástico à fluência é mostrada na Figura 2.6, podendo-se observar, durante a fase de aplicação da carga, 3 estágios distintos.

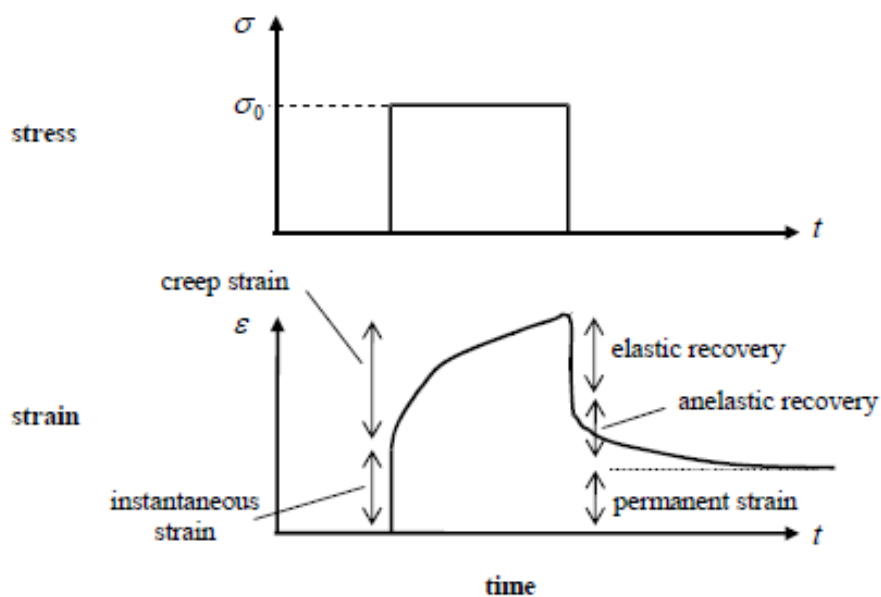


Figura 2.6 – Resposta da tensão ao teste de fluência (extraído de (Findley.W.N, Lai.J.S, Onaran, K., 1976)).

No primeiro estágio, ocorre uma deformação elástica instantânea, no segundo estágio verifica-se uma deformação a uma taxa de variação decrescente, e por fim ocorre um terceiro estágio, com uma taxa de variação de deformação constante, que só termina quando a carga é retirada. Depois de retirada a carga, verifica-se a recuperação do material. inicialmente de forma instantânea, seguida de uma outra fase com taxa de variação da deformação decrescente.

2.3. Modelos reológicos

Os modelos lineares viscoelásticos unidimensionais propostos para interpretar os fenômenos físicos, permitem representar o comportamento macroscópico dos materiais ao nível da deformação, porém não demonstram nenhuma resposta viscoelástica inerente às variações na estrutura molecular (Ferry, 1960; Gatzke, 2016).

2.3.1. Modelos mecânicos reológicos

O conceito de viscoelasticidade, como referido anteriormente, implica a existência de uma componente elástica e outra viscosa. Na literatura, existem diversos modelos constituídos por diferentes arranjos que combinam esses comportamentos, designados como modelos reológicos ou modelos mecânicos, com o objetivo de representarem materiais viscoelásticos (Gatzke, 2016). Segundo o autor, estes modelos apenas podem ser aplicados quando o material apresenta um comportamento viscoelástico e o intervalo de ensaio é efetuado na região viscoelástica do mesmo.

Como tal, os modelos reológicos são caracterizados pela presença de dois elementos mecânicos: mola (componente elástica - Figura 2.7) e amortecedor (componente viscosa - Figura 2.8), cuja combinação em diferentes arranjos com o seu encadeamento/ interligação criam os diversos modelos existentes e visam representar a dependência da deformação com o tempo, reproduzindo a elasticidade e a viscoelasticidade do material seja na fase em que é aplicado o carregamento, ou na remoção do mesmo (Betten, 2008; Gatzke, 2016). A força exercida pelo elemento elástico determina-se pelo produto da constante de rigidez pelo deslocamento relativo das suas extremidades. A força exercida pelo elemento viscoso é determinada pelo produto da constante de amortecimento pela velocidade relativa das suas extremidades.

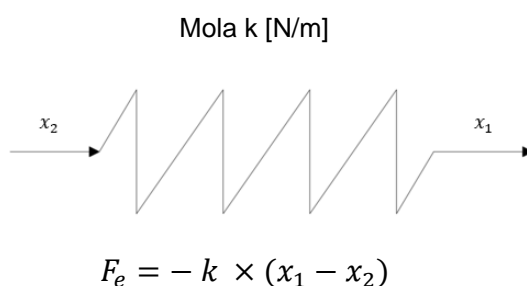


Figura 2.7 – Elemento elástico (mola)
(adaptado de (Findley.W.N, Lai.J.S,
Onaran, K., 1976)).

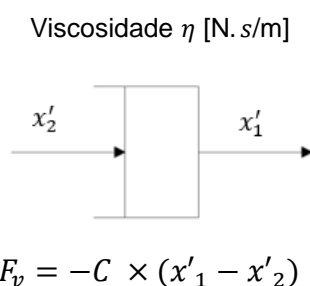


Figura 2.8 – Elemento viscoso (amortecedor)
(adaptado de (Findley.W.N, Lai.J.S, Onaran,
K., 1976)).

Apresentam-se nos pontos seguintes os modelos reológicos, que se reuniram na revisão bibliográfica, a sua constituição, bem como as equações que traduzem o comportamento do modelo em solicitações de fluência e de recuperação.

2.3.2. Modelo de Kelvin Voigt

O modelo de Kelvin Voigt é constituído por um elemento elástico e um elemento viscoso ligado em paralelo no caso unidimensional, conforme ilustrado na Figura 2.9.

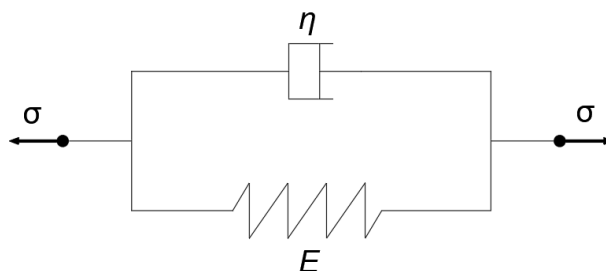


Figura 2.9 – Modelo de Kelvin Voigt, (adaptado de (Findley.W.N, Lai.J.S, Onaran, K., 1976; Lubarda, 2019; Rajagopal, June 1, 2000)).

As equações (2.2) e (2.3) representam a resposta numérica deste modelo (deformação em função do tempo) a solicitações de fluência com uma tensão (σ_0) e de recuperação, tal como indicado em Findley.W.N, Lai.J.S, Onaran, K., 1976:

$$\varepsilon(t) = \frac{\sigma_0}{E} \times \left[1 - e^{-\left(\frac{E}{\eta}\right) \times t} \right] \quad (2.2)$$

$$\varepsilon(t) = \frac{\sigma_0}{E} \times e^{-\left(\frac{E}{\eta}\right) \times t} \left[e^{\left(\frac{E}{\eta}\right) \times t} - 1 \right] \quad (2.3)$$

2.3.3. Modelo linear padrão de Kelvin Voigt

O modelo linear padrão de Kelvin Voigt (Figura 2.10) é representado pelo elemento elástico (mola) e por um elemento de Kelvin Voigt associado em paralelo. Este modelo é assim caracterizado pelos fenómenos de fluência e de recuperação.

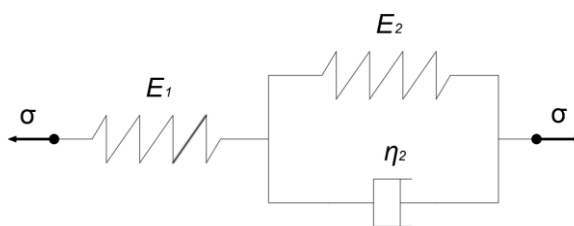


Figura 2.10 – Modelo linear padrão de Kelvin Voigt (adaptado de (Findley.W.N, Lai.J.S, Onaran, K., 1976; Mattei et al., 2020)).

As equações (2.4) e (2.5) representam a resposta numérica deste modelo (deformação em função do tempo) a solicitações de fluência com uma tensão (σ_0) e de recuperação, tal como indicado em Findley.W.N, Lai.J.S, Onaran, K., 1976.

$$\varepsilon(t) = \sigma_0 \left(\frac{1}{E_1} + \frac{1}{E_2} \left(1 - e^{-\left(\frac{E_2}{\eta_2}\right)t} \right) \right) \quad (2.4)$$

$$\varepsilon(t) = \frac{\sigma_0}{E_2} \cdot e^{-\left(\frac{E_2}{\eta_2}\right)t} \cdot \left(e^{-\left(\frac{E_2}{\eta_2}\right)t} - 1 \right) \quad (2.5)$$

2.3.4. Modelo de Maxwell

O modelo de Maxwell é constituído por um elemento elástico e um elemento viscosos ligado em série (no caso unidimensional), tal como é ilustrado na Figura 2.11.



Figura 2.11 – Modelo de Maxwell (adaptado de (Findley.W.N, Lai.J.S, Onaran, K., 1976; Lubarda, 2019; Rajagopal, June 1, 2000)).

As equações (2.6) e (2.7) representam a resposta numérica deste modelo (deformação em função do tempo) a solicitações de fluência com uma tensão (σ_0) e de recuperação, tal como indicado em Findley.W.N, Lai.J.S, Onaran, K., 1976; Lubarda, 2019.

$$\varepsilon(t) = \frac{\sigma_0}{\eta} \times t + \frac{\sigma_0}{E} \quad (2.6)$$

$$\varepsilon(t) = \frac{\sigma_0}{E} \quad (2.7)$$

2.3.5. Modelo generalizado de Kelvin Voigt

No modelo generalizado de Kelvin Voigt, verifica-se que as combinações podem ser efetuadas através da interligação de elementos básicos, em série conforme representado na Figura 2.12, ou em paralelo. Na combinação em série, o deslocamento depende da rigidez de cada mola e dos parâmetros viscoelásticos dos amortecedores (Findley.W.N, Lai.J.S, Onaran, K., 1976).

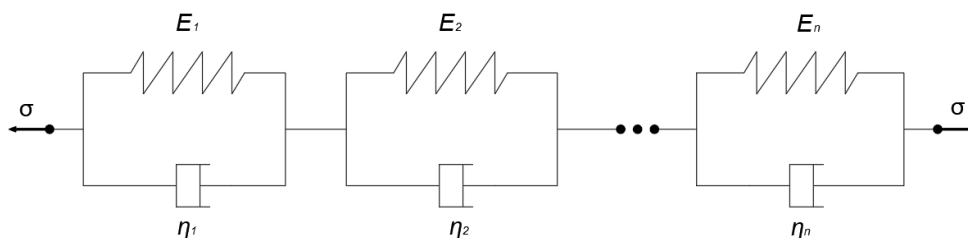


Figura 2.12 – Modelo generalizado de Kelvin Voigt em série, (adaptado de (Findley.W.N, Lai.J.S, Onaran, K., 1976; Mattei et al., 2020)).

As equações (2.8) e (2.9) representam a resposta numérica deste modelo (deformação em função do tempo) a solicitações de fluência com uma tensão (σ_0) e de recuperação, tal como indicado em Findley.W.N, Lai.J.S, Onaran, K., 1976.

$$\varepsilon(t) = \sigma(t) \sum_{n=1}^n \frac{1}{E_n} \left(1 - e^{-\frac{t}{t_r^1}} \right) \quad (2.8)$$

$$t_r^1 = \frac{\eta_n}{E_n}$$

$$\varepsilon(t) = \sum_{n=1}^n \frac{\sigma_0}{E_n} e^{-\left(\frac{E_n}{\eta_n}\right)t} \left(e^{\left(\frac{E_n}{\eta_n}\right)\tau} - 1 \right) \quad (2.9)$$

2.3.6. Modelo generalizado de Maxwell

Os modelos elementares de Maxwell e de Kelvin Voigt são adequados para análises qualitativas e conceptuais, mas, geralmente não são os mais indicados para descrever quantitativamente o comportamento real dos materiais, podendo ser generalizados por um número finito de combinações dos elementos básicos, considerando a finalidade da análise experimental. Estes processos permitem particularizar alguns fenômenos viscoelásticos que não conseguem ser representados com precisão pelos modelos tradicionais.

Na combinação dos elementos de Maxwell em paralelo, apresentado na Figura 2.13, a influência de cada elemento produz uma alteração no tempo de recuperação. Este modelo, caracteriza-se pelo elevado número de elementos onde o deslocamento depende da rigidez de cada mola e dos parâmetros viscoelásticos dos amortecedores.

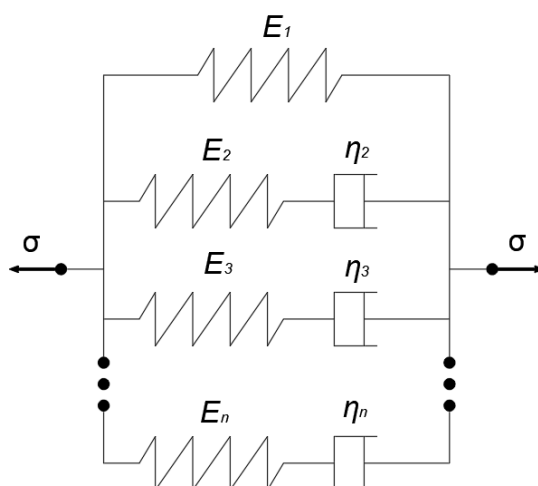


Figura 2.13 – Modelo generalizado de Maxwell em paralelo, (adaptado de (Findley.W.N, Lai.J.S, Onaran, K., 1976; Ferry, 1960; Gonçalves, Maio de 2014)).

A equação (2.10) representa a resposta numérica do modelo generalizado de Maxwell com elementos básicos em paralelo (deformação em função do tempo) a uma solicitação de fluência com uma tensão (σ_0), tal como indicado em Findley.W.N, Lai.J.S, Onaran, K., 1976.

$$\varepsilon(t) = \sigma_0 \left[\frac{1}{E_n + E_n} e^{-\frac{t}{t_r}} + \left(\frac{\eta_n}{E_n} + \frac{\eta_n}{E_n} - \frac{t_r}{\eta_n + \eta_n} \right) \left(1 - e^{-\frac{t}{t_r}} \right) + \frac{t}{\eta_n + \eta_n} \right] \quad (2.10)$$

$$t_r = \frac{\eta_n \eta_n}{\eta_n + \eta_n} \frac{E_n + E_n}{E_n E_n}$$

2.3.7. Modelo linear padrão de Maxwell

O modelo linear padrão de Maxwell, apresenta um elemento elástico associado em paralelo ao modelo de Maxwell, conforme representado Figura 2.14.

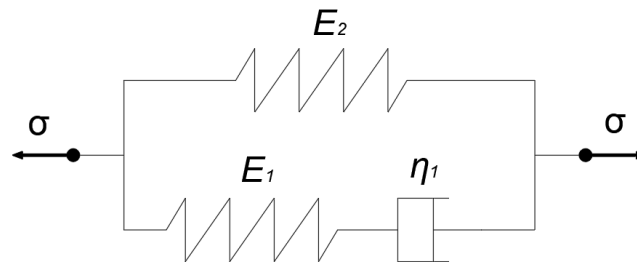


Figura 2.14 – Modelo linear padrão de Maxwell, (adaptado de (Findley.W.N, Lai.J.S, Onaran, K., 1976; Mattei et al., 2020)).

A equação (2.11) representa a resposta numérica deste modelo (deformação em função do tempo) a solicitações de fluência com uma tensão (σ_0), tal como indicado em Findley.W.N, Lai.J.S, Onaran, K., 1976.

$$\varepsilon(t) = \frac{\sigma_0}{E_2} \left(1 - \frac{E_1}{E_1 + E_2} \cdot e^{-\frac{t}{t_r^1}} \right) \quad (2.11)$$

$$t_r^1 = \eta_1 (E_1 + E_2) / E_1 E_2$$

2.3.8. Modelo de Oldroyd, Jeffreys ou AntiZener

Este modelo em particular, apresenta diferentes designações, tais como modelo de Oldroyd, Jeffreys e AntiZener (Mainardi & Spada, 2011). É caracterizado pela associação em série de um amortecedor e um elemento de Kelvin Voigt (Figura 2.15). Pela análise da citação mencionada na referência, o modelo será denominado por Oldroyd (Findley.W.N, Lai.J.S, Onaran, K., 1976; Navarro, 2017).

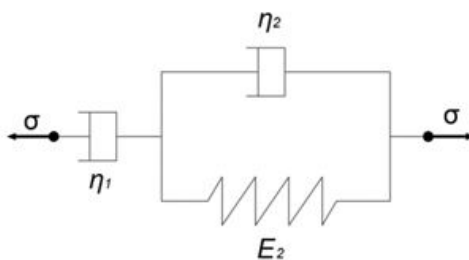


Figura 2.15 – Representação do Modelo de Oldroyd, (adaptado de (Findley.W.N, Lai.J.S, Onaran, K., 1976; Navarro, 2017)).

O modelo de Oldroyd, no fenómeno da fluência, é caracterizado pela seguinte equação (Findley.W.N, Lai.J.S, Onaran, K., 1976).

$$\varepsilon(t) = \frac{\sigma_0}{\eta_1} t + \frac{\sigma_0}{E_2} \left(1 - e^{-\left(\frac{E_2}{\eta_2}\right)t} \right) \quad (2.12)$$

Em suma, os diversos modelos reológicos apresentados caracterizam o comportamento de materiais viscoelásticos. Estes modelos são diferenciados através da associação de molas e amortecedores, de modo que possam modelar a componente elástica e viscosa destes materiais existindo infinitas possibilidades de associar estes elementos (Grant, 1987).

Capítulo 3

Metodologia e Procedimento Experimental

De forma a caracterizar o comportamento viscoelástico do Zovirax, foram usadas 3 amostras de diferentes lotes para a execução dos ensaios experimentais.

O tipo de ensaios experimentais efetuados e os parâmetros que os caracterizam tiveram em conta o tipo de amostra a ensaiar, os equipamentos disponíveis para os ensaios e os objetivos pretendidos para este trabalho.

Foram inicialmente efetuados ensaios dinâmicos para determinar os limites da região linear viscoelástica, tendo esses ensaios permitido selecionar a tensão a aplicar nas amostras para os ensaios de fluência e recuperação.

Neste capítulo, pretende-se descrever a metodologia usada, tendo como suporte o desenvolvimento analítico efetuado através dos diferentes modelos descritos anteriormente, com o intuito de aproximar as curvas experimentais e analíticas através da determinação das constantes elásticas e viscosas de cada modelo que melhor permitem essa aproximação.

Assim, será apresentado o procedimento adotado para a caracterização do melhor modelo reológico que representa o material Zovirax.

3.1. Desenvolvimento experimental

Através dos ensaios realizados, foi possível efetuar a análise reológica da formulação no reómetro *Kinexus Lab+* de tensão controlada (*Malvern Instruments*, Reino Unido) (Figura 3.1), com recurso ao software “*rSpace for Kinexus*”.

Esta análise refere-se a uma técnica experimental utilizada de forma a determinar as propriedades reológicas dos materiais, sendo definida como o estudo do escoamento e deformação da matéria que descreve a inter-relação entre força, deformação e tempo (Worldwide, 2016).

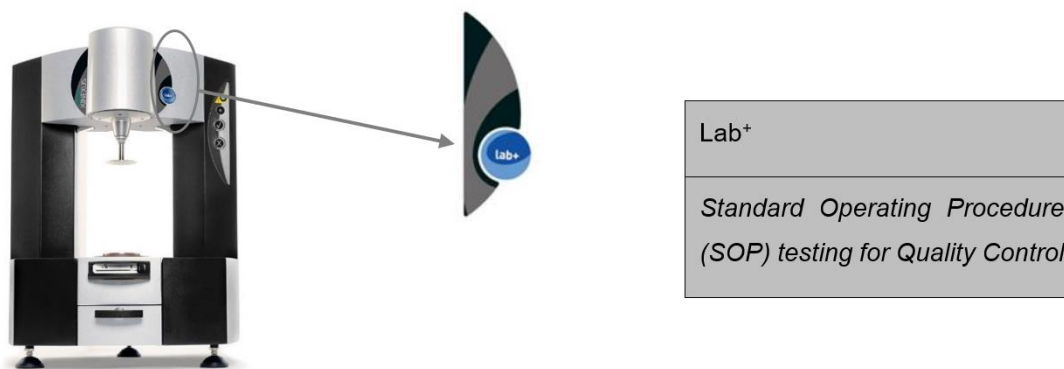


Figura 3.1 – *Kinexus Lab+ Rheometer* (Malvern, UK), (adaptado de (Worldwide, 2016)).

O sistema de medição utilizado recorreu a uma geometria paralela prato-prato (raio superior =10mm) com uma folga de 0,5mm, que segundo as especificações do fabricante, permite minimizar as oscilações na amostra e variar a folga existente entre a formulação e o sistema de medição (Worldwide, 2016).

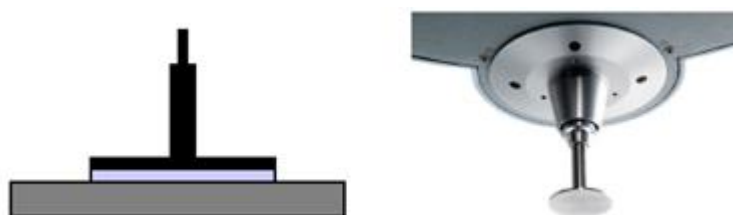


Figura 3.2 – Geometria Prato-Prato Ref: *CP2/20 LI303 SS*, (extraído de (Worldwide, 2016)).

Os métodos utilizados, são caracterizados pelo teste de determinação da LVER e pelos testes de fluência e recuperação.

3.1.1. LVER (Região linear viscoelástica)

Os materiais viscoelásticos lineares são caracterizados pela relação linear entre a tensão (σ) e a deformação (γ) sendo a constante de proporcionalidade a *shear compliance* ($J(t)$). Deste modo a presente análise é obtida com base na medição das características viscoelásticas previamente definidas (equação (3.1)).

$$J(t) = \frac{\gamma(t)}{\sigma(t)} \quad (3.1)$$

A aplicabilidade da resposta analítica dos modelos reológicos às solicitações de fluência e recuperação está limitada à região linear viscoelástica. Como tal, é fundamental determinar esses limites de modo que os ensaios sejam efetuados na gama de tensões e deformações em que a resposta dos modelos é válida.

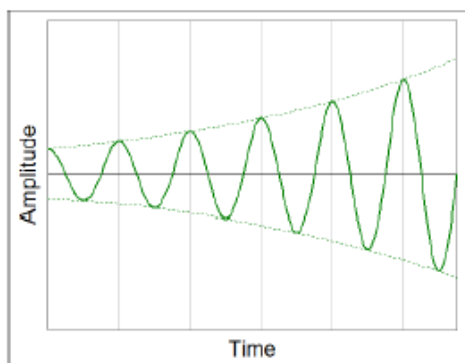


Figura 3.3 – Varrimento de amplitude, (extraído de (Worldwide, 2016)).

Para esta determinação são efetuados ensaios dinâmicos de amplitude de tensão ou deformação crescente (Figura 3.3) e monitorizada a resposta da amostra. Essa resposta é caracterizada por uma componente elástica e outra viscosa, quantificadas pelos módulos elásticos e viscosos. O limite da região linear viscoelástica é caracterizado por uma diminuição do módulo elástico (Figura 3.4), determinando-se dessa forma os limites da LVER (Worldwide, 2016).

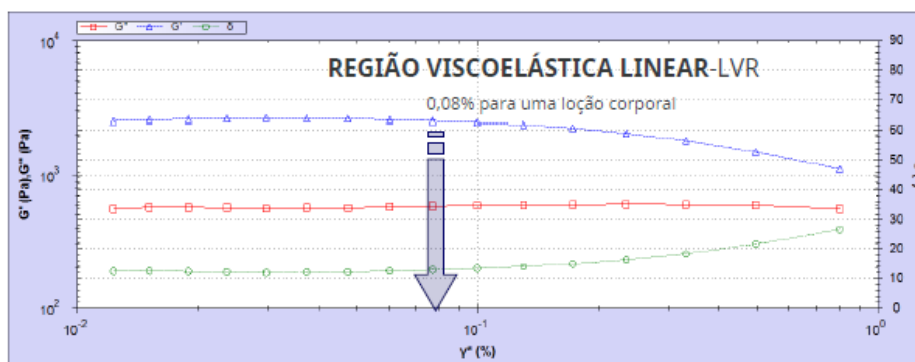


Figura 3.4 – Resultados típicos da *Amplitude Sweep* (Worldwide, 2016).

3.1.2. Teste de fluência e recuperação

Para caracterizar o material viscoelástico, nomeadamente no que respeita ao seu comportamento mecânico e a sua compatibilidade com os modelos reológicos descritos, foram efetuados testes de fluência e recuperação. A tensão aplicada no ensaio de fluência tem de estar situada nos limites da LVER, previamente determinada nos ensaios descritos na seção anterior. Após um determinado intervalo de tempo, essa tensão é retirada. Durante todo este processo é monitorizada a deformação do material em função do tempo decorrido.

Os parâmetros relevantes para os ensaios de fluência e recuperação são: a folga existente entre a amostra e o prato; a temperatura de ensaio; a tensão aplicada e a amostra por década. Este último parâmetro, é fundamental por forma que a máquina considere quantos dados de amostra observa num determinado intervalo de sequência. Como tal, se for aplicada uma tensão de 1 Pa, para uma amostra por década de 10, a máquina irá monitorizar os dados entre 0.1 e 1 Pa e retira 10 amostras, de seguida monitoriza de 1 a 10 Pa e retira mais 10 amostras.

A abordagem no ensaio da fluência e recuperação consistiu em monitorizar a deformação em função do tempo, ou seja, é delineada a fluência e a recuperação da amostra em função do tempo que introduzirmos na máquina, sendo que o equipamento define o tempo até que o material não se deforme mais.

3.1.3. Procedimento experimental

O procedimento experimental, iniciou-se quando a Faculdade de Farmácia da Universidade de Lisboa adquiriu três amostras de Zovirax para a realização dos ensaios. De seguida foi instalada e configurada a máquina através dos seguintes procedimentos. Começou-se por ligar a linha de ar comprimido e verificação da pressão ajustada com precisão em 3 bar (300 KPa, 44 PSI) na unidade reguladora e remoção da proteção de ar (Figura 3.5), de seguida procedeu-se à ligação do computador e verificou-se se o réometro está nivelado na superfície da bancada e colocação da geometria prato-prato, posteriormente ligou-se o réometro no interruptor de alimentação e em simultâneo, abrir o ícone da área de trabalho do *rSpace for Kinexus* para iniciar o software.



Figura 3.5 – Linha ar comprimido.

Nesta fase do processo, a inicialização da máquina está configurada, sendo que se procedeu ao início dos ensaios experimentais descritos nas subseções 3.1.1 e 3.1.2.

Antes de qualquer tipo de sequência no reómetro, é necessário carregar a amostra no reómetro seguindo os seguintes passos: colocar a amostra de 5g de Zovirax na geometria inferior e definir a temperatura de ensaio a 25°C, seguindo da remoção do excesso de amostra existente com o auxílio da espátula plástica para o reómetro, verificando se a mesma cobre toda a geometria inferior. De seguida colocou-se a tampa da amostra, em redor da geometria prato-prato e efetuar o ensaio, em que por fim, salvar os resultados obtidos no ensaio e limpar a amostra da geometria superior e inferior do prato.



Figura 3.6 – Remoção do excesso de amostra existente.

As três sequências efetuadas no reómetro, para as três amostras de Zovirax tiveram por base um limite de tensão e deformação inferiores aos limites LVER, sendo estes dados fornecidos, com essa garantia, por parte da FFUL.

Estes ensaios, foram caracterizados pelo procedimento descrito anteriormente, selecionando o ensaio fluência e recuperação, a 25°C. O tempo a partir do qual foi retirada a tensão, iniciando-se a fase de recuperação, foi determinado automaticamente pelo software da máquina de ensaios com base na estabilização da deformação da amostra (Anexo I).

3.2. Desenvolvimento analítico

A metodologia utilizada no desenvolvimento analítico recorreu a uma folha de cálculo onde foram implementadas as equações apresentadas na secção 2.4, com o objetivo de elaborar a curva de fluência e de recuperação correspondente a cada modelo reológico, curvas essas que dependem das constantes elásticas e viscosas próprias de cada elemento (mola(s) e amortecedor(es)).

A folha de cálculo pretendeu aproximar as curvas analíticas das curvas experimentais, manipulando os valores das constantes. Ou seja, quanto menor for a área existente entre as duas curvas, melhor o modelo se adapta ao material em estudo. Esta “adaptação” das curvas analíticas à curva experimental é feita fazendo variar as constantes elásticas e viscosas dos elementos que constituem o modelo.

Exemplo do procedimento de construção da folha de cálculo, para a primeira amostra, com base no modelo de Kelvin Voigt (subsecção 2.4.3):

1. Foram identificadas as equações que representam a resposta analítica do modelo em deformação a uma solicitação de tensão constante (fase de fluência), seguida da mesma resposta quando é retirada essa mesma tensão (fase de recuperação);
2. Procedeu-se à construção de uma folha de cálculo, através da adjudicação das células referentes ao modelo em estudo;

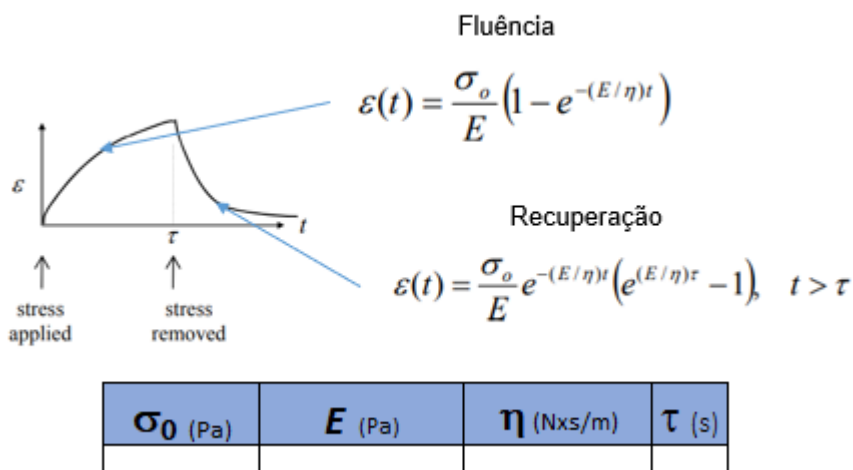


Figura 3.7 – Células adjudicas do modelo de Kelvin Voigt.

3. Preencheram-se os parâmetros da tensão σ_0 com 5 Pa, e τ (tempo a partir do qual é retirada a tensão) com 3600s (Figura 3.7);
4. Atribuíram-se a novas células o tempo(s), a resposta analítica (γ), a resposta experimental e a diferença absoluta entre a resposta experimental e a resposta analítica, tendo-se calculado numa outra célula o somatório para todos os instantes da diferença entre as duas respostas;
5. Criaram-se os gráficos da deformação em função do tempo, para as respostas analítica e experimental;
6. Preencheu-se a coluna do tempo, com o tempo de ensaio;
7. Atribuíram-se os valores à coluna da resposta experimental, utilizando a equação (3.1) uma vez que, os valores retirados da máquina são referentes à *shear compliance* ($J(t)$);
8. Complementou-se a coluna da resposta analítica utilizando as fórmulas apresentadas nas equações (2.2) ou (2.3) diferenciando a sua utilização, conforme o instante de tempo em que é retirada a tensão;

t[s]	Resposta analítica	Resposta Experimental	Diferença absoluta
0,000195	0,0000000056	0,000000	0,000000
(...)			
3600,000000	0,07188579310172	0,067350	0,0045358
(...)			
7274,000000	0,03280463629856	0,043885	0,0110804

Figura 3.8 – Representação das colunas referentes ao desenvolvimento analítico.

- Por fim, utilizou-se o módulo de *solver*, no método de resolução GRG não Linear, para calcular as constantes, que minimizam a área entre as curvas experimental e analítica.

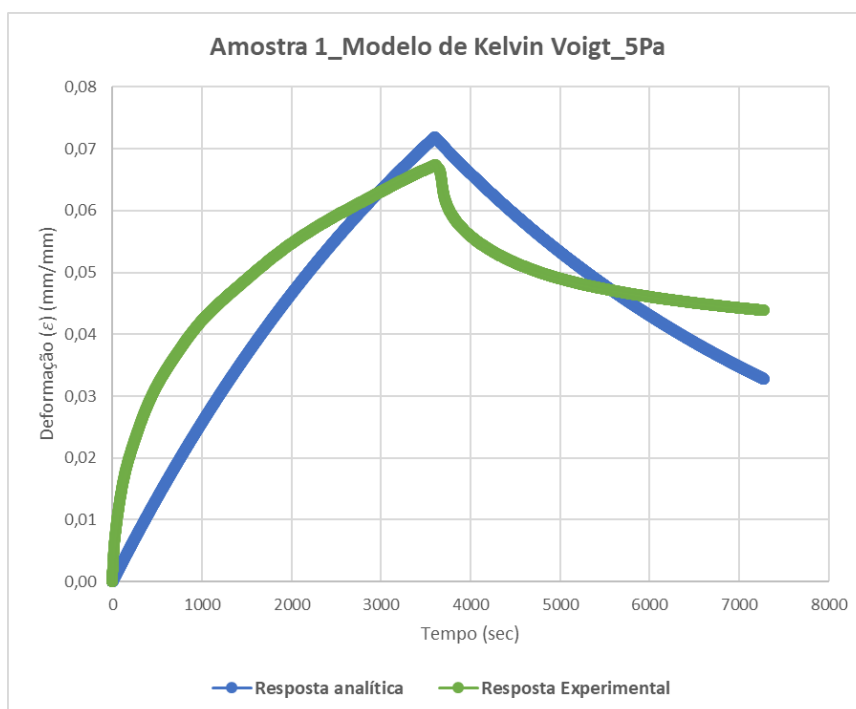


Figura 3.9 – Representação gráfica do modelo de Kelvin Voigt, Amostra 1, Teste Fluência e Recuperação.

Este procedimento foi repetido para os vários modelos reológicos com vista a selecionar qual o que melhor descreve o comportamento do material à fluência e recuperação.

Capítulo 4

Análise de Resultados e Discussão

Neste capítulo são apresentados e discutidos os resultados obtidos. Através da aplicação da metodologia apresentada anteriormente foi possível determinar qual o modelo reológico que melhor se adapta às curvas experimentais de fluência e recuperação. Os vários modelos foram aplicados simultaneamente às fases de fluência e recuperação das curvas experimentais, bem como apenas a uma das fases com o objetivo de verificar os ganhos obtidos pela aplicação de modelos mistos, em que se selecionam modelos distintos para as fases de fluência e recuperação.

4.1. Resultados experimentais

A metodologia utilizada para a obtenção do gráfico ilustrado na Figura 4.1, teve como base o procedimento descrito na seção anterior.

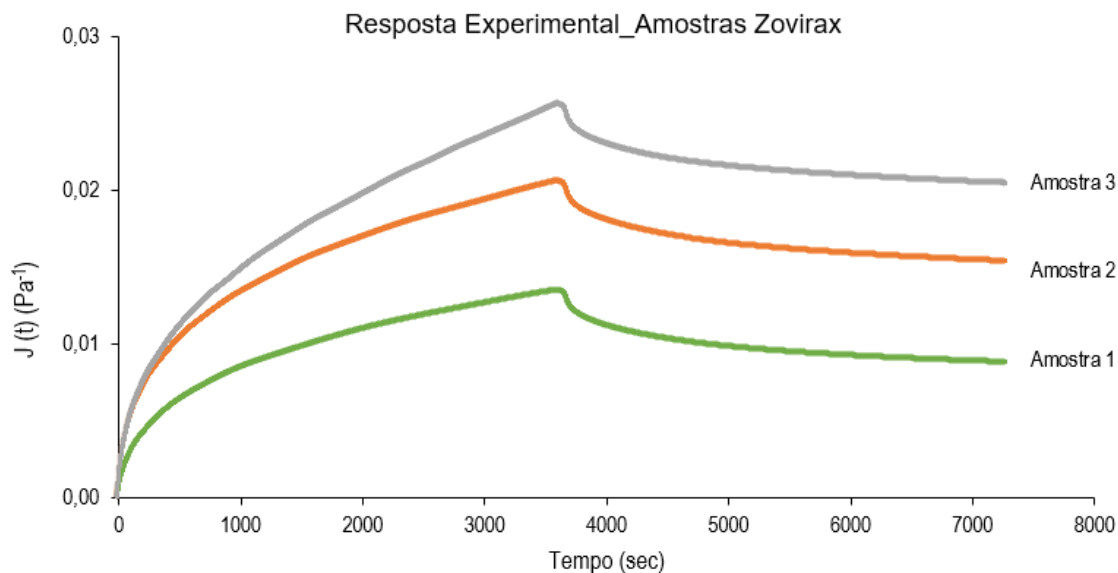


Figura 4.1 – Resposta Experimental das amostras de Zovirax.

As curvas experimentais obtidas mostram um comportamento semelhante para as diferentes amostras, tendo a amostra 1 apresentado a menor rigidez e amostra 3 a rigidez mais elevada.

Isto deve-se ao facto de existir variabilidade analítica, que por vezes acontece sob as mesmas condições de trabalho dentro de um curto intervalo de tempo, que, por sua vez é influenciado por efeitos aleatórios dentro do laboratório, nomeadamente controlo de humidade e temperatura exteriores ao ensaio.

4.2. Resultados analíticos

Os resultados analíticos são determinados em função do procedimento descrito na seção 3.2, com o objetivo de determinar o melhor modelo reológico que se melhor se adapta às curvas de fluência e de recuperação.

Foi inicialmente considerado um único modelo para as duas curvas, sendo depois considerados modelos distintos para a fluência e para a recuperação, permitindo dessa forma a constituição de modelos mistos para a modelação numérica do comportamento do material.

4.2.1 Aplicação de um único modelo às curvas de fluência e recuperação

A metodologia previamente descrita foi aplicada a cada uma das 3 amostras de Zovirax utilizando 4 modelos reológicos distintos: modelo de Kelvin Voigt, modelo linear padrão de Kelvin Voigt, modelo de Maxwell e o modelo generalizado de Kelvin Voigt.

Na Figura 4.2 apresentam-se as curvas de cada modelo que melhor se adaptam às curvas analíticas, estando representado a azul a resposta analítica e a verde a experimental.

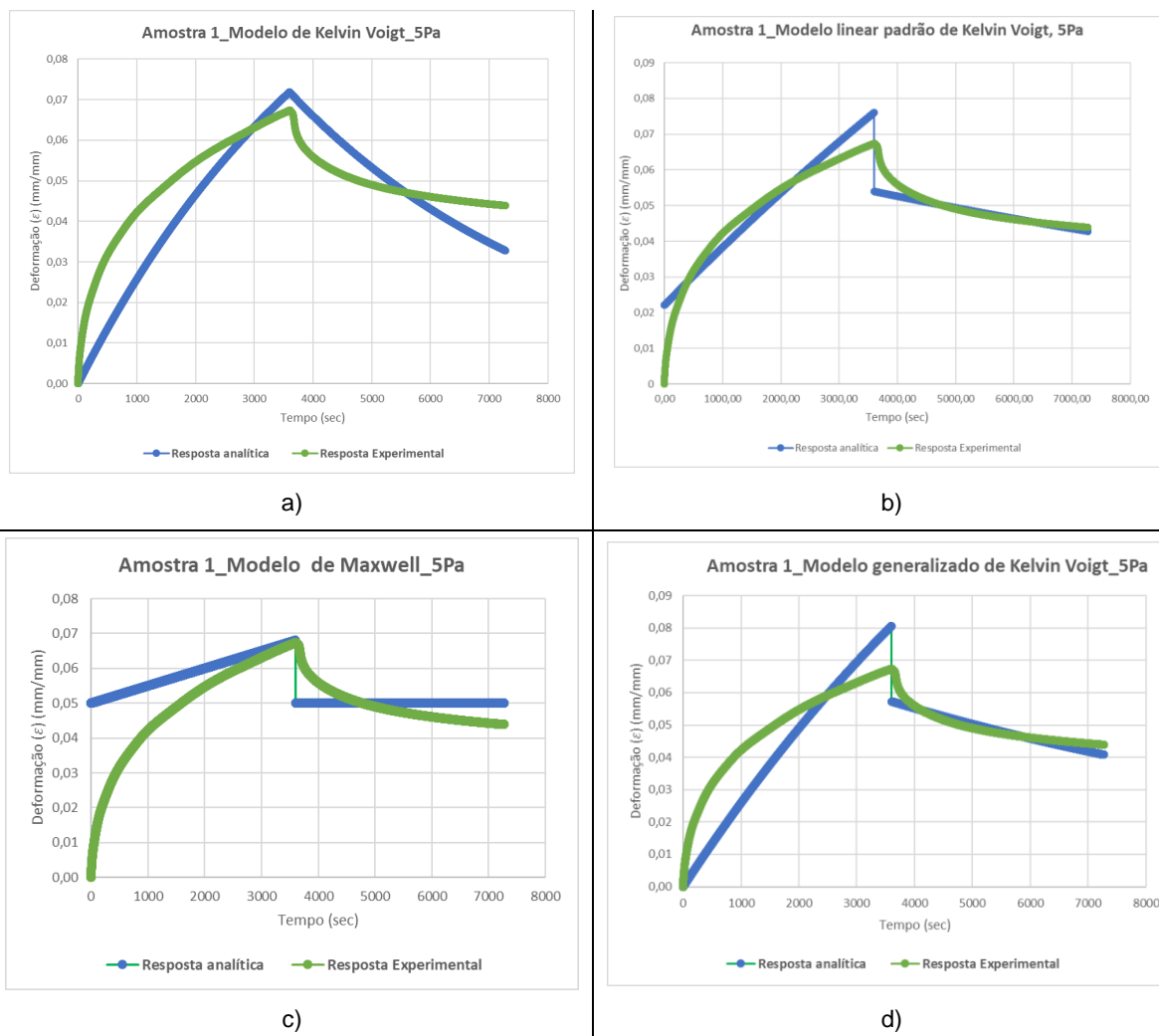


Figura 4.2 – Representação da curva experimental e analítica da amostra 1: a) Modelo de Kelvin Voigt; b) Modelo linear padrão de Kelvin Voigt; c) Modelo de Maxwell e d) Modelo generalizado de Kelvin Voigt.

A tabela seguinte resume os resultados obtidos através da metodologia descrita anteriormente na secção 3.2, em que a tensão aplicada (σ_0) foi de 5 Pa e o instante de tempo (τ) em que foi retirado a tensão foi de 3600 segundos.

Tabela 4.1 – Resumo dos dados do teste de fluência e recuperação da amostra 1.

	a) Modelo de Kelvin Voigt		b) Modelo linear padrão de Kelvin Voigt			c) Modelo de Maxwell		d) Modelo generalizado de Kelvin Voigt			
	E (Pa)	η (N.s/m)	E1 (N/m ²)	E2 (N/m ²)	η2 (N.s/m)	E (Pa)	η (N.s/m)	E1 (N/m ²)	η1 (N.s/m)	E2 (N/m ²)	η2 (N.s/m)
	37,31	174722	226,49	18,83	298492	100,00	1000000	45,22	822078	42,90	373618
Somatório (adimensional)	55,79		19,2			54,76		41,67			

A escolha do modelo que melhor representa a primeira amostra no teste de fluência e recuperação, com base na tabela anterior, é o modelo linear padrão de Kelvin Voigt, uma vez que apresenta a menor área entre a curva experimental e a analítica.

Consideremos agora a segunda amostra, onde a cor laranja representa a resposta experimental e a cor azul a resposta analítica, representadas na Figura 4.3.

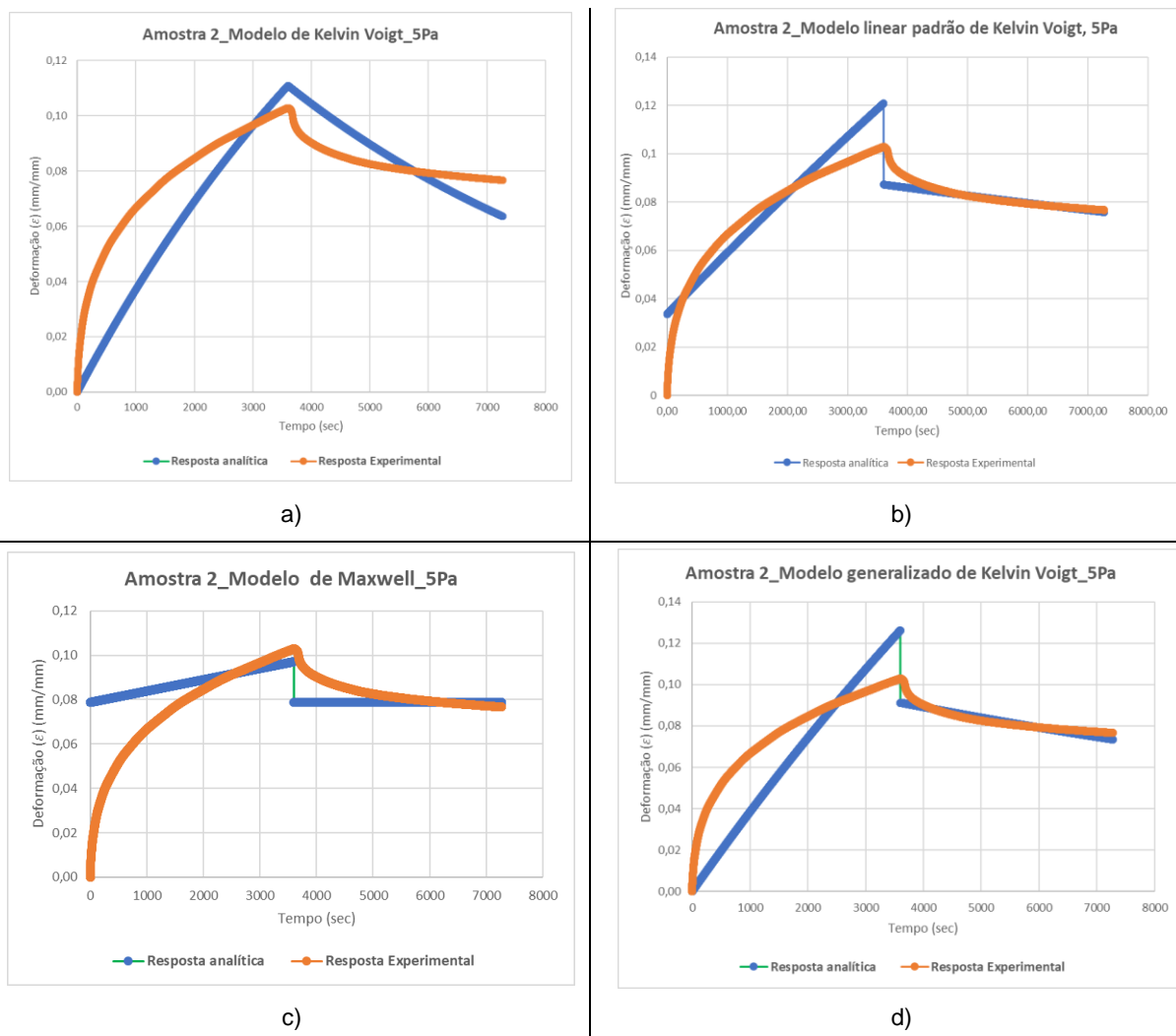


Figura 4.3 – Representação da curva experimental e analítica da amostra 2: a) Modelo de Kelvin Voigt; b) Modelo linear padrão de Kelvin Voigt; c) Modelo de Maxwell e d) Modelo generalizado de Kelvin Voigt.

Com base no mesmo procedimento utilizado para a primeira amostra, a tabela seguinte resume os dados apresentados na realização do modelo *solver* às curvas, em que a tensão aplicada (σ_0) foi de 5 Pa e o instante de tempo (τ) em que foi retirado a tensão foi de 3600 segundos.

Tabela 4.2 – Resumo dos dados do teste de fluência e recuperação da amostra 2.

	a) Modelo de Kelvin Voigt		b) Modelo linear padrão de Kelvin Voigt			c) Modelo de Maxwell		d) Modelo generalizado de Kelvin Voigt			
	E (Pa)	η (N.s/m)	E_1 (N/m ²)	E_2 (N/m ²)	η_2 (N.s/m)	E (Pa)	η (N.s/m)	E_1 (N/m ²)	η_1 (N.s/m)	E_2 (N/m ²)	η_2 (N.s/m)
	18,97	125007	148,63	7,36	192820	63,49	983387	19,28	524729	18,43	256337
Somatório (adimensional)	91,54		32,68			69,85		69,89			

O modelo linear padrão de Kelvin Voigt é o modelo que melhor representa a segunda amostra, uma vez que apresenta a menor área entre a curva experimental e a analítica.

Para a terceira amostra, a cor cinzenta representa a resposta experimental e a cor azul a resposta analítica, nas curvas apresentadas na Figura 4.4:

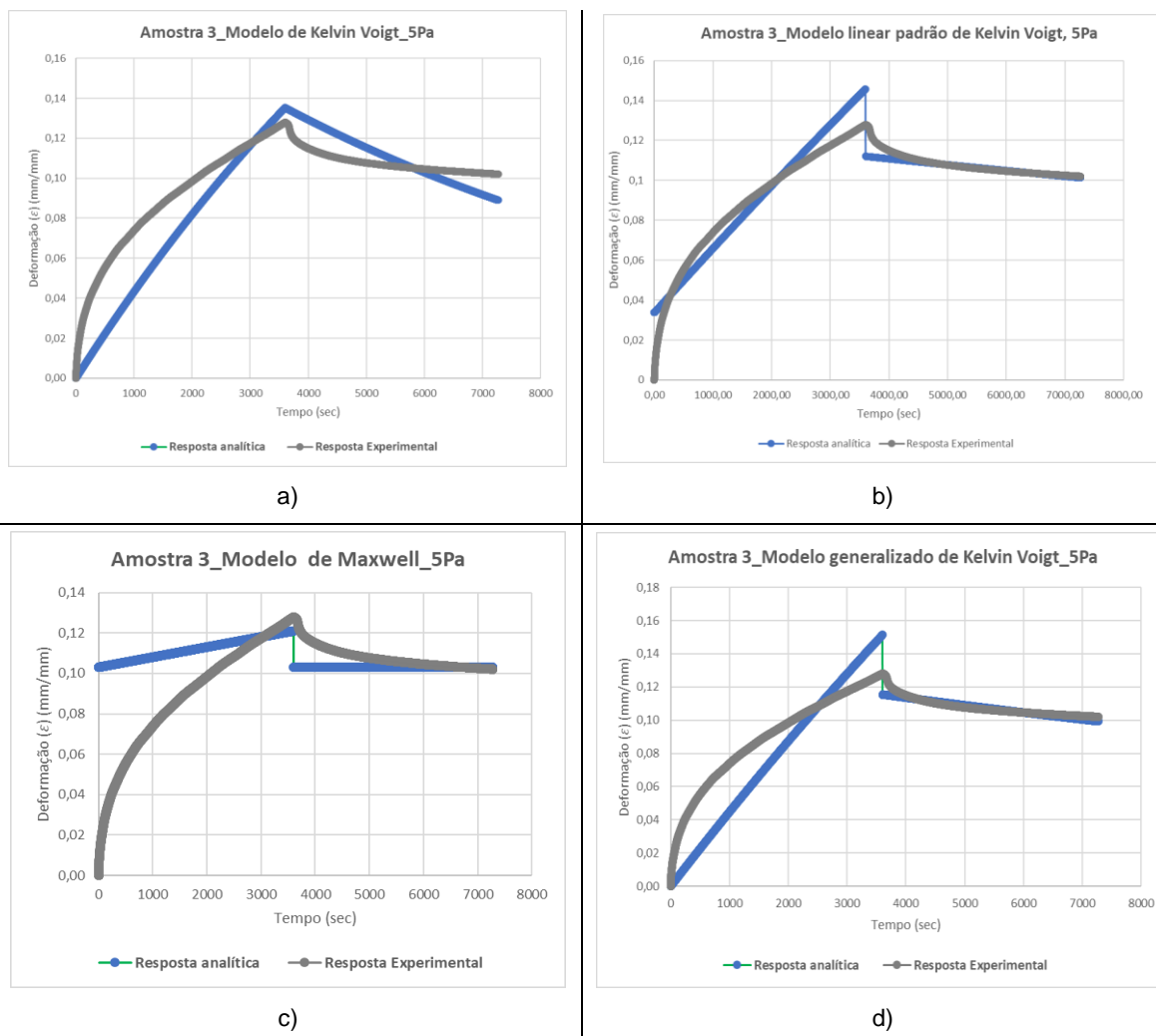


Figura 4.4 – Representação da curva experimental e analítica da amostra 3: a) Modelo de Kelvin Voigt; b) Modelo linear padrão de Kelvin Voigt; c) Modelo de Maxwell e d) Modelo generalizado de Kelvin Voigt.

A tabela seguinte resume os dados apresentados na realização do modelo *solver* às curvas, nas mesmas condições referidas para as amostras 1 e 2.

Tabela 4.3 – Resumo dos dados do teste de fluência e recuperação da amostra 3.

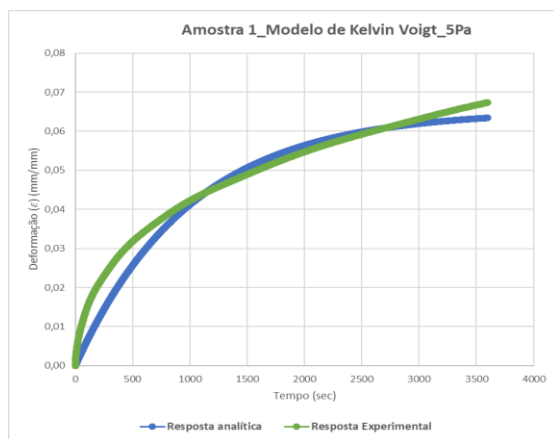
	a) Modelo de Kelvin Voigt		b) Modelo linear padrão de Kelvin Voigt			c) Modelo de Maxwell		d) Modelo generalizado de Kelvin Voigt			
	E (Pa)	η (N.s/m)	E_1 (N/m ²)	E_2 (N/m ²)	η_2 (N.s/m)	E (Pa)	η (N.s/m)	E_1 (N/m ²)	η_1 (N.s/m)	E_2 (N/m ²)	η_2 (N.s/m)
Somatório (adimensional)	12,45	109139	148,26	4,20	153024	48,53	1000000	10,93	423624	10,85	218544
	93,99		33,11			112,05		71,2			

Tal como para as amostras anteriores, também no caso da amostra 3 o modelo que melhor descreve o comportamento do material é o modelo linear padrão de Kelvin Voigt. Assim, podemos concluir que apesar dos desfasamentos existentes tendo em conta a repetibilidade dos ensaios laboratoriais, o modelo que melhor descreve o comportamento do material, em todas as amostras, é o modelo linear padrão de Kelvin Voigt.

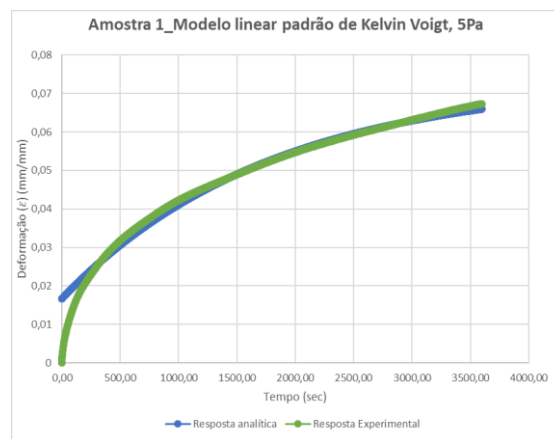
4.2.2 Aplicação dos modelos apenas à curva de fluência

De seguida foi repetida a metodologia apenas para a curva de fluência, A análise foi feita individualmente para cada uma das 3 amostras usando os seguintes modelos: modelo de Kelvin Voigt, modelo linear padrão de Kelvin Voigt, modelo de Maxwell, modelo generalizado de Kelvin Voigt (série), modelo generalizado de Maxwell, modelo linear padrão de Maxwell e modelo de Oldroyd.

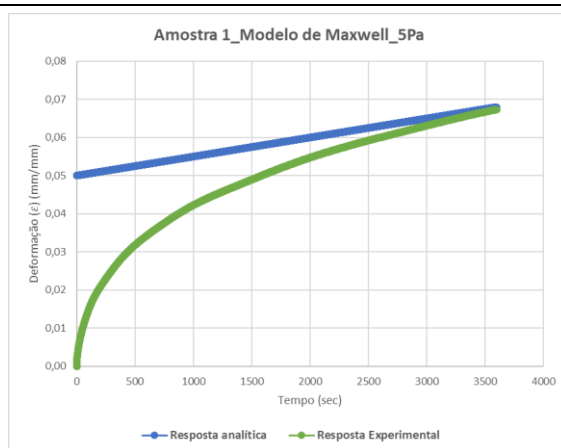
Começando pela análise da primeira amostra, a cor verde representa a resposta experimental e a cor azul a resposta analítica, nas curvas apresentadas na Figura 4.5.



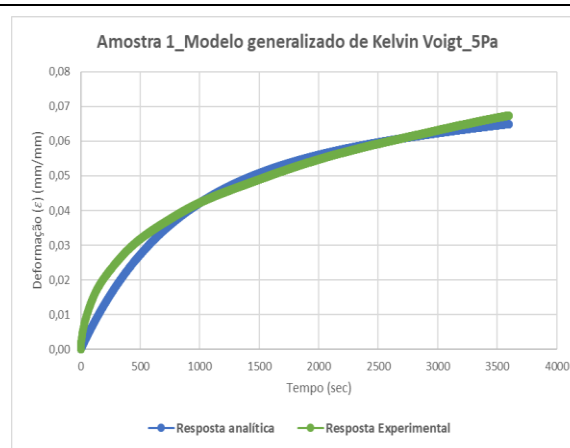
a)



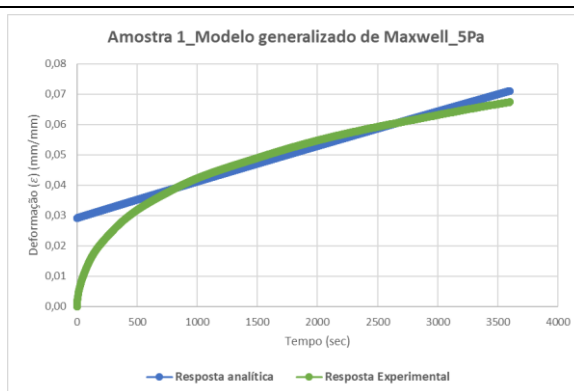
b)



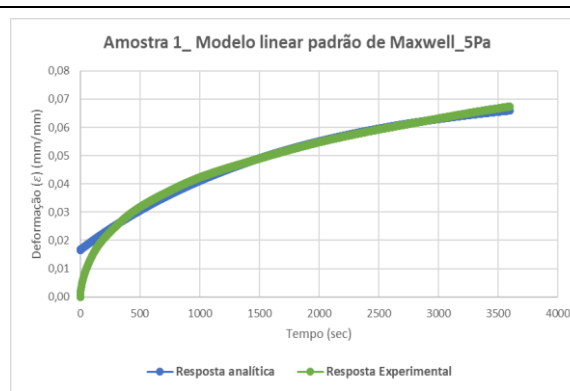
c)



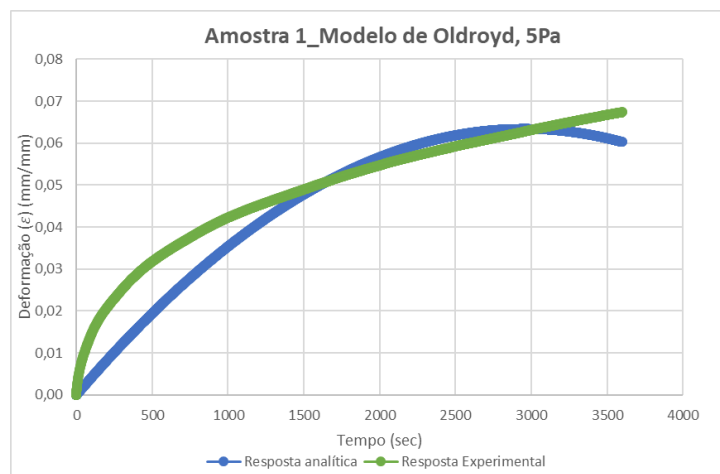
d)



e)



f)



g)

Figura 4.5 – Representação das curvas do teste de fluência da amostra 1: a) Modelo de Kelvin Voigt; b) Modelo linear padrão de Kelvin Voigt; c) Modelo de Maxwell; d) Modelo generalizado de Kelvin Voigt; e) Modelo generalizado de Maxwell; f) Modelo linear padrão de Maxwell e g) Modelo de Oldroyd.

A tabela seguinte resume os resultados, em que a tensão aplicada (σ_0) foi de 5 Pa e o instante de tempo (τ) em que foi retirado a tensão foi de 3600 segundos, referentes ao teste de fluência da amostra 1.

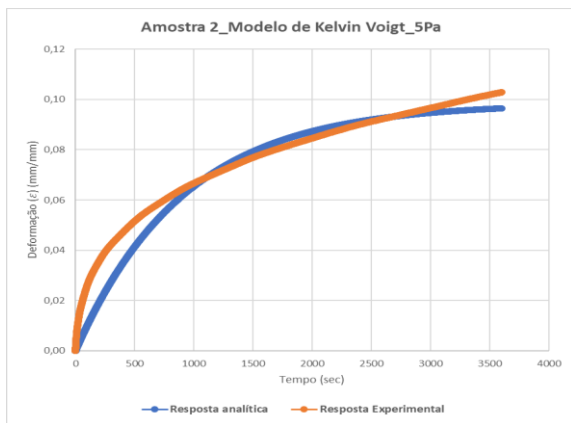
Tabela 4.4 – Resumo dos dados do teste de fluência da amostra 1.

	a) Modelo de Kelvin Voigt		b) Modelo linear padrão de Kelvin Voigt			c) Modelo de Maxwell		d) Modelo generalizado de Kelvin Voigt			
	E (Pa)	η (N.s/m)	E_1 (N/m ²)	E_2 (N/m ²)	η_2 (N.s/m)	E (Pa)	η (N.s/m)	E_1 (N/m ²)	η_1 (N.s/m)	E_2 (N/m ²)	η_2 (N.s/m)
	76,71	76675	299,90	88,07	156701	100,00	1000000	7,37	822078	100	72677
Somatório (adimensional)	9,2		19,2			39,46		7,09			

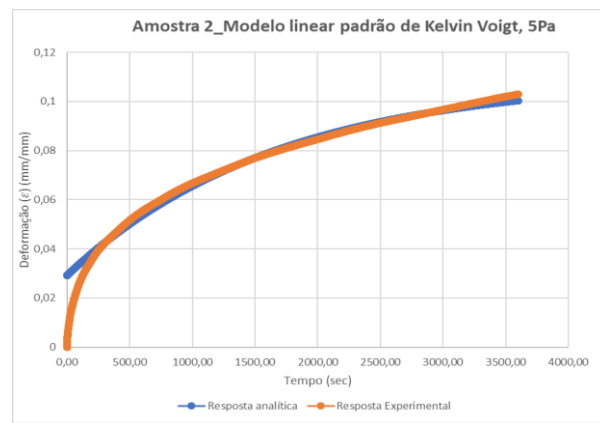
	e) Modelo generalizado de Maxwell				f) Modelo linear padrão de Maxwell			g) Modelo de Oldroyd		
	E_1 (N/m ²)	η_1 (N.s/m)	E_2 (N/m ²)	η_2 (N.s/m)	E_1 (N/m ²)	E_2 (N/m ²)	η_2 (N.s/m)	E_2 (N/m ²)	η_1 (N.s/m)	η_2 (N.s/m)
	15,61	193738	155,95	345637	68,08	321,82	93621	0,36	10511	11536
Somatório (adimensional)	12,19				4,39			17		

Os modelos que melhor representam a primeira amostra no teste de fluência, com base na tabela anterior, é o modelo linear padrão de Maxwell, uma vez que apresentam a menor área entre a curva experimental e a curva analítica. O valor do somatório para ambos o modelo é igual, apesar de se verificar uma discrepância significativa nos valores dos elementos elástico e viscoso.

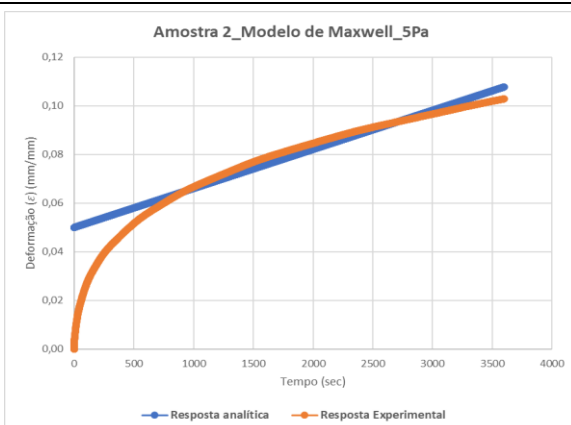
Relativamente à segunda amostra, a cor laranja representa a resposta experimental e a cor azul a resposta analítica, nas curvas que são apresentadas na Figura 4.6.



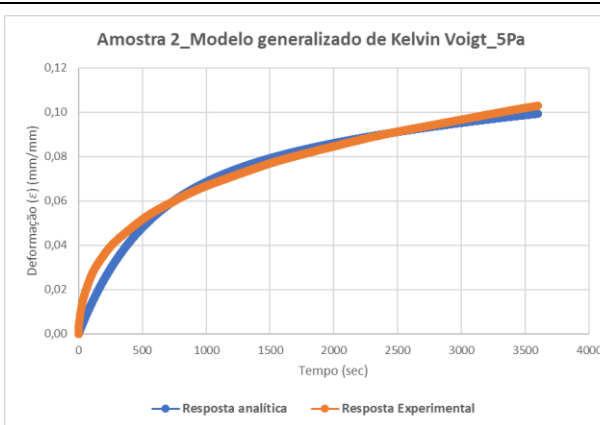
a)



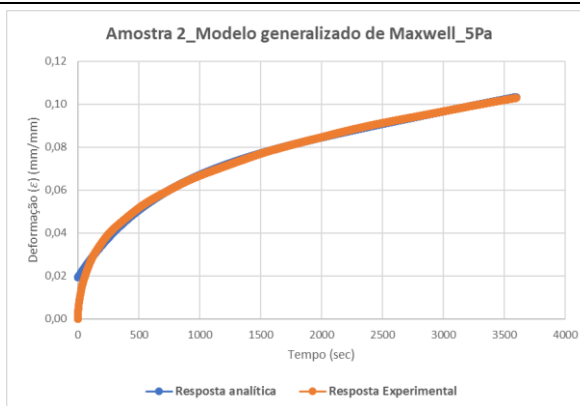
b)



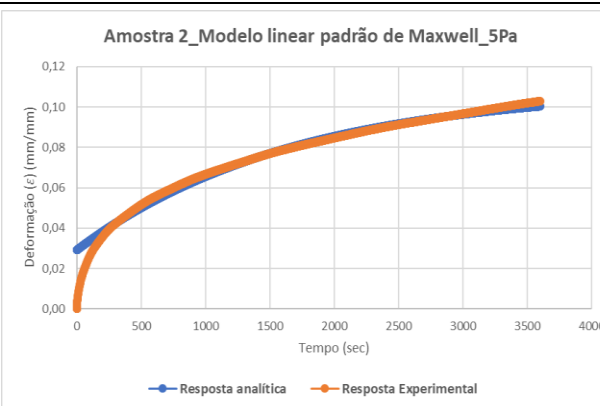
c)



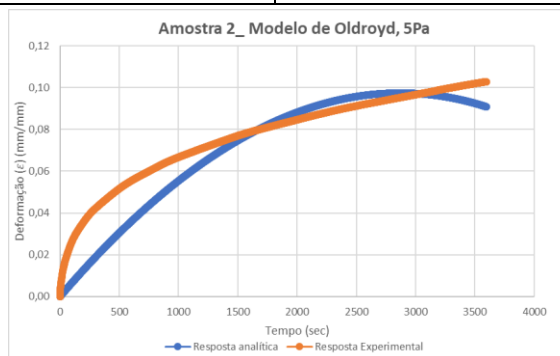
d)



e)



f)



g)

Figura 4.6 – Representação das curvas do teste de fluência da amostra 2: a) Modelo de Kelvin Voigt; b) Modelo linear padrão Kelvin Voigt; c) Modelo de Maxwell; d) Modelo generalizado de Kelvin Voigt; e) Modelo generalizado de Maxwell; f) Modelo linear padrão de Maxwell e g) Modelo de Oldroyd.

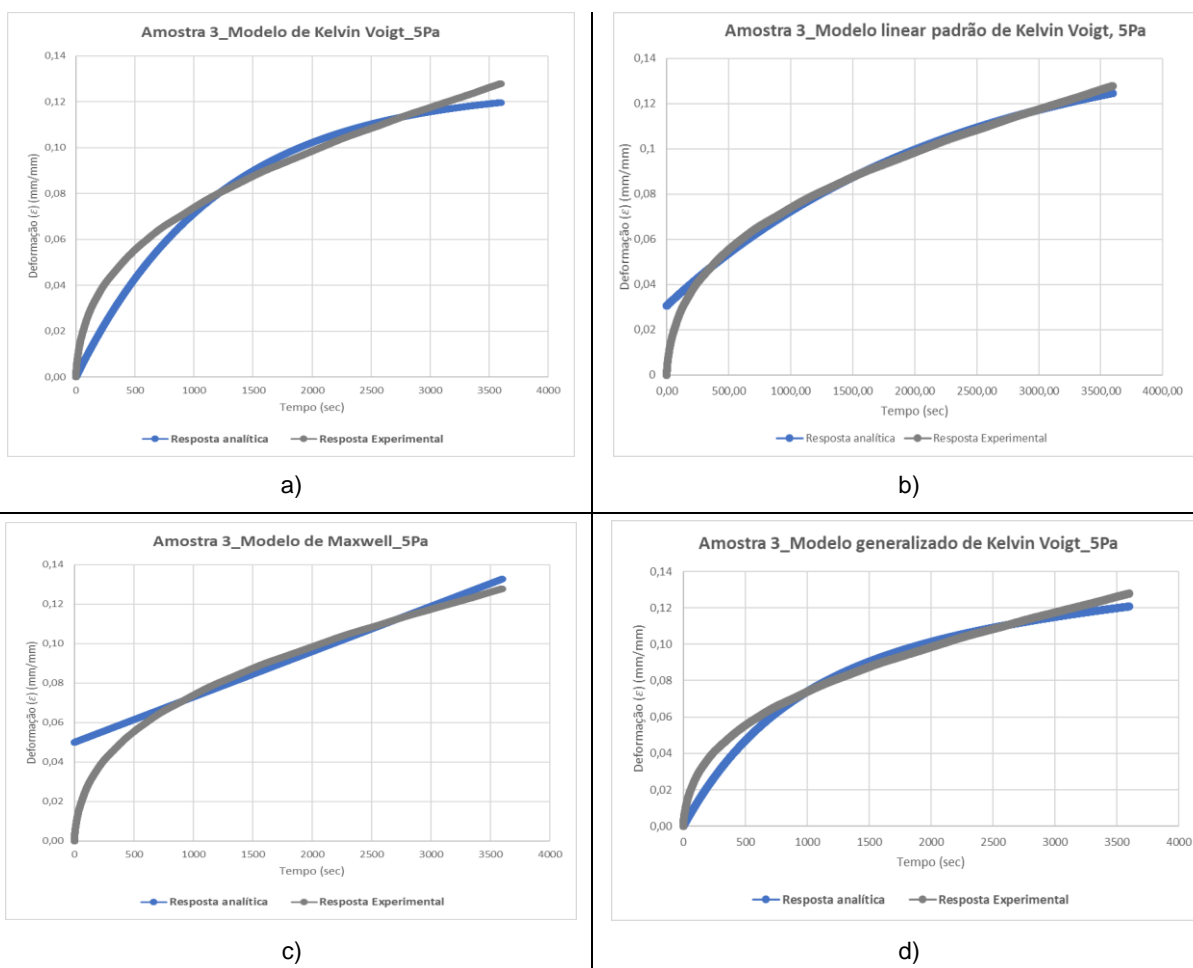
Utilizado a mesma abordagem que para a primeira amostra, a tabela seguinte resume os dados obtidos.

Tabela 4.5 – Resumo dos dados do teste de fluência da amostra 2.

	a) Modelo de Kelvin Voigt		b) Modelo linear padrão de Kelvin Voigt			c) Modelo de Maxwell		d) Modelo generalizado de Kelvin Voigt			
	E (Pa)	η (N.s/m)	E1 (N/m ²)	E2 (N/m ²)	η_2 (N.s/m)	E (Pa)	η (N.s/m)	E1 (N/m ²)	η_1 (N.s/m)	E2 (N/m ²)	η_2 (N.s/m)
	50,83	46449	171,37	62,34	103151	100,00	311521	11,20	524729	83,09	39364
Somatório (adimensional)	15,45		6,79			19,11		9,46			
	e) Modelo generalizado de Maxwell				f) Modelo linear padrão de Maxwell			g) Modelo de Oldroyd			
	E1 (N/m ²)	η_1 (N.s/m)	E2 (N/m ²)	η_2 (N.s/m)	E1 (N/m ²)	E2 (N/m ²)	η_2 (N.s/m)	E2 (N/m ²)	η_1 (N.s/m)	η_2 (N.s/m)	
	68,03	425065	192,51	31085	45,70	125,67	55459	0,48	9250	10545	
Somatório (adimensional)	3,22				6,79			29,46			

Assim, o modelo generalizado de Maxwell, com recurso a dois elementos elásticos e dois elementos viscosos é o modelo que melhor representa a segunda amostra, uma vez que apresenta a menor área entre a curva experimental e a analítica.

Concluindo a análise a Figura 4.7 mostra as curvas de fluência relativas à terceira amostra, nas quais a cor cinzenta representa a resposta experimental e a cor azul a resposta analítica.



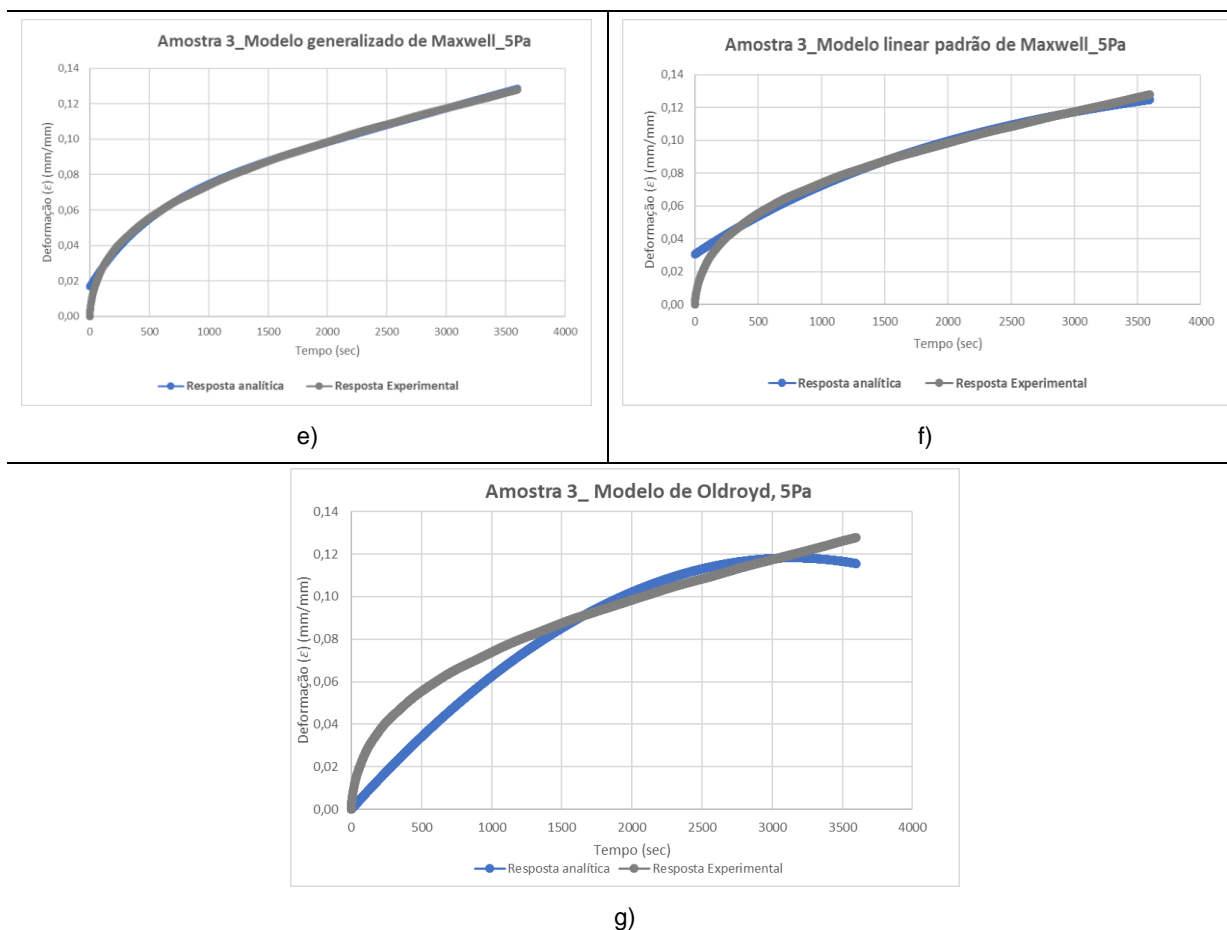


Figura 4.7 – Representação das curvas do teste de fluência da amostra 3: a) Modelo de Kelvin Voigt; b) Modelo linear padrão de Kelvin Voigt; c) Modelo de Maxwell; d) Modelo generalizado de Kelvin Voigt; e) Modelo generalizado de Maxwell; f) Modelo linear padrão de Maxwell e g) Modelo de Oldroyd.

A tabela seguinte resume os resultados obtidos.

Tabela 4.6 – Resumo dos dados do teste de fluência da amostra 3.

	a) Modelo de Kelvin Voigt		b) Modelo linear padrão de Kelvin Voigt			c) Modelo de Maxwell		d) Modelo generalizado de Kelvin Voigt			
	E (Pa)	η (N.s/m)	E_1 (N/m ²)	E_2 (N/m ²)	η_2 (N.s/m)	E (Pa)	η (N.s/m)	E_1 (N/m ²)	η_1 (N.s/m)	E_2 (N/m ²)	η_2 (N.s/m)
	39,75	47551	163,02	41,89	97280	100,00	217496	10,71	423622	64,38	46765
Somatório (adimensional)	18,45		8,09			19,26		14,64			
	e) Modelo generalizado de Maxwell				f) Modelo linear padrão de Maxwell			g) Modelo de Oldroyd			
	E_1 (N/m ²)	η_1 (N.s/m)	E_2 (N/m ²)	η_2 (N.s/m)	E_1 (N/m ²)	E_2 (N/m ²)	η_2 (N.s/m)	E_2 (N/m ²)	η_1 (N.s/m)	η_2 (N.s/m)	
	65,87	243444	233,32	28005	33,32	129,39	61592	0,39	8304	9461	
Somatório (adimensional)	3,12				8,09			29,73			

Para a amostra 3, o melhor modelo é o modelo generalizado de Maxwell. Verifica-se, portanto, que, consoante as amostras consideradas o modelo que melhor se adapta difere, sendo que nas amostras 2 e 3 o melhor modelo é o modelo generalizado de Maxwell, enquanto na amostra 1 é o modelo generalizado de Maxwell que tem o melhor desempenho.

4.2.3 Aplicação dos modelos apenas à curva de recuperação

Considerando a abordagem para as curvas de recuperação, de acordo com a descrição anterior para as curvas de fluência, foi efetuada a análise diferenciada para as três amostras de Zovirax, tendo sido considerados para as curvas de recuperação o modelo de Kelvin Voigt, o modelo linear padrão de Kelvin Voigt, o modelo de Maxwell e o modelo generalizado de Kelvin Voigt (série).

As equações para estes modelos foram apresentadas na secção 2.4.

Começando pela análise da primeira amostra, a cor verde representa a resposta experimental e a cor azul a resposta analítica, conforme representado nas curvas da Figura 4.8.

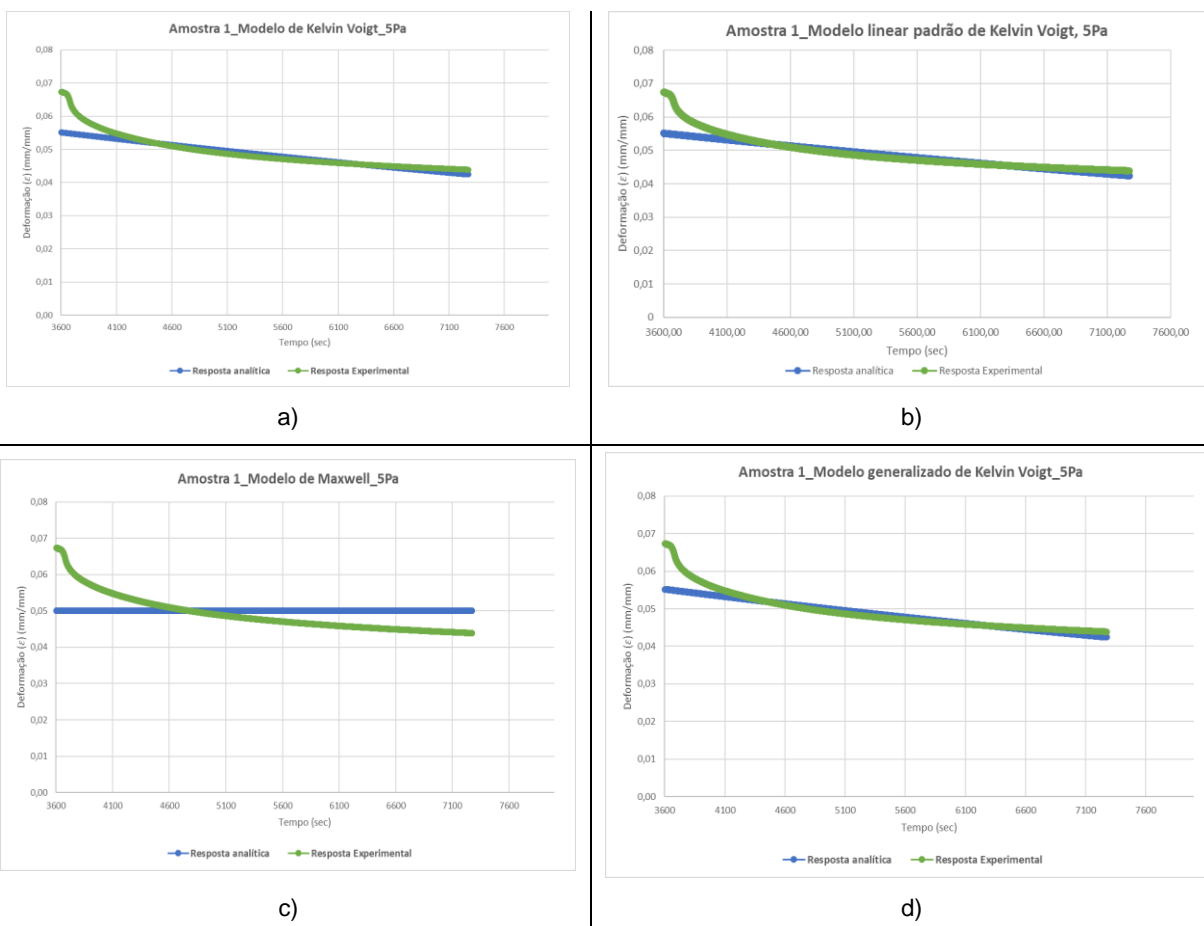


Figura 4.8 – Representação das curvas do teste de recuperação da amostra 1: a) Modelo de Kelvin Voigt; b) Modelo linear padrão de Kelvin Voigt; c) Modelo de Maxwell e d) Modelo generalizado de Kelvin Voigt.

A tabela seguinte resume resultados obtidos, em que a tensão aplicada (σ_0) foi de 5 Pa e o instante de tempo (τ) em que foi retirado a tensão foi de 3600 segundos.

Tabela 4.7 – Resumo dos dados do teste de recuperação da amostra 1.

	a) Modelo de Kelvin Voigt		b) Modelo linear padrão de Kelvin Voigt			c) Modelo de Maxwell		d) Modelo generalizado de Kelvin Voigt			
	E (Pa)	η (N.s/m)	E1 (N/m ²)	E2 (N/m ²)	η2 (N.s/m)	E (Pa)	η (N.s/m)	E1 (N/m ²)	η1 (N.s/m)	E2 (N/m ²)	η2 (N.s/m)
	20,54	288132	226,49	20,53	288142	100,00	1000000	35,84	1000000	30,12	337889
Somatório (adimensional)	4,62		4,62			15,3		4,57			

A escolha do modelo que melhor representa a primeira amostra no teste de recuperação, com base na tabela anterior é o modelo generalizado de Kelvin Voigt constituído por dois arranjos em série do modelo de Kelvin Voigt, uma vez que apresenta a menor área entre a curva experimental e a curva analítica.

Analisando agora os resultados para a segunda amostra, nas curvas representadas na Figura 4.9, a cor laranja representa a resposta experimental e a cor azul representa a resposta analítica.

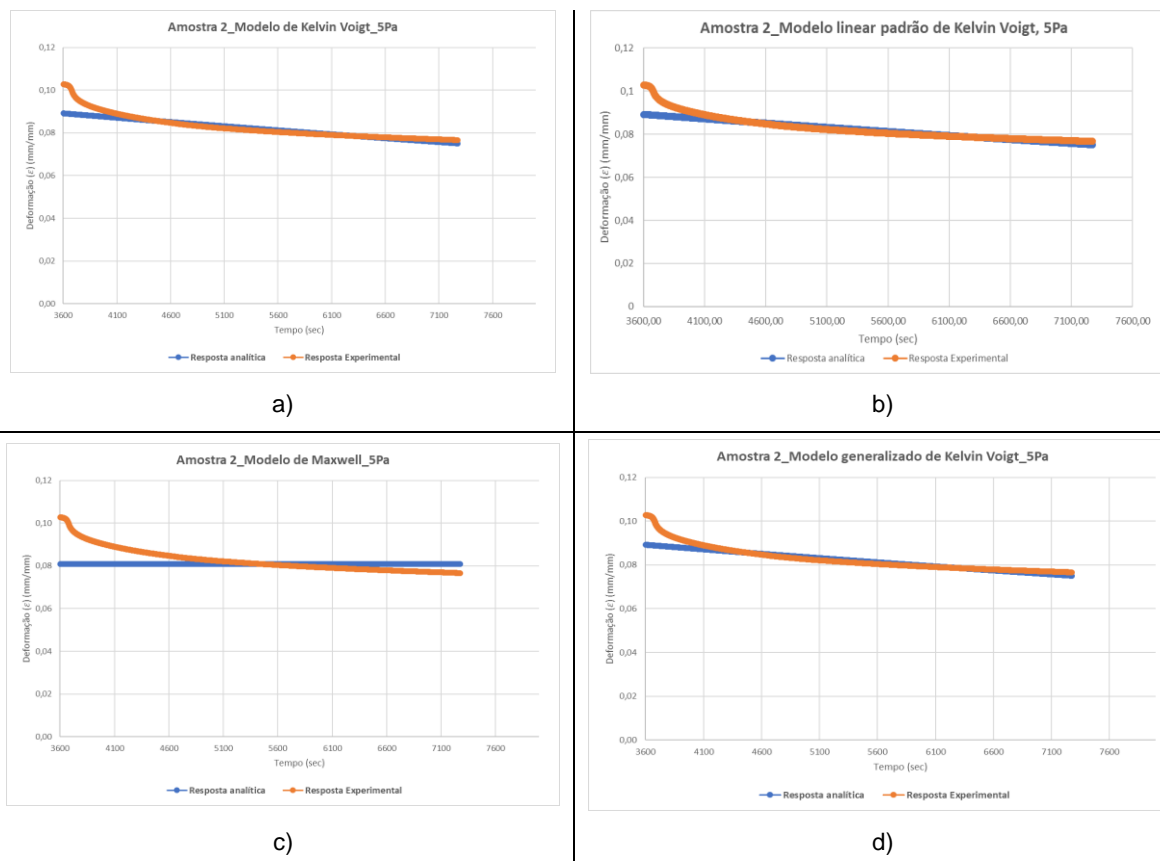


Figura 4.9 – Representação das curvas do teste de recuperação da amostra 2: a) Modelo de Kelvin Voigt; b) Modelo linear padrão de Kelvin Voigt; c) Modelo de Maxwell e d) Modelo generalizado de Kelvin Voigt.

Tendo como base o mesmo procedimento que para as curvas apresentadas anteriormente, foram obtidos os seguintes resultados para a amostra 2.

Tabela 4.8 – Resumo dos dados do teste de recuperação da amostra 2.

	a) Modelo de Kelvin Voigt		b) Modelo linear padrão de Kelvin Voigt			c) Modelo de Maxwell		d) Modelo generalizado de Kelvin Voigt			
	E (Pa)	η (N.s/m)	E_1 (N/m ²)	E_2 (N/m ²)	η_2 (N.s/m)	E (Pa)	η (N.s/m)	E_1 (N/m ²)	η_1 (N.s/m)	E_2 (N/m ²)	η_2 (N.s/m)
Somatório (adimensional)	8,68	185841	148,63	8,68	185848	61,80	983387	13,98	774911	12,00	209237
	5,13		5,13			15,1		5,1			

O modelo que melhor representa o comportamento da segunda amostra no teste de recuperação, com base na tabela anterior é o modelo generalizado de Kelvin Voigt, constituído por dois arranjos em série do modelo de Kelvin Voigt, uma vez que apresenta a menor área entre a curva experimental e a curva analítica.

Verifica-se, no entanto, que os modelos Kelvin Voigt e o modelo linear padrão de Kelvin Voigt apresentam resultados muito semelhantes ao modelo generalizado de Kelvin Voigt.

Concluindo a análise das curvas de recuperação com a terceira amostra, nas curvas representadas na Figura 4.10, a cor cinzenta representa a resposta experimental e a cor azul representa a resposta analítica.

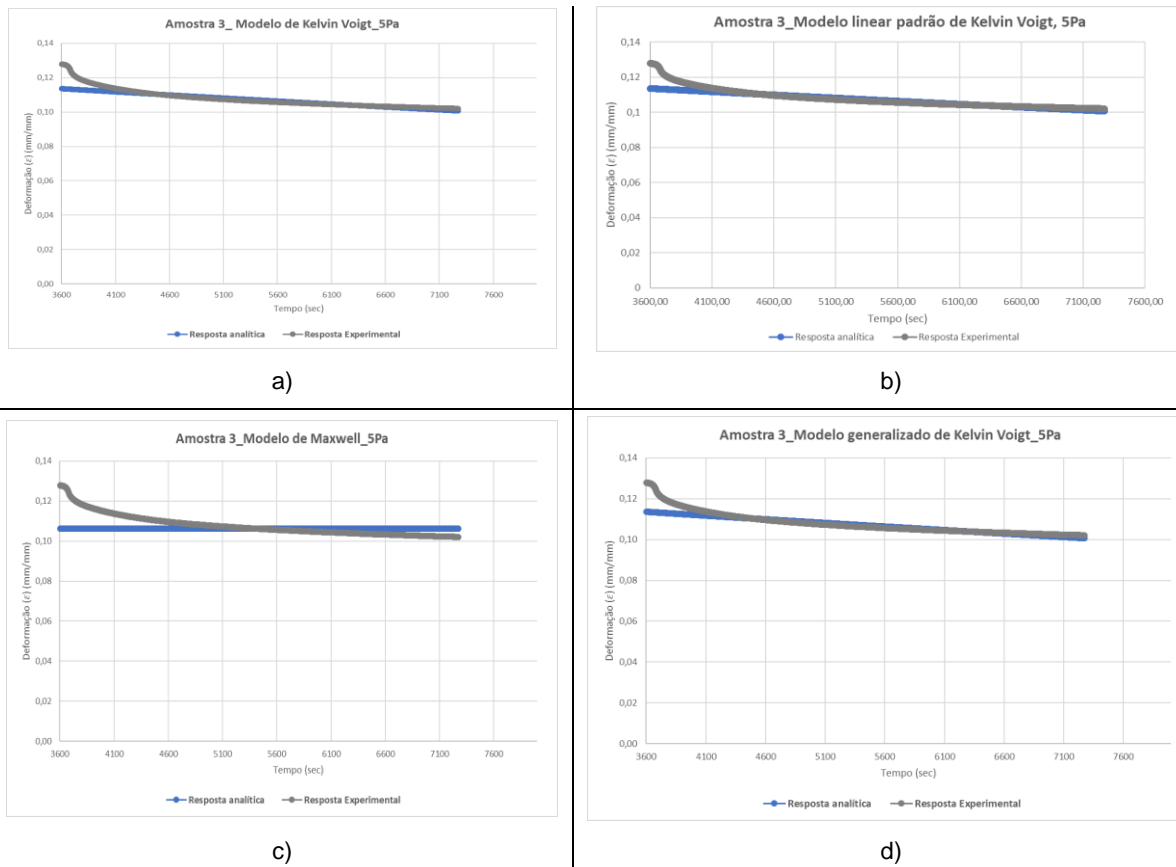


Figura 4.10 – Representação das curvas do teste de recuperação da amostra 2: a) Modelo de Kelvin Voigt; b) Modelo linear padrão de Kelvin Voigt; c) Modelo de Maxwell e d) Modelo generalizado de Kelvin Voigt.

A tabela seguinte resume os resultados obtidos, nas mesmas condições apresentadas na amostra 1 e 2.

Tabela 4.9 – Resumo dos dados do teste de recuperação da amostra 3.

	a) Modelo de Kelvin Voigt		b) Modelo linear padrão de Kelvin Voigt			c) Modelo de Maxwell		d) Modelo generalizado de Kelvin Voigt			
	E (Pa)	η (N.s/m)	E_1 (N/m ²)	E_2 (N/m ²)	η_2 (N.s/m)	E (Pa)	η (N.s/m)	E_1 (N/m ²)	η_1 (N.s/m)	E_2 (N/m ²)	η_2 (N.s/m)
Somatório (adimensional)	4,91	149516	148,26	4,91	149516	47,13	1000000	8,04	585197	9,21	229679
	5,03		5,03			14,37		5,01			

À semelhança do que se verificou para a amostra 2, o modelo que melhor representa o comportamento da amostra 3, é o modelo linear generalizado de Kelvin Voigt. Verifica-se, no entanto, que, tal como acontecia para a amostra 2, o modelo de Kelvin Voigt e o modelo linear padrão de Kelvin Voigt apresentam resultados muito semelhantes ao modelo generalizado de Kelvin Voigt.

Em resumo, em todas as amostras, o melhor modelo na fase de recuperação do material é o modelo generalizado de Kelvin Voigt.

4.2.4 Resultados do modelo misto

Nas secções, 4.2.1, 4.2.2 e 4.2.3, foram identificados os modelos que melhor caracterizam a resposta de cada uma das amostras, considerando apenas um modelo para a resposta em fluência e recuperação, e considerando modelos distintos para a resposta em fluência e para a recuperação. Os resultados obtidos são apresentados nas três primeiras colunas das Tabelas 4.10, 4.11 e 4.12, respetivamente, para as amostras 1, 2 e 3. Assim, a primeira coluna representa a menor área entre a curva experimental e a curva analítica para o modelo que melhor aproxima as curvas de fluência e recuperação. A segunda coluna representa a menor área entre a curva experimental e a curva analítica para o modelo que melhor aproxima apenas a curva de fluência. A terceira coluna representa a menor área entre a curva experimental e a curva analítica para o modelo que melhor aproxima apenas a curva de recuperação. Na quarta coluna de cada tabela apresenta-se o resultado do modelo misto, isto é, do modelo constituído pelo modelo que melhor caracteriza a curva de fluência e pelo modelo que melhor caracteriza a curva de recuperação.

Tabela 4.10 – Resultados do modelo misto para a amostra 1.

	Curvas de fluência e recuperação	Curvas de fluência	Curvas de recuperação	Modelo Misto
	(Modelo Linear Padrão de Kelvin Voigt)	(Modelo Linear Padrão de Maxwell)	(Modelo Generalizado de Kelvin Voigt)	
Amostra 1 (adimensional)	19,2	4,39	4,57	8,96

Os resultados apresentados pelo modelo misto, para a amostra 1, refletem uma melhoria significativa deste modelo relativamente ao modelo único. Há uma redução de 19,2 para 8,96 unidades da área entre a curva experimental e analítica, o que se traduz numa melhoria de 53% no resultado.

Tabela 4.11 – Resultados do modelo misto para a amostra 2.

	Curvas de fluência e recuperação	Curvas de fluência	Curvas de recuperação	Modelo Misto
	(Modelo Linear Padrão de Kelvin Voigt)	(Modelo Generalizado de Maxwell)	(Modelo Generalizado de Kelvin Voigt)	
Amostra 2 (adimensional)	32,68	3,22	5,1	8,32

Os resultados apresentados pelo modelo misto para a amostra 2, refletem uma melhoria significativa do modelo misto relativamente ao modelo único.

Há uma redução de 32,68 para 8,32 unidades da área entre a curva experimental e analítica, o que se traduz numa melhoria de 74,5% no resultado.

Os resultados para a amostra 3 apresentados na Tabela 4.12 refletem a mesma conclusão apresentada anteriormente para as amostras 1 e 2, havendo uma vantagem do modelo misto relativamente ao modelo único. Há uma redução de 33,11 para 8,13 unidades da área entre as curvas experimental e analítica, o que se traduz numa melhoria de 75,4% no resultado.

Tabela 4.12 – Resultados do modelo misto da amostra 3.

	Curvas de fluência e recuperação	Curvas de fluência	Curvas de recuperação	Modelo Misto
	(Modelo Linear Padrão de Kelvin Voigt)	(Modelo Generalizado de Maxwell)	(Modelo Generalizado de Kelvin Voigt)	
Amostra 3 (adimensional)	33,11	3,12	5,01	8,13

Conclui-se assim que os modelos mistos são sistematicamente benéficos relativamente aos modelos únicos, variando, no entanto, de amostra para amostra a constituição do modelo misto, ou seja, qual o modelo usado na fluência e qual o modelo usado na recuperação.

Capítulo 5

5.1 Conclusões

Este trabalho teve por objetivo determinar os modelos reológicos de materiais viscoelásticos que melhor se adaptam ao comportamento de um material específico, o Zovirax, a solicitações de fluência e recuperação.

Foram pesquisados quais os modelos numéricos existentes, que se diferenciam entre si pelo número e tipo de associação de elementos elásticos e viscosos e qual a sua resposta em deformação em solicitações de fluência e recuperação.

Foram ensaiadas 3 formulações do material em estudo e verificou-se a adequabilidade de cada modelo reológico às curvas de fluência e recuperação experimentais. Para isso foi implementada uma metodologia de determinação dos valores das constantes elásticas e viscosas de cada modelo, pela minimização da área entre as curvas numéricas de cada modelo e as respetivas curvas experimentais.

Para cada amostra verificou-se qual o modelo reológico que melhor se adapta à curva experimental nas fases de fluência e de recuperação e escolhida a combinação de modelos que melhor representa cada formulação de material nos dois ensaios em conjunto, comparando-se o desempenho destes modelos mistos com o de modelos únicos.

Verifica-se que os modelos mistos reduzem substancialmente a área existente entre as duas curvas sendo a opção mais plausível para a análise deste material. Para a 1ª formulação do Zovirax, a introdução do modelo misto traduz-se numa melhoria de 53% relativamente ao uso de um modelo único. Para a 2ª formulação a melhoria é de 74,5% e para a 3ª formulação a melhoria é de 75,4%.

5.2. Trabalhos futuros

Os materiais viscoelásticos têm um potencial de aplicações muito vasto. A metodologia implementada neste trabalho pode ser aplicada a qualquer tipo de material viscoelástico, conhecida a sua resposta experimental em ensaios de fluência e recuperação.

Um dos possíveis trabalhos futuros consiste na determinação dos melhores modelos reológicos de outros materiais viscoelásticos, bem como a utilização dos modelos assim determinados à modelação numérica de situações reais que envolvem o uso desses materiais.

A metodologia aqui apresentada pode ainda ser expandida a outros modelos reológicos diferentes dos aqui usados.

Capítulo 6

Bibliografia

- (GlaxoSmithKline), G. S. K. *Zovirax*. Retrieved 06/10/2022) from https://gskpro.com/content/dam/global/hcportal/pt_PT/home/pdf/zovirax-200-mg-comps-suspensao-oral.pdf
- Abdalla, S., Briand, C., Oualha, M., Bendavid, M., Béranger, A., Benaboud, S., . . . Hirt, D. (2020). Population Pharmacokinetics of Intravenous and Oral Acyclovir and Oral Valacyclovir in Pediatric Population To Optimize Dosing Regimens. *Antimicrobial agents and chemotherapy*, 64(12). <https://doi.org/10.1128/AAC.01426-20>
- ASM Specialty Handbook: Heat-Resistant Materials - Heat Treating Society. (2021). ASM International Published: 1997 Pages: 591 ISBN: 978-0-87170-596-9.
- Balart Gimeno, R. A. U. P. d. V. E. P. S. d. A.-E. P. S. d. A. (2009a). *Comportamiento Elástico, Plástico y Viscoso en Polímeros*. Universitat Politècnica de València. <https://www.youtube.com/watch?v=V1cs5NByF10>
- Balart Gimeno, R. A. U. P. d. V. E. P. S. d. A.-E. P. S. d. A. (2009b). *Comportamiento Viscoelástico de Materiales Plásticos*. https://www.youtube.com/watch?v=HkwsG9sLq7U&list=RDCMUCsANotTfEeqqFMkyRnfCnOQ&start_radio=1&rv=HkwsG9sLq7U&t=23
- Betten, J. (2008). *Creep Mechanics*.
- Brigden, D., Fiddian, P., Rosling, A., & Ravenscroft, T. (1981). Acyclovir - a review of the preclinical and early clinical data of a new antiherpes drug. *Antiviral research*, 1(4). [https://doi.org/10.1016/0166-3542\(81\)90011-5](https://doi.org/10.1016/0166-3542(81)90011-5)
- Ferry, J. D. (1960). *Viscoelastic Properties of Polymers*. Wiley & Sons, Inc.
- Findley, W.N, Lai, J.S, Onaran, K.(1976), Elsevier. *Creep And Relaxation Of Nonlinear Viscoelastic Materials With An Introduction To Linear Viscoelasticity, Volume 18 - 1st Edition* (1st ed.).
- Fred W. Billmeyer, J. r. (1984). *Textbook of Polymer Science* (3rd ed.). Wiley India Pvt.
- Gatzke, E. (2016). *Viscoelastic Models*.
- Gonçalves, R. d. M. (Maio de 2014). *Conceitos de viscoelasticidade na modelação da fluência em estruturas mistas aço-betão. Tese de Mestrado em engenharia Civil, Faculdade de ciências e tecnologia, Universidade Nova de Lisboa. 154pp.*
- Grant, D. M. (1987). Acyclovir (ZoviraxR) ophthalmic ointment: a review of clinical tolerance. *Current Eye Research*, 6(1), 231-235. <https://doi.org/10.3109/02713688709020096>
- Hamdan, S., & Swallowe, G. M. (1996). The strain-rate and temperature dependence of the mechanical properties of polyetherketone and polyetheretherketone [OriginalPaper]. *Journal of Materials Science*, 31(6), 1415-1423. <https://doi.org/doi:10.1007/BF00357847>
- Kulik, V. M., & Boiko, A. V. (2018). Physical Principles of Methods for Measuring Viscoelastic Properties [OriginalPaper]. *Journal of Applied Mechanics and Technical Physics*, 59(5), 874-885. <https://doi.org/doi:10.1134/S0021894418050152>
- Lubarda, M. V. (2019). *Solid Mechanics Part I: An Introduction to Solid Mechanics*.
- Lúis Nogueira Prista, A. C. A., Rui Morgado, João Sousa Lobo. (2019). *Tecnologia Farmacêutica* (8ª Edição ed., Vol. I).

- Mainardi, F., & Spada, G. (2011). Creep, relaxation and viscosity properties for basic fractional models in rheology [OriginalPaper]. *The European Physical Journal Special Topics*, 193(1), 133-160. <https://doi.org/doi:10.1140/epjst/e2011-01387-1>
- Mattei, G., Cacopardo, L., & Ahluwalia, A. (2020). Engineering Gels with Time-Evolving Viscoelasticity [Article]. *Materials*, 13(2), 438. <https://doi.org/10.3390/ma13020438>
- Navarro, R. F. (2017). *Modelos Viscoelásticos Aplicáveis a Materiais Reais: uma Revisão, Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais, Laboratório CERTBIO – Universidade Federal de Campina Grande – UFCG Av. Aprígio Veloso, 882, Bodocongó, Campina Grande – PB (12, Ed.)*.
- Pessan, L. A. (Setembro/2002). *Curso UFCar: Correlação entre processamento, estrutura e propriedades dos polímeros, Aperfeiçoamento em tecnologia de plásticos*.
- Raea, P. J., & Dattelbaumb, D. M. (2004). *The properties of poly (tetrafluoroethylene) (PTFE) in compression (Vol. 45)*.
- Rajagopal, A. S. W. K. R. (June 1, 2000). *Mechanical Response of Polymers* (K. R. Rajagopal, Ed.).
- Roesler, J., Harders, H., & Baeker, M. (2007). *Mechanical Behaviour of engineering materials: metals, ceramics, polymers, and composites*.
- Santos, J. P. L. (Fevereiro de 2008). *Análise de Modelos Reológicos Viscoelásticos Através de Formulações Mistas em Elementos Finitos. Tese de Mestrado em Ciências, RIO DE JANEIRO, RJ – BRASIL. 135pp.* Tese de Mestrado em Ciências, RIO DE JANEIRO, RJ – BRASIL. 135pp.
- SHAIKH, S., & TA, C. N. (2022). Evaluation and Management of Herpes Zoster Ophthalmicus. *American Family Physician*, 66(9), 1723-1730.
- Shaw, M. T., & J.MacKnight, W. (2005). *Introduction to Polymer Viscoelasticity*. John Wiley & Sons.
- Trantina, G. G. N. R. M. P. (1994). *Structural analysis of thermoplastic components*. McGraw-Hill.
- Wagstaff, A., Faulds, D., & Goa, K. (1994). Aciclovir. A reappraisal of its antiviral activity, pharmacokinetic properties and therapeutic efficacy. *Drugs*, 47(1). <https://doi.org/10.2165/00003495-199447010-00009>
- Wang, Z., Golob, M. J., Chesler, N. C., Wang, Z., Golob, M. J., & Chesler, N. C. (2016). Viscoelastic Properties of Cardiovascular Tissues. <https://doi.org/10.5772/64169>
- Westley, S., Seymour, R. A., & Staines, K. (2017). Recurrent intra-oral herpes simplex 1 infection [research-article]. <https://doi.org/10.12968/denu.2011.38.6.368>. <https://doi.org/10.12968/denu.2011.38.6.368>
- Worldwide, M. I. (2016). *KINEXUS SERIES USER MANUAL*.

Anexo I

Os resultados dos ensaios experimentos, obtidos pela máquina são representados tendo em conta a seguinte figura.

Sample 1																			
Indx. (N°)	Sample (Amostra)	Actn. (Designação do teste)	texp (s) (Tempo Exposto)	t (s) (Tempo)	T (°C) (Temperatura)	σ (Pa) (Tensão)	J(t) (Pa-1) (Shear compliance instantaneous)	γ (s-1) (Shear viscosity)	1-J (Pa-1) (Shear compliance inverted)	1-g (%) (Shear strain inverted)	θ_{abs} (rad) (Posição absoluta)	η (Pa.s) (coeficiente de viscosidade)	F (N) (Força)	g (mm) (Folga)	T (N.m) (Torque)	θ' (t) (rad/s) (Velocidade angular)	Steady State	Notes	γ (%) (Shear strain)
1	Creep and recovery - Amostra_1	Creep and Recovery end by time:Creep phase	6,40	0,00	25,00	1,18	0,00	0,00	0,00	0,00	0,11	NaN	0,47	0,15	0,00	0,00	NaN	K004	0,00
(...)																			
3674	Creep and recovery - Amostra_1	Creep and Recovery end by time:Creep phase	3606,00	3600,00	25,00	5,00	0,02	0,00	0,02	0,00	0,11	260000,00	0,13	0,15	0,00	0,00	0,67	K004;K015	10,29
(...)																			
7348	Creep and recovery - Amostra_1	Creep and Recovery end by time:Recovery Phase	7206,00	3600,00	25,00	0,00	0,02	0,00	0,02	0,00	0,11	0,00	0,10	0,15	0,00	0,00	0,34	K015	7,67

Figura I.1 – Informação extraída do Ensaio de Fluência e Recuperação.