

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA

CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICO-QUÍMICA

**EFEITO DA CONCENTRAÇÃO, MASSA MOLAR E TEMPERATURA  
NAS PROPRIEDADES REOLÓGICAS DE SOLUÇÕES DE DEXTRANAS**

TESE SUBMETIDA À UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA  
PARA OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM CIÊNCIAS

**ANA MARIA MALISKA**

FLORIANÓPOLIS - 1988

**EFEITO DA CONCENTRAÇÃO, MASSA MOLAR E TEMPERATURA  
NAS PROPRIEDADES REOLÓGICAS DE SOLUÇÕES DE DEXTRANAS**

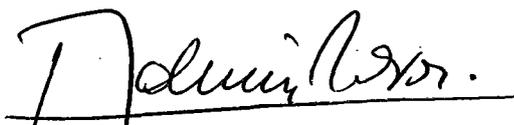
**ANA MARIA MALISKA**

**ESTA DISSERTAÇÃO FOI JULGADA E APROVADA EM SUA FORMA FINAL  
PELO ORIENTADOR E MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA**



**Prof. Vitor Hugo F. dos Santos, Dr.**

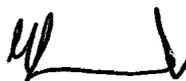
**Orientador**



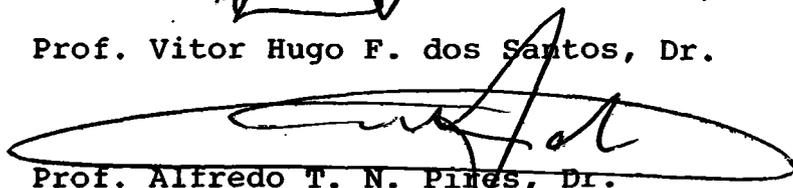
**Prof. Ademir Neves, Dr.**

**Coordenador do Curso**

**BANCA EXAMINADORA**



**Prof. Vitor Hugo F. dos Santos, Dr.**



**Prof. Alfredo T. N. Pires, Dr.**



**Prof. Subramania Jayaraman, Dr.**

Ao Clovis e aos nossos  
filhos Karina e Clovis Jr.  
pelo incentivo e compreensão

Em memória do Prof. Luis T. S. Siedler

## AGRADECIMENTOS

- Ao prof. Vitor Hugo F. dos Santos pelo apoio e orientação deste trabalho.
- Ao prof. Alfredo T. N. Pires pela colaboração e interesse demonstrado.
- Ao meu esposo Clovis que com suas sugestões e discussões muito ajudou a aprimorar este trabalho.
- Às funcionárias da biblioteca setorial do CFM, em especial a Beatriz e Diva, pela amizade e presteza na obtenção do material bibliográfico.
- À Patricia Vilain e Clovis Jr., pela colaboração na edição do texto.
- À CAPES e CNPQ pelo apoio financeiro.

2.1.2 - Deformação de Cisalhamento e Taxa de Deformação .....	14
2.1.3 - Viscosidade.....	18
2.1.4 - Viscosidade Cinemática.....	20
2.1.5 - Relações entre Viscosidades.....	21
a - Viscosidade Relativa.....	21
b - Viscosidade Específica.....	21
c - Viscosidade Reduzida.....	22
d - Viscosidade Inerente.....	22
e - Viscosidade Intrínseca.....	22
2.2 - Soluções de Polímeros.....	24
2.2.1 - Natureza da Viscosidade nas Soluções de Polímeros.....	24
2.2.2 - Curva de Escoamento.....	26
2.2.3 - Soluções Diluídas de Polímeros.....	28
2.2.3.1 - Efeito da Massa e da Forma Molecular na Viscosidade.....	28
2.2.3.2 - Efeito do Solvente na Viscosidade da Solução de Polímero.....	31
2.2.4 - Solução Concentrada de Polímero.....	32
2.2.5 - Curvas Mestras de Viscosidade Cisalhante Nula para soluções de Polímeros.....	36
2.2.6 - Dextranas.....	37
3 - APARELHO E PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	41
3.1 - Características do Aparelho.....	41

3.1.1 - Descrição do Aparelho.....	43
3.1.2 - Princípio Físico de Funcionamento do Aparelho.....	45
3.1.3 - Calibração do Aparelho.....	50
a - Temperatura.....	51
b - Empuxo.....	52
c - Obtenção dos Pesos.....	53
d - Determinação da constante do Reômetro de Balança.....	54
3.2 - Procedimento Experimental.....	60
3.2.1 - Obtenção das Soluções de Dextranas.....	60
3.2.2 - Medidas de Viscosidades das Amostras.....	61
4 - RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	63
4.1 - Viscosidade Cisalhante Nula.....	64
4.2 - Obtenção da Viscosidade Intrínseca.....	71
4.3 - Generalização dos Dados Experimentais.....	77
4.4 - Obtenção da Curva Mestre de Viscosidade Cisalhante Nula.....	81
5 - CONCLUSÃO.....	87
6 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	89

## LISTA DE FIGURAS

	pág.
Figura 2.1 - Desenvolvimento do perfil de velocidade.....	13
Figura 2.2 - escoamento de um fluido entre duas placas planas a) perfil de deslocamento, b) perfil de veloc.	15
Figura 2.3 - Perfil de deslocamento.....	16
Figura 2.4 - Perfil de velocidade.....	17
Figura 2.5 - Curva de escoamento tensão de cisalhamento vs taxa de deformação para diversos materiais.....	19
Figura 2.6 - Gráfico da viscosidade intrínseca (reta superior) e viscosidade inerente (reta inferior) contra a concentração.....	23
Figura 2.7 - Curva completa de escoamento mostrando o compor- tamento do log. da visc. vs o log. da tensão para uma solução diluída de polímero.....	28
Figura 2.8 - Dependência da viscosidade específica com a con- centração para polímeros com massas molares diferentes.....	30
Figura 3.1 - Esquema do reoviscometro mostrando as partes mais importantes.....	44
Figura 3.2 - Forças que atuam sobre uma esfera que está escon- do em um líquido.....	46
Figura 3.3 - Esquema do capilar usado para compensação da va- riação do empuxo durante a descida da esfera na amostra.....	52
Figura 3.4 - Curva de escoamento na faixa linear (a) tensão de cisalhamento contra taxa de deformação, (b) peso contra inverso do tempo de escoamento medido.....	55

Figura 3.5 - Curvas de $P$ vs $1/t$ para água e óleos de visc. conhecidas.....	56
Figura 3.6 - Curvas de $P$ vs $1/t$ para óleos de visc. conhecidas	57
Figura 3.7 - Curva de calibração do aparelho.....	59
Figura 4.1 - Comportamento $P$ vs $1/t$ para dextrana T500 a 0,5% tendo a temperatura como parâmetro.....	65
Figura 4.2 - Comportamento $P$ vs $1/t$ para dextrana T2000 a 10% tendo a temperatura como parâmetro.....	66
Figura 4.3 - Variação da viscosidade com a taxa de cisalhamento (peso aplicado) para dextrana T2000 a 10,0%...	67
Figura 4.4 - Comportamento de $\eta_{sp}/c$ contra a concentração para dextrana T500 e T2000 tendo a temperatura como parâmetro (20°C e 25°C).....	72
Figura 4.5 - Comportamento de $\eta_{sp}/C$ contra a concentração para dextrana T500 e T2000 tendo a temperatura como parâmetro (30°C e 40°C).....	73
Figura 4.6 - Curva obtida por Senti et alli para várias frações de dextrans mostrando o comportamento da visc. com a massa molar.....	76
Figura 4.7 - Curvas de log da viscosidade cisalhante nula vs concentração para dextrans tendo a temperatura como parâmetro.....	78
Figura 4.8 - Curva de log de visc. reduzida vs conc. reduzida para soluções aquosas de dextrans.....	79
Figura 4.9 - Determinação de $K_M$ para dextrana T500 a 25°C a partir da inclinação inicial da curva de visc. reduzida vs conc. reduzida.....	82
Figura 4.10- Curva mestra de viscosidade cisalhante nula para dextrans com o uso da constante de Martin.....	84

**LISTA DE TABELAS**

Tabela I - Aplicações das dextranas.....	39
Tabela II - Valores de B obtidos para a água e óleos.....	58
Tabela III - Viscosidades determinadas para os solventes.....	67
Tabela IV - Viscosidades medidas para dextrana T500.....	68
Tabela V - Viscosidades medidas para dextrana T2000.....	69
Tabela VI - Valores determinados para a visc. intrínseca.....	74
Tabela VII - Valores da constante de Martin e Huggins obtidas para as dextranas.....	83

## LISTA DE SÍMBOLOS

$F$	- Força
$A$	- Área
$t$	- Tempo
$v$	- Velocidade
$\sigma$	- Tensão de cisalhamento
$\gamma$	- Deformação de cisalhamento
$\dot{\gamma}$	- Taxa de deformação
$\eta$	- Viscosidade
$\phi$	- Fluidez
$\nu$	- Viscosidade cinemática
$\eta_r$	- Viscosidade relativa
$\eta_{sp}$	- Viscosidade específica
$\eta_{inh}$	- Viscosidade inerente
$\eta_{red}$	- Número de viscosidade
$[\eta]$	- Viscosidade intrínseca
$\eta_s$	- Viscosidade do solvente
$\eta_{in}$	- Viscosidade inicial
$\eta^0$	- Viscosidade cisalhante nula
$\eta_{min}$	- Viscosidade mínima
$\bar{\eta}$	- Viscosidade reduzida
$c$	- Concentração
$\bar{c}$	- Concentração reduzida
$M$	- Massa molar
$M_n$	- Massa molar média em número
$M_w$	- Massa molar média em massa
$T$	- Temperatura

$K, K', a$  - Constantes que caracterizam o sistema  
polímero solvente

$K_M$  - Constante de Martin

$K_H$  - Constante de Huggins

$\alpha, \beta$  - Constantes dependente da concentração

$F_g$  - Força devido a ação da gravidade

$\rho$  - Densidade do líquido

$\rho_s$  - Densidade da esfera

$g$  - Aceleração da gravidade

$R$  - Raio da esfera

$F_e$  - Força contrária ao deslocamento

$F_c$  - Força de cisalhamento

$F_p$  - Força devido ao peso

$N_{Re}$  - Número de Reynolds

$R_c$  - Raio do cilindro

$L$  - Comprimento do capilar

$r_M$  - Raio da aste

$r_v$  - Raio do capilar

$L_M$  - Distância do cutelo a aste

$P$  - Peso

**RESUMO**

Neste trabalho é feito um estudo sobre as propriedades reológicas das soluções aquosas de dextranas. A viscosidade cisalhante nula é obtida em função da concentração e temperatura para dextranas com massas molares diferentes. O comportamento da viscosidade reduzida em função da concentração reduzida ( $c[\eta]$ ) é obtido tendo a temperatura e massa molar como parâmetro. A constante de Martin  $K_M$  e a constante de Huggins  $K_H$  também são obtidas.

O comportamento da viscosidade reduzida em função da concentração reduzida e normalizado pela constante de Martin ( $K_M c[\eta]$ ) reduz os dados experimentais, para todas as temperaturas e massas molares, a uma única curva, conhecida como curva mestra de viscosidade cisalhante nula.

Discute-se no final sobre o significado físico destes resultados.

**ABSTRACT**

The rheological properties of aqueous solutions of dextrans are studied in the present work. The zero-shear viscosity has been obtained as a function of concentration and temperature for dextrans samples of different molecular weights.

The behaviour of the reduced viscosity as a function of the reduced concentration, having the temperature and the molecular weight as parameters is also presented.

Using the Martin constant all the experimental data can be normalized in a common curve, known as zero-shear viscosity master curve, for the entire temperature and molecular weight range.

Finally, the physical significance of the results is also discussed.

## CAPÍTULO 1

### INTRODUÇÃO

#### 1.1 - INTRODUÇÃO

Existem vários métodos que podem ser empregados para o estudo das propriedades físico-químicas das soluções poliméricas. Os métodos de espalhamento de luz, compressibilidade adiabática, velocidade de sedimentação-difusão, osmometria, viscosimetria, absorção ultrasônica, são técnicas usadas com esta finalidade. Dentre estes o uso de medidas de viscosidade é conveniente devido principalmente a simplicidade dos equipamentos e facilidade de medidas.

A viscosidade é um parâmetro importante na obtenção das informações sobre as propriedades de soluções poliméricas. Isto ocorre devido a sensibilidade que a viscosidade apresenta perante características fundamentais do sistema como massa molar, concentração, solvente e temperatura. De maneira que se torna possível entender o comportamento das soluções poliméricas através dos resultados de medidas de viscosidade obtidos destas soluções.

As soluções poliméricas são classificadas em soluções diluídas, semidiluídas (ou moderadamente concentradas), e

concentradas.

Soluções diluídas são aquelas que apresentam concentrações menores que 1% massa por volume (m/V) [26], e cujas propriedades são determinadas pelo comportamento individual de cada molécula, pois praticamente não ocorrem interações entre elas. Como consequência as propriedades reológicas de um sistema diluído dependem além da concentração, da interação molécula-solvente, de propriedades intra-moleculares, tais como rotação da cadeia e da forma assumida pela molécula, isto é, de suas conformações.

Nas soluções semidiluídas a concentração varia entre 1-10% (m/V) e, nestes casos ocorrem contatos intermoleculares sem contudo haver agregamento entre as moléculas como acontece com soluções concentradas [2]. Na região concentrada a interação molécula-molécula pode alterar o comportamento das propriedades reológicas bem como os fenômenos de agregamento.

Normalmente as soluções poliméricas são estudadas na região diluída ou concentrada. No entanto é muito importante o estudo do comportamento da solução polimérica durante a transição entre a região diluída e concentrada, pois é nesta região de concentração moderada que ocorrem muitas mudanças nas propriedades das soluções.

A maneira largamente empregada [1,2,7,9,10,27] para se correlacionar os dados de viscosidade com outras propriedades do sistema é definir uma variável de correlação  $c[\eta]$ , denominada

concentração reduzida, obtida pelo produto da viscosidade intrínseca pela concentração. Esta variável de correlação leva em consideração os efeitos da concentração sobre as propriedades reológicas da solução.

A constante de Martin  $K_M$  de interação solvente-soluto, que está relacionada com a flexibilidade da cadeia macromolecular e com a interação polímero-solvente, obtida através da equação de Martin, tem sido usada para normalizar a concentração reduzida  $c[\eta]$  de modo a levar em conta os efeitos de interação solvente-soluto [1,2,9].

Para um mesmo tipo de soluto, na fase diluída, é possível, com o uso destas variáveis reduzidas colocar sobre uma única curva todos os dados de viscosidade das soluções, independente do solvente, da massa molar, concentração e da temperatura. Uma curva deste tipo obtida a partir da determinação da viscosidade cisalhante nula é chamada curva mestra de viscosidade cisalhante nula, e tem sido obtida para um grande número de diferentes polímeros. Como as interações intermoleculares e as vibrações não estão presentes a baixa concentração e baixa temperatura é de se esperar que elevando a concentração e a temperatura não seja mais possível conseguir uma curva mestra usando as mesmas variáveis reduzidas usadas no caso diluído.

No presente trabalho é feito um estudo da viscosidade cisalhante nula para soluções aquosas de dextranas de diferentes massas molares, concentrações e temperaturas. Este polímero

devido ao seu grande número de aplicações, tem apresentado interesse o estudo de suas características físico-químicas bem como de suas aplicações industriais e médicas, onde tem sido empregada como substituto do plasma sanguíneo. Tem sido também de grande importância sua utilização na medicina veterinária, agricultura, cosméticos, fotografias e resinas sintéticas.

Dois tipos de dextranas foram analisadas, a dextrana T500 com massa molar  $5,36 \times 10^5$  e a dextrana T2000 com massa molar  $2,18 \times 10^6$ . As concentrações variaram entre 0.3% a 12.5% e as temperaturas na faixa de  $20^\circ\text{C}$  a  $40^\circ\text{C}$ . A possibilidade de se construir uma curva mestra de viscosidade cisalhante nula válida para esta faixa de concentração independente da massa molar e da temperatura, será considerada. A obtenção de tais curvas, que são características de escoamento, são muito importantes para o entendimento das propriedades físico-químicas dos polímeros. Este é o objetivo do presente trabalho que é a obtenção de uma curva mestra de viscosidade cisalhante nula invariante em diferentes temperaturas, massa molar e concentração para as dextranas. A partir desta curva mestra será possível determinar

a- influência da massa molar na viscosidade com a variação da concentração das soluções.

b- efeito da natureza do solvente em soluções concentradas de dextranas, analisado através da introdução da constante de Martin.

c- influência da temperatura na solubilidade do

solvente, através de valores obtidos para a constante de Martin.

## **1.2- REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

Uma vez que este trabalho trata das propriedades reológicas características de soluções de dextranas e sendo os resultados apresentados em termos da curva mestra de viscosidade cisalhante nula, a revisão é dividida em duas partes. Nestas procura-se evidenciar as contribuições existentes na literatura no que tange ao uso das curvas mestras e das medições de viscosidade realizadas com dextranas.

### **a- CURVA MESTRA DE VISCOSIDADE CISALHANTE NULA**

A presente revisão apresenta as etapas evolutivas que determinaram a obtenção das curvas mestras de viscosidade cisalhante nula.

Para que se possa obter uma curva mestra de viscosidade cisalhante nula é necessário o uso de parâmetros adimensionais. Para que a relação entre viscosidade e concentração medidas para polímeros com diferentes massas molares pudessem ser generalizados Debye [3] introduziu o parâmetro concentração reduzida. Um parâmetro similar foi introduzido também por Onogi et alii [4,5] e Gandhi e Williams [6]. Mais tarde Simha et alii [7,8] introduziram o conceito de viscosidade reduzida. Usando-se

estes dois parâmetros é possível se obter uma curva mestra de viscosidade invariante com a massa molar e concentração, para um mesmo solvente. Entretanto havendo uma variação na natureza do solvente, os dados experimentais não se localizam sobre uma única curva.

O comportamento de tais curvas para vários sistemas poliméricos em diferentes solventes foi considerado em detalhes por Dreval et alii [1]. Os resultados obtidos mostram que a normalização da variável concentração reduzida pela constante de Martin  $K_M$ , que está relacionada com a flexibilidade da cadeia molecular e com a interação polímero-solvente, reduz os dados experimentais numa curva comum. Esta curva mestra de viscosidade cisalhante nula é válida para uma grande variação de concentração independente da massa molar e da natureza do solvente.

O efeito da temperatura nas curvas mestras de viscosidade cisalhante nula para soluções de poliestireno com massas molares diferentes foi previamente analisado por Simha e Chan [8]. Estes detectaram que para baixas concentrações havia uma influência distinta da massa molar na dependência da viscosidade reduzida com a concentração reduzida. Quando a temperatura se aproxima da temperatura crítica de miscibilidade há uma divergência na curva mestra devido a uma mudança na conformação e nas dimensões da molécula.

No entanto Dreval et alii [1] analisando o comportamento de tais curvas para altas concentrações observaram que a divergência da curva se tornava mais pronunciada devido ao

estado do polímero e sua temperatura vítrea. Este fator que é insignificante para as soluções diluídas se torna mais pronunciado com o aumento da concentração.

Recentemente Roy-Chowdhury e Deuskar [2,9] analisaram a obtenção de curvas mestras de viscosidade cisalhante nula para soluções de poliestireno e polibutadieno considerando o método de Graessley [10], que leva em conta as contrações das dimensões da cadeia com a variação da concentração e o método de Dreval citado anteriormente.

#### **b-DEXTRANAS**

Devido a sua importância a dextrana é um dos polímeros que tem sido objeto de muitos estudos. Um trabalho completo sobre a estrutura química das dextranas obtidas a partir de diferentes bactérias e a dependência estrutural da dextrana com a bactéria foi feito por Jeanes et alii [11]. Muito detalhado também foi o estudo sobre sua obtenção, estrutura química, propriedades físicas e químicas e aplicações feito por Gelin & Ingelmann [12].

Com a finalidade de se obter informações sobre as moléculas de dextranas dissolvidas em soluções aquosas, muitas técnicas têm sido aplicadas tais como medidas de compressibilidade adiabáticas [13,14], viscosidade [14,16], espalhamento de luz [15], velocidade de sedimentação-difusão

[15,16] e coeficientes de absorção ultrasonica [17]. Esta revisão se aterá aos resultados relacionados com as medidas de viscosidade uma vez que o presente trabalho se baseia em tais medidas.

Várias frações de dextranas com massa molar variando entre  $1,77 \times 10^3$  a  $9,5 \times 10^6$  foram preparadas e caracterizadas através das viscosidades intrínsecas, coeficientes de sedimentação, massa molar e dependência da concentração em função de diversos parâmetros físico-químicos por Senti et alii [15]. Relevante neste trabalho foi a curva obtida do logaritmo da viscosidade intrínseca contra o logaritmo da massa molar. Esta curva apresenta uma diminuição progressiva da inclinação com o aumento da massa molar o que é atribuído as ramificações da cadeia.

Kawaizumi et alii [19] analisando soluções de dextranas obtidas pela mesma espécie de bactéria também confirmaram esta relação.

Gekko e Noguchi [14] analisando dextranas praticamente sem ramificações obtiveram valores diferentes para  $a$ , o que mostra que dextranas com massas molares semelhantes mas provenientes de bactérias diferentes apresentam características diferentes.

Ingelmann e Halling [20] também apresentaram uma relação entre viscosidade intrínseca e a massa molar para frações de dextranas com massa molar entre  $4,0 \times 10^4$  e  $3,0 \times 10^6$ , obtidas por

uma espécie diferente do *L.mesenteroides*. Estes observaram uma relação linear entre  $\log [\eta]$  e  $\log M$  e cujo valor de  $a$  na relação  $[\eta] = K M^a$  é de 0,34 em contraste com 0,5 obtido por Senti et alii.

K. Granath [16] analisou as propriedades das soluções de dextranas com diferentes graus de ramificações. Através de medidas de viscosidade, espalhamento de luz e outras propriedades de soluções foi possível avaliar o efeito das ramificações nas propriedades termodinâmicas das dextranas, na forma da molécula, no raio de giração, sendo então feita uma análise das moléculas poliméricas ramificadas.

A partir dos resultados obtidos para dextranas ramificadas Granath propôs uma relação entre  $[\eta]$  e massa molar para dextranas lineares que se aproxima do obtido por Gekko e Noguchi [14].

Com relação ao valor da constante  $K'$  na equação de Huggins,  $\eta_{sp}/c = [\eta] + K'[\eta]^2 c$ , Simha [21,22] concluiu que este depende da forma da molécula. O valor de  $K'$  deve aumentar com o aumento das ramificações e ligações cruzadas mas deve ser independente da massa molar desde que a maneira como a molécula se enrola não modifique.

Para Senti et alii [15] os maiores valores obtidos para  $K'$  ocorrem com frações de dextranas com alta massa molar. No entanto este aumento de  $K'$  em função da massa molar não ocorre gradualmente.

Dos resultados obtidos por Granath [16] para dextranas ramificadas, não foi possível determinar uma dependência de  $K'$  com a massa molar.

### 1.3 - DELINEAMENTO DA DISSERTAÇÃO

Nesta seção é apresentado sucintamente o conteúdo principal de cada capítulo com a finalidade de dar uma visão geral do que será abordado no decorrer deste trabalho.

**CAPÍTULO 2 - FUNDAMENTOS FÍSICO-QUÍMICOS** - Neste capítulo é dado o embasamento conceitual para o entendimento do trabalho. Este capítulo é dividido em duas partes: na primeira parte são apresentados os conceitos fundamentais de reologia e na segunda parte é dada uma noção geral sobre soluções de polímeros, já que este trabalho trata com soluções de dextranas.

**CAPÍTULO 3 - APARELHO E PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL** - Também dividido em duas partes, sendo que na primeira parte é feita uma descrição do aparelho adaptado no qual foram realizadas as medidas de viscosidade das soluções de dextranas. São, também, analisados os princípios físicos de funcionamento do aparelho, bem como sua calibração. Na segunda parte deste capítulo é descrito o procedimento de obtenção das soluções de dextranas e das medidas de viscosidade.

**CAPÍTULO 4 - RESULTADOS E DISCUSSÕES** - Neste capítulo são apresentados os resultados com a sua discussão e comparação. A

partir dos resultados obtidos, é então, obtida a curva mestra de viscosidade cisalhante nula para as dextranas e é analisado o comportamento físico-químico das soluções de dextranas.

**CAPÍTULO 5 -CONCLUSÕES** - Capítulo no qual é feito um resumo das conclusões obtidas no decorrer deste trabalho.

## CAPÍTULO 2

### FUNDAMENTOS FÍSICO - QUÍMICOS

#### 2.1- CONCEITOS FUNDAMENTAIS DE REOLOGIA

A Reologia é definida como a ciência que estuda a deformação e escoamento da matéria, incluindo o estudo das propriedades mecânicas dos gases, líquidos, plásticos, asfaltos e materiais cristalinos. Os reólogos estão interessados em estudar o comportamento dos materiais que devidos a sua natureza ou porque estão sujeitos a grandes deformações, não obedecem a lei de Newton da viscosidade, nem a lei de Hooke da elasticidade. Os materiais que obedecem estas leis são tidos como caso limites de um comportamento mais geral, que são os casos das pequenas deformações elásticas, hidrodinâmica e aerodinâmica [23].

##### 2.1.1 - TENSÃO DE CISALHAMENTO

Para explicar os conceitos básicos da reologia utiliza-se um modelo simples no qual o fluido (líquido ou gás) está contido entre duas placas paralelas, separados por uma pequena distância  $y$ , conforme Fig. 2.1. Inicialmente estas placas se encontram em repouso, mas num instante  $t=0$ , a placa superior

começa a se mover com uma velocidade constante  $v$ . Assim que a placa superior é colocada em movimento, somente a camada de fluido que se encontra em contato com esta placa é que começa a se mover, sendo que as demais camadas ainda se encontram em repouso, conforme Fig. 2.1.a.

A medida que o tempo vai passando as outras camadas também começam a se mover pelo efeito da viscosidade, até que o fluido entre em regime permanente e todas as camadas apresentem velocidades constantes.

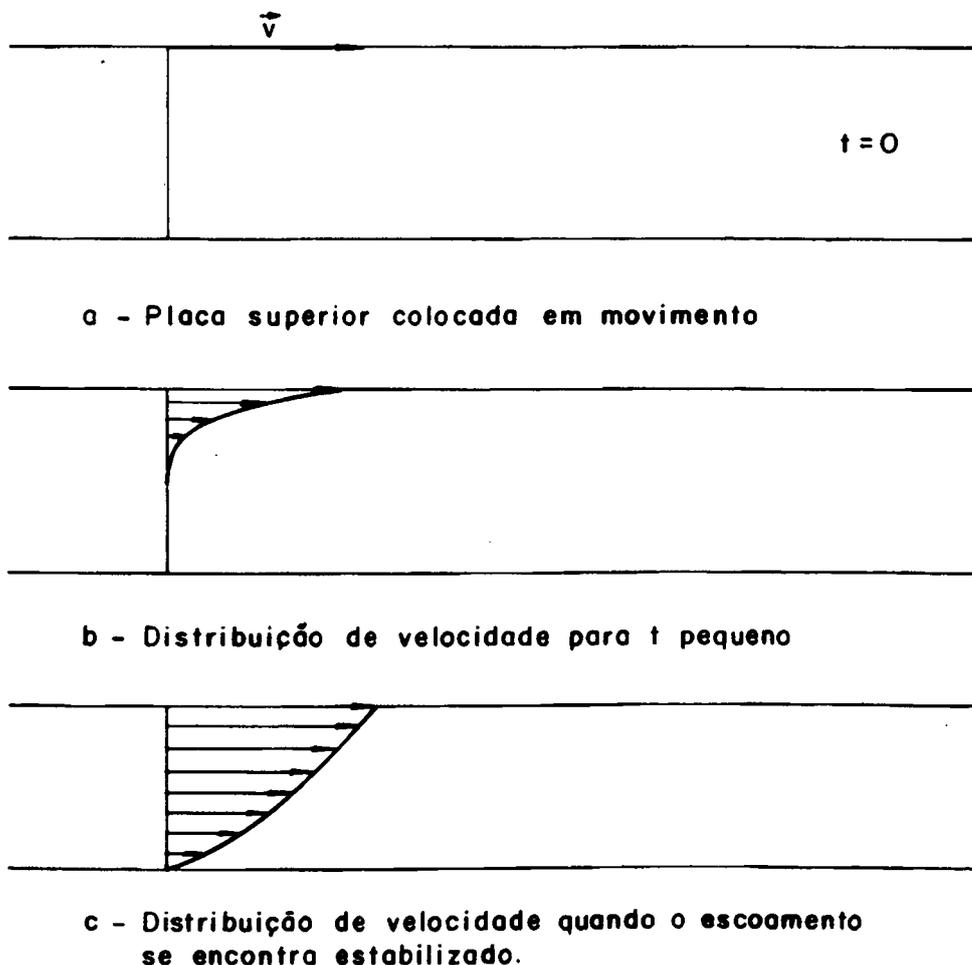


FIGURA 2.1 - Desenvolvimento do perfil de velocidade.

Observe-se que a velocidade da camada que se encontra em contato com a placa em movimento é a mesma da placa, enquanto que a velocidade da camada que se encontra em contato com a placa em repouso é zero. Como as camadas possuem velocidades diferentes e estão em contato umas com as outras, aparecem forças de contato que são exercidas tangencialmente à superfície da camada. Essas forças tangenciais são conhecidas como forças de cisalhamento [24]. Normalmente considera-se a força de cisalhamento por unidade de superfície sobre a qual elas são exercidas, de maneira que a tensão de cisalhamento é definida como:

$$\sigma = \frac{dF}{dA} \quad (2.1)$$

onde  $F$  é a força e  $A$  é a área. Observe-se que  $dF$  está orientada paralelamente ao movimento enquanto que a pressão hidrostática dá origem a forças normais ao plano.

### 2.1.2 - DEFORMAÇÃO DE CISALHAMENTO E TAXA DE DEFORMAÇÃO

Para que se possa entender os conceitos de deformação de cisalhamento e de taxa de deformação, analisar-se-á o que ocorre com a distância que as partículas percorrem e com a velocidade das mesmas (Fig. 2.2) no movimento descrito anteriormente, em que a placa superior está se movendo com velocidade constante  $v$  e a placa inferior se encontra em repouso. De  $t_1$  até  $t_3$  o fluido se encontra em regime de escoamento transitório, isto é, a velocidade das diversas camadas ainda não se estabilizou com o tempo, e de  $t_4$  até  $t_5$  o regime já se estabilizou, chamando-se

então de regime permanente.

Define-se a deformação de cisalhamento para qualquer tempo  $t$ , pela relação

$$\gamma(y,t) = \frac{\partial x(y,t)}{\partial y} \quad (2.2)$$

onde  $y$  é normal a velocidade  $v$  e  $\gamma(y,t)$  representa a tangente ao perfil de deslocamento, num determinado ponto.

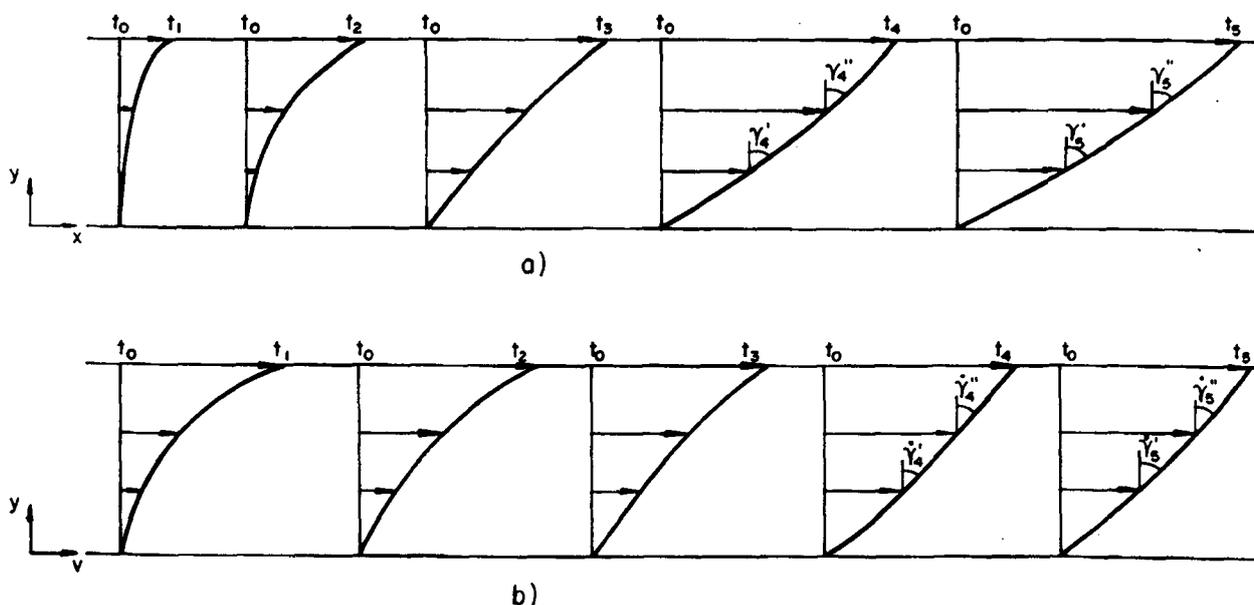


FIGURA 2.2 - Escoamento de um fluido entre duas placas planas:  
(a) perfil de deslocamento, (b) perfil de velocidade.

Observe-se que a tangente está variando, mesmo que o regime seja permanente ( $\gamma_4' \neq \gamma_5'$  e  $\gamma_4'' \neq \gamma_5''$ ), só que neste caso a variação é constante. É claro que também  $\gamma_4' \neq \gamma_4''$  e  $\gamma_5' \neq \gamma_5''$ , pois

as velocidades das camadas são diferentes.

É importante não confundir o perfil de deslocamento com o perfil de velocidade. O primeiro varia mesmo que o regime seja permanente enquanto que o segundo permanece constante neste regime.

No caso particular em que a curva de deslocamento é uma reta, a tangente não dependeria mais da camada considerada, mas somente do tempo conforme pode ser visto na Fig. 2.3. Neste caso  $\gamma_4' \neq \gamma_5' \neq \gamma_6'$ , mas  $\gamma_4' = \gamma_4''$ ,  $\gamma_5' = \gamma_5''$  e  $\gamma_6' = \gamma_6''$ .

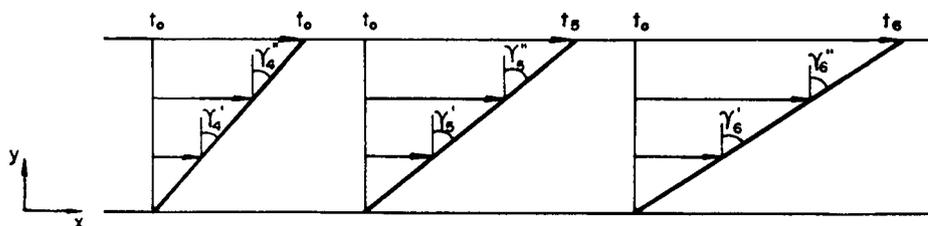


FIGURA 2.3 - Perfil de deslocamento.

Para definir a taxa de deformação analisa-se o comportamento da velocidade durante o escoamento do fluido entre as duas placas (Fig. 2.2.b). Enquanto o regime ainda é transitório o perfil da velocidade modifica pois as velocidades estão variando. Quando o regime se torna permanente este perfil não varia mais, pois a velocidade em cada ponto é constante

Define-se a taxa de deformação como sendo

$$\dot{\gamma} = \frac{d\gamma}{dt} = \frac{d}{dt} \frac{dx}{dy} = \frac{d}{dy} \frac{dx}{dt} = \frac{dv}{dy} \quad (2.3)$$

onde  $\dot{\gamma}$  é a tangente ao perfil de velocidade no ponto. No início do escoamento, enquanto o regime é transitório, a taxa de deformação, está sempre variando. É só observar que a tangente a curva da velocidade, para uma determinada camada está variando. No entanto, quando o perfil se torna plenamente desenvolvido a tangente a curva, para uma determinada camada não varia mais. Portanto  $\dot{\gamma} = 0$  e  $\gamma = \text{cte}$ .

Se o gradiente da velocidade  $dv/dt$  for uniforme, isto é, se o perfil de velocidade for uma reta, então podemos escrever

$$\dot{\gamma} = \frac{V}{Y} \quad (2.4)$$

e a taxa de deformação não varia mais com o tempo, nem depende mais da posição da camada (Fig. 2.4). Neste caso, temos

$$\dot{\gamma}_4' = \dot{\gamma}_4'' = \dot{\gamma}_5' = \dot{\gamma}_5'' = \dot{\gamma}_6' = \dot{\gamma}_6''$$

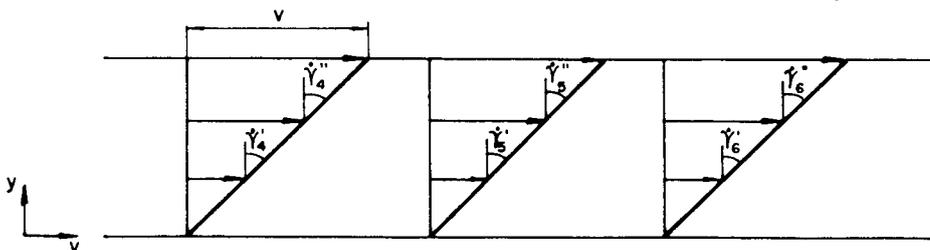


FIGURA 2.4 - Perfil de velocidade

### 2.1.3 - VISCOSIDADE

Agora é possível definir a grandeza fundamental da reologia, a viscosidade (resistência que o fluido apresenta ao escoamento), em termos de quantidades mensuráveis.

A viscosidade  $\eta$  é definida pela equação

$$\eta = \frac{\sigma}{\dot{\gamma}} \quad (2.5)$$

onde  $\sigma$  é a tensão de cisalhamento e  $\dot{\gamma}$  é a taxa de deformação. O recíproco da viscosidade  $\phi = 1/\eta$  é chamado de fluidez.

É muito importante representar o escoamento dos materiais pelas curvas de escoamento, isto é, o gráfico da tensão de cisalhamento versus a taxa de deformação. A curva de escoamento para o fluido newtoniano é uma reta que passa pela origem e cuja inclinação é  $\eta$  (Fig. 2.5).

Alguns autores costumam usar o termo viscosidade para materiais em que  $\eta$  é constante e para os demais  $\eta$  é chamado viscosidade aparente [23].

Quando a curva de escoamento não é uma reta, isto é, a tensão de cisalhamento e a taxa de deformação não variam de forma linear, então a viscosidade é dependente da tensão aplicada. É o que ocorre, por exemplo, com os fluidos dilatantes e pseudoplásticos. Nos fluidos dilatantes a viscosidade aumenta com o aumento da tensão cisalhante e nos pseudoplásticos acontece

o contrário [23]. Nos fluidos newtonianos, conforme pode ser observado através da Fig. 2.5, a viscosidade é constante, independente da tensão aplicada.

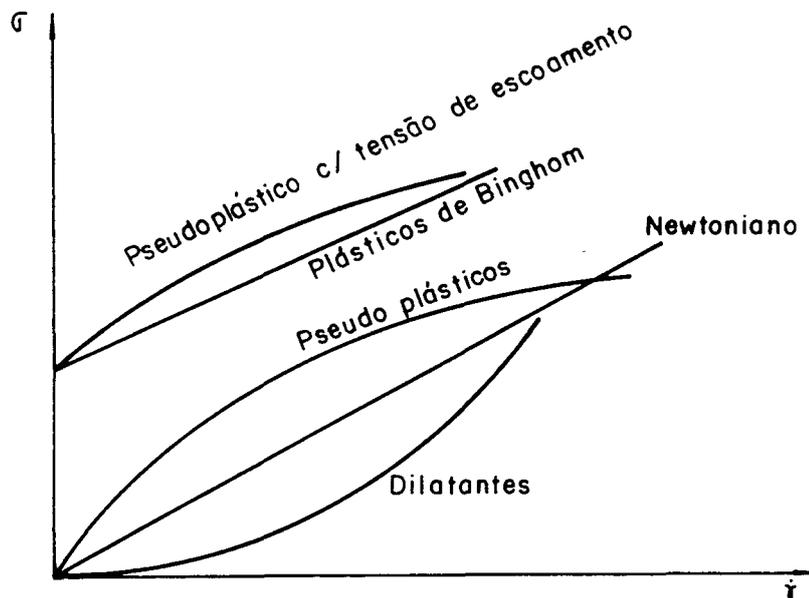


FIGURA 2.5 - Curva de escoamento tensão de cisalhamento vs taxa de deformação para diversos materiais.

Existem ainda certos materiais que apresentam comportamento de sólido e líquido. Para uma tensão aplicada menor que a tensão de escoamento, este não se deforma. Somente quando a tensão aplicada atinge o valor da tensão de escoamento é que este começa a se portar como fluido, podendo então ter um comportamento newtoniano, como é o caso dos plásticos de Bingham, ou então um comportamento dilatante ou pseudoplástico.

Além desses comportamentos que ocorrem devido a variação de tensão aplicada, certos materiais não newtonianos podem

apresentar uma variação na tensão de cisalhamento se a taxa de deformação for mantida constante ou vice-versa. Se a tensão de cisalhamento diminui enquanto a taxa de deformação é mantida constante, o material é chamado tixotrópico. Se a tensão de cisalhamento aumentar, o material é chamado reopéptico. Os materiais tixotrópicos apresentam então uma diminuição da viscosidade com o tempo e os reopépticos um aumento da viscosidade com o tempo.

A viscosidade possui uma unidade muito usada que é o poise. A viscosidade é obtida em poise quando a tensão de cisalhamento ( $\sigma$ ) e a taxa de deformação ( $\dot{\gamma}$ ) são expressas em unidades do sistema CGS e tem dimensões de g/(cm.s). No MKSA a unidade de viscosidade é o Pa.s.

#### 2.1.4 - VISCOSIDADE CINEMÁTICA

A Viscosidade cinemática ( $\nu$ ) de um fluido é definida como:

$$\nu = \frac{\eta}{\rho} \quad (2.6)$$

onde  $\rho$  é a densidade do fluido. Muitos autores costumam chamar  $\eta$  de viscosidade dinâmica para diferenciá-la da viscosidade cinemática.

A unidade da viscosidade cinemática no sistema CGS é o stokes (St) e tem dimensões de cm<sup>2</sup>/s. No sistema MKSA a unidade é o m<sup>2</sup>/s.

### 2.1.5 - RELAÇÕES ENTRE VISCOSIDADES

Existem muitos casos em que o reologista está interessado não na medida absoluta da viscosidade, mas da relação entre viscosidade. É o que acontece quando se quer determinar a viscosidade de soluções, em que se está interessado na influência do soluto e do solvente no comportamento reológico da solução. Os cálculos são feitos em termos de razões das viscosidades.

#### A - Viscosidade Relativa (Razão de viscosidade)

É a razão entre a viscosidade da solução e a viscosidade do solvente.

$$\eta_r = \frac{\eta_{\text{solução}}}{\eta_{\text{solvente}}} = \frac{\eta}{\eta_s} \quad (2.7)$$

onde  $\eta$  é a viscosidade da solução e  $\eta_s$  é a viscosidade do solvente.

#### B - Viscosidade Específica

A viscosidade específica de uma solução é o aumento da viscosidade, devido a presença do soluto dividido pela viscosidade do solvente puro.

$$\eta_{sp} = \frac{\eta_{\text{solução}} - \eta_{\text{solvente}}}{\eta_{\text{solvente}}} = \eta_r - 1 \quad (2.8)$$

### C - Viscosidade Reduzida (Número de viscosidade)

É a razão entre a viscosidade específica e a concentração.

$$\eta_{red} = \frac{\eta_{sp}}{c} = \frac{\eta_{solução} - \eta_{solvente}}{\eta_{solvente} \cdot c} = \frac{\eta_r - 1}{c} \quad (2.9)$$

### D - Viscosidade Inerente

É a razão do logaritmo da viscosidade relativa com a concentração.

$$\eta_{inh} = \frac{\ln \eta_r}{c} = \frac{2,3 \log \eta_r}{c} \quad (2.10)$$

### E - Viscosidade Intrínseca

As viscosidades definidas anteriormente estão relacionadas com a concentração da solução. Para que se possa relacionar a viscosidade com a massa molar e não com a concentração, toma-se o limite da viscosidade reduzida ou da viscosidade inerente quando a concentração tende a zero. Ao se plotar a viscosidade reduzida, ou a viscosidade inerente [25], versus a concentração, se os pontos forem distribuídos de tal maneira que possam ser unidos por uma linha reta, onde esta reta corta o eixo da viscosidade reduzida ou da viscosidade inerente, temos o valor da viscosidade intrínseca conforme pode ser visto na Fig. 2.6.

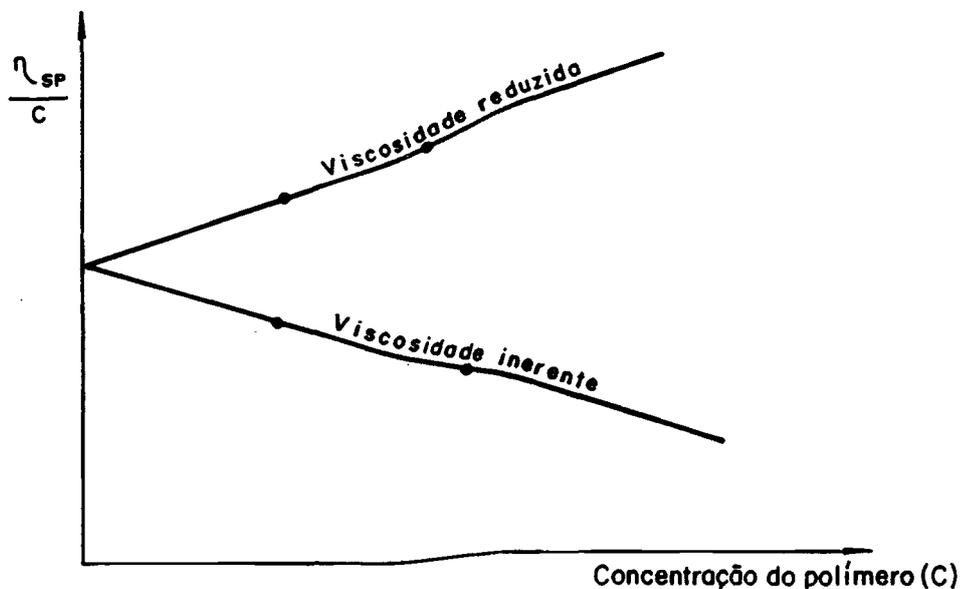


FIGURA 2.6 - Gráfico da viscosidade intrínseca (reta superior) e da viscosidade inerente (reta inferior) contra a concentração.

Temos, então

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{\eta_{sp}}{c} = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{(\eta_r - 1)}{c} \quad (2.11)$$

ou que:

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \eta_{inh} = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{\ln \eta_r}{c} \quad (2.12)$$

Este valor crítico para a concentração zero  $[\eta]$  pode ser relacionado com a massa molar.

## 2.2 - SOLUÇÕES DE POLÍMEROS

Normalmente uma solução pode ser obtida pela mistura de líquidos ou pela dissolução de sólidos em líquidos. A característica principal destas soluções é a capacidade que elas apresentam de se escoarem, o que permite a determinação das propriedades reológicas, através da medida de viscosidade.

A obtenção de uma solução de polímeros se dá pela mistura de dois componentes com coeficientes de viscosidade muito diferentes. A viscosidade de um polímero, por exemplo, está em torno de  $10^{11}$  a  $10^{14}$  poises [26], enquanto que a viscosidade de uma solução com soluto de baixa massa molar é em torno de 0,01 poise.

Esta grande diferença, devido ao tamanho das moléculas, influi muito nas propriedades mecânicas das soluções, que variam muito para as soluções de baixa e alta concentração. Como a concentração das soluções analisadas neste trabalho variam bastante será feito um breve estudo sobre as soluções poliméricas diluídas e concentradas.

Como foi dito na seção 2.1 normalmente não se usa o valor absoluto da viscosidade de uma solução polimérica, mas a relação entre viscosidade da solução e viscosidade do solvente (viscosidade relativa).

### 2.2.1 - NATUREZA DA VISCOSIDADE NAS SOLUÇÕES DE POLÍMEROS

O polímero ao ser adicionado a um líquido molecular (solvente) provocará uma modificação nas características deste, de maneira que a viscosidade da solução resultante irá depender da conformação das macromoléculas no solvente.

Num escoamento laminar de uma solução polimérica as macromoléculas estão sujeitas a um movimento de translação, térmico e de rotação. O movimento de translação ocorre pela orientação das macromoléculas no sentido do escoamento. Esta orientação irá depender da razão entre o movimento térmico da macromolécula e da tensão cisalhante ou do gradiente de velocidade aplicado. Quanto maior o gradiente de velocidade, menor será o efeito do movimento térmico e quanto maior o efeito da orientação, menor será a viscosidade. Para uma temperatura constante quanto mais diluída a solução, maior será a intensidade do movimento térmico. É por esta razão que nas soluções concentradas a viscosidade diminui mais rapidamente com o aumento da tensão de cisalhamento, onde o grau de orientação das macromoléculas é maior [26].

No escoamento laminar onde as camadas se movimentam com velocidades diferentes, uma macromolécula que se encontra com parte numa camada, parte em outra camada irá se mover com velocidades diferentes. Como resultado a molécula estará sob a ação de forças que farão com que ela entre em rotação durante o escoamento.

Este movimento de rotação, juntamente com o movimento de translação, provoca um atrito entre as macromoléculas e as

moléculas do solvente, cuja manifestação macroscópica é um aumento da viscosidade da solução em relação a viscosidade do solvente puro. O aumento da viscosidade devido a rotação individual das macromoléculas é estimado pela viscosidade intrínseca  $[\eta]$ , isto é, a viscosidade reduzida ou inerente extrapolada para concentração zero.

### 2.2.2 - CURVA DE ESCOAMENTO

Uma característica importante das soluções de polímeros é a possibilidade que se tem de se obter uma curva completa de escoamento. Para que se possa obter uma curva deste tipo inicia-se com um valor bem baixo de  $\dot{\gamma}$  (taxa de deformação) e  $\sigma$  (tensão de cisalhamento) e se vai aumentando estas grandezas gradualmente. O valor de  $\eta$  (viscosidade) quando  $\sigma$  e  $\dot{\gamma}$  tendem a zero é chamada viscosidade cisalhante nula ( $\eta^0$ ) ou viscosidade inicial ( $\eta_{in}$ ) e o valor de  $\eta$  quando  $\sigma$  e  $\dot{\gamma}$  tendem a infinito é chamado de viscosidade mínima ( $\eta_{min}$ ) [27].

Nestes extremos da curva as viscosidades são independentes da taxa de deformação e da taxa cisalhante. Isto ocorre porque quando  $\sigma$  e  $\dot{\gamma}$  são muito pequenos o escoamento praticamente não causa mudanças na estrutura do polímero. As poucas deformações que ocorrem nas moléculas são muito menores que o rearranjo espontâneo que elas apresentam devido ao seu movimento térmico, de maneira que não se detecta variação na viscosidade. Já quando  $\sigma$  e  $\dot{\gamma}$  atingem valores muito grandes

ocorre uma mudança na estrutura do polímero, muito maior que a provocada pelo movimento térmico, de tal maneira que se forem aumentadas ainda mais as taxas de deformações e tensões a estrutura do polímero não é mais afetada e conseqüentemente a viscosidade não varia. Esta condição corresponde a um escoamento com viscosidade constante chamada viscosidade newtoniana mínima.

Estes dois extremos de viscosidade limitam a região de escoamento não newtoniana chamada de viscosidade estrutural. Esta é a parte média da curva na qual a mudança dos valores de  $\dot{\gamma}$  e  $\sigma$  envolvem uma mudança na estrutura do polímero e que pode ser facilmente detectada por medidas da viscosidade. Neste caso a proporcionalidade entre  $\sigma$  e  $\dot{\gamma}$  desaparecem de tal maneira que a viscosidade passa a depender da taxa de deformação e da tensão de cisalhamento (escoamento não newtoniano).

Como a viscosidade normalmente diminui com o aumento de  $\sigma$  e  $\dot{\gamma}$  então  $\eta_{in}$  corresponde a região de maior viscosidade e  $\eta_{min}$  a região de menor viscosidade ( $\eta^0 = \eta_{in} > \eta_{min}$ ), conforme Fig. 2.7 [27]. Tais curvas completas podem ser obtidas com sistemas poliméricos de baixa massa molar, soluções diluídas de polímeros e soluções poliméricas com macromoléculas não muito flexíveis.

Ao se determinar a viscosidade intrínseca, as medidas devem ser feitas quando o escoamento é newtoniano [26]. Normalmente isto é obtido quando  $\sigma$  e  $\dot{\gamma}$  são muito pequenas ou então se extrapolando o gráfico de  $\log \eta$  vs  $\dot{\gamma}$  ou  $\log \eta$  vs  $\sigma$  para taxa zero ou tensão zero.

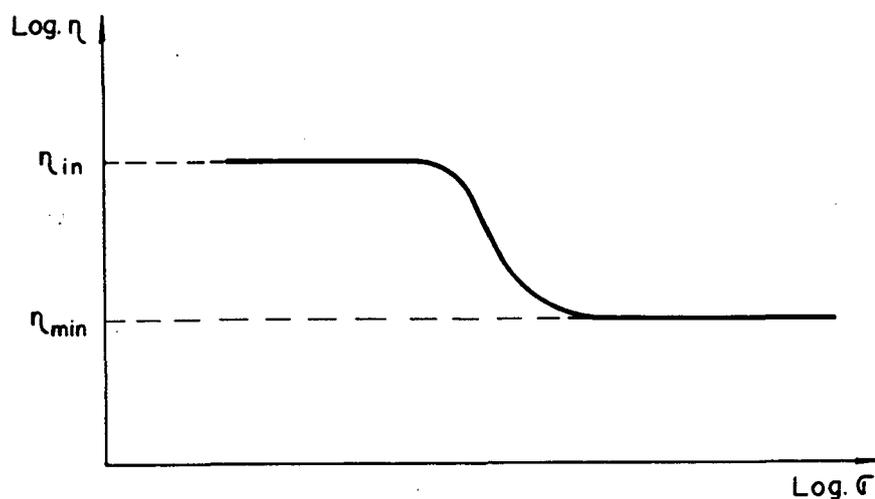


FIGURA 2.7 - Curva completa de escoamento mostrando o logaritmo da viscosidade vs o logaritmo da tensão para solução diluída de polímero.

### 2.2.3 - SOLUÇÕES DILUÍDAS DE POLÍMEROS

Segundo Tager [26] uma solução polimérica é dita diluída quando esta contém menos que 1g de soluto em 100 ml de solução. Neste caso cada molécula se comporta como se fosse uma molécula independente das demais. Isto ocorre porque as moléculas praticamente não interagem umas com as outras.

#### 2.2.3.1 - Efeito da massa e da forma molecular na viscosidade

Observa-se experimentalmente que para soluções diluídas de polímeros a viscosidade intrínseca  $[\eta]$  está relacionada com a

massa molar pela equação de Mark-Houwink

$$[\eta] = KM^a \quad (2.13)$$

onde  $M$  é a massa molar do polímero dissolvido e  $K$  e  $a$  são constantes que caracterizam o sistema polímero-solvente.

Para polímeros de cadeias flexíveis  $0,5 \leq a < 1$  e para polímeros de cadeias rígidas  $a$  pode ser maior que 1.

O método experimental de determinação da massa molar através de medidas de viscosidade é um dos métodos mais simples para se determinar a massa molar do polímero. No entanto o valor da massa molar obtida não é muito preciso porque a viscosidade não depende somente da massa molar, mas também da forma da molécula. Para uma mesma massa molar, uma molécula pode ser linear ou ramificada, o que implica em moléculas com tamanhos e formas diferentes. Como a viscosidade intrínseca varia para moléculas com formas diferentes, este método não é recomendado para se determinar a massa de moléculas absolutas, mas somente mudanças na massa molar para um determinado tipo de polímero [26].

Como foi dito, a viscosidade das soluções diluídas é muito afetada pela massa molar e pela forma molecular do polímero dissolvido. Da equação (2.12), ve-se que a viscosidade intrínseca aumenta com o aumento da massa molar do polímero, isto é, o valor da ordenada em que  $\eta_{sp}/c$  intercepta o eixo das ordenadas aumenta com o aumento da massa molar (Fig. 2.8).

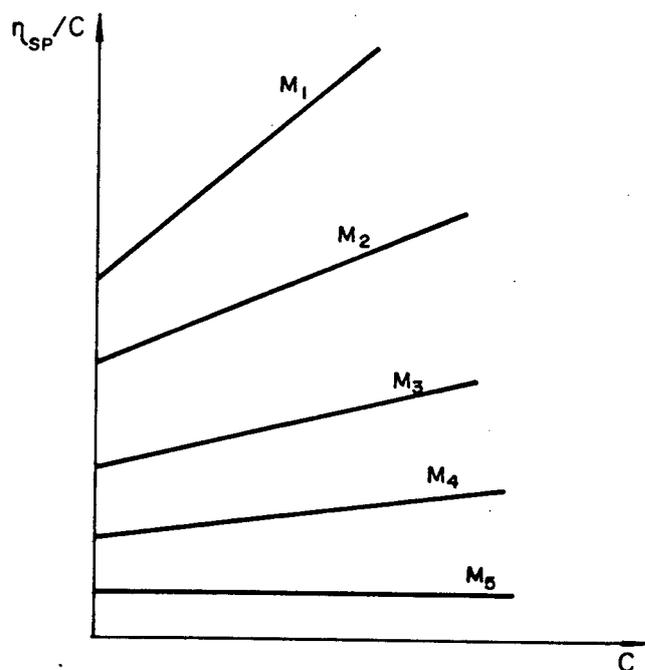


FIGURA 2.8 - Dependência da viscosidade específica com a concentração para polímeros com massas molares diferentes (  $M_1 > M_2 > M_3 > M_4 > M_5$  )

Se  $\eta_{sp}/c$  ou  $\ln \eta_r/c$  for plotado em relação a concentração (Fig. 2.6), tem-se

$$\frac{\eta_{sp}}{c} = [\eta] + ac \quad (2.14)$$

$$\frac{\ln \eta_r}{c} = [\eta] - ac \quad (2.15)$$

onde  $a$  é a inclinação da reta. Os resultados da literatura mostram que esta inclinação é proporcional ao quadrado da

viscosidade intrínseca.

Tem-se então que

$$\frac{\eta_{sp}}{c} = [\eta] + K' [\eta]^2 c \quad (2.16)$$

$$\frac{\ln \eta_r}{c} = [\eta] - K'' [\eta]^2 c \quad (2.17)$$

onde  $K'$  e  $K''$  são constantes e  $K' - K'' = 1/2$  [33].

A equação (2.16) é conhecida como equação de Huggins e a equação (2.17) como equação de Kraemer. Estas equações são válidas somente para soluções diluídas onde  $\eta_r$  é menor que 2 [28].

#### 2.2.3.2 - Efeito do Solvente na viscosidade da solução de polímero

A viscosidade intrínseca e a inclinação da reta  $\eta_{sp}/c$  ou  $\ln \eta_r/c$  versus  $c$ , dependem do tipo de solvente. Isto ocorre porque o polímero apresenta diferentes conformações dependendo do solvente.

Devido a este comportamento do polímero perante o solvente tem-se que:

a) em solvente pobre o polímero interage pouco com o solvente, havendo então uma maior interação polímero-polímero e conseqüentemente a cadeia se enrolará.

b) em bom solvente ocorre uma maior interação polímero-solvente de tal maneira que a cadeia não se enrolará.

Como uma cadeia enrolada oferece menos resistência ao escoamento do que uma cadeia esticada, então a viscosidade intrínseca num solvente pobre é menor do que num bom solvente[26].

#### 2.2.4 - SOLUÇÃO CONCENTRADA DE POLÍMERO

Uma solução concentrada é aquela em que as macromoléculas da solução interagem entre si, sendo que esta interação irá depender do número de macromoléculas na solução, das características (conformação, ramificações, massa molar) das cadeias macromoleculares e da natureza do solvente. A interação entre as macromoléculas pode aumentar muito a viscosidade da solução.

A concentração de uma solução normalmente é determinada através da concentração percentual. Uma outra maneira de se determinar a faixa de concentração da solução é o produto da concentração pela viscosidade intrínseca ( $c[\eta]$ ). Segundo Vinogradov [27] a transição de uma solução diluída para uma solução concentrada corresponde a valores de  $c[\eta]$  da ordem de

várias unidades. Para Tager [26] esta transição pode variar de menos de 1% para moléculas longas e rígidas à 10% para polímeros flexíveis de baixa massa molar.

### **Efeito da concentração, massa molar, temperatura e solvente na viscosidade inicial**

Sendo a viscosidade newtoniana inicial ( $\eta_{in} = \eta^0$ ) obtida quando a solução é submetida a uma pequena tensão inicial ( $\sigma \rightarrow 0$ ) ou a uma baixa taxa de deformação ( $\dot{\gamma} \rightarrow 0$ ), ela nos fornece as características de um sistema sem estruturas quebradas. É por este motivo que a viscosidade newtoniana inicial é tão importante para o estudo da estrutura da solução.

A viscosidade newtoniana inicial depende da concentração, da massa molar do polímero dissolvido, da temperatura e da natureza do solvente.

Muitos reologistas tem tentado estabelecer uma relação entre viscosidade, concentração e massa molar do polímero para soluções concentradas, mas somente relações empíricas é que tem sido obtida. A mais importante destas equações é aquela envolvendo a viscosidade inicial de soluções de polímeros, a concentração e a massa molar, da seguinte forma

$$\eta^0 = K c^\alpha M^\beta \quad (2.18)$$

onde  $K$ ,  $\alpha$  e  $\beta$  são constantes.

Os coeficientes  $\alpha$  e  $\beta$  da eq. (2.18) de maneira geral são função da concentração, aumentando com o aumento desta. No entanto a partir de um certo valor alto de concentração os coeficientes  $\alpha$  e  $\beta$  variam da mesma maneira, de modo que a sua razão permanece constante. Esta razão está próxima do valor de  $a$  na equação de Mark-Houwink. A diferença entre o valor de  $\beta/\alpha$  e  $a$  não é maior do que 10-15 por cento.

Quando o solvente usado é um solvente teta a razão entre  $(\beta/\alpha)$  é próxima de 0,5 e para um bom solvente esta razão se aproxima de 1,0.

Se  $(\beta/\alpha) = a$ , então a eq. (2.18) pode ser reescrita da seguinte forma

$$\eta^0 = K (c M^{\beta/\alpha})^\alpha = K (c M^a)^\alpha \quad (2.19)$$

isto é,  $\eta^0$  é função de  $cM^a$ , o que é equivalente ao uso da concentração adimensional  $c[\eta]$  como argumento. Logo, tanto a concentração  $c[\eta]$  como a quantidade  $(cM^a)$  podem ser usadas como argumento quando se descreve a dependência da concentração com a viscosidade.

O efeito da natureza do solvente nas propriedades de escoamento das soluções de polímeros depende da faixa de

concentração do polímero. Por exemplo, em baixa concentração a viscosidade de uma solução polimérica em solvente pobre é menor do que em bom solvente, como foi visto anteriormente. Mas a medida que a concentração vai aumentando a viscosidade da solução em solvente pobre aumenta mais rapidamente que a do bom solvente, de maneira que para altas concentrações a viscosidade da solução polimérica em solvente pobre é maior do que em bom solvente.

Com o aumento da temperatura a viscosidade newtoniana inicial da solução de polímero irá diminuir. Para pouca variação de temperatura o gráfico  $\log \eta$  versus  $1/T$  são linhas retas, mas quando a variação de temperatura aumenta bastante esta dependência não é mais linear.

Como os segmentos de polímero na solução estão sempre rodeados por moléculas de solvente, existe uma fricção entre essas moléculas, e tanto os segmentos como as pequenas moléculas do solvente podem mudar de posição dependendo da barreira de potencial que separa uma posição do monômero do outro. A energia de ativação (energia que a molécula possui, necessária para ultrapassar esta barreira) gasta neste processo pode ser calculada da inclinação da reta de  $\log \eta$  versus  $1/T$ . Se esta dependência não for linear, o calor de ativação do escoamento depende, então, da temperatura e é chamado de calor aparente de ativação. A inclinação da reta, e conseqüentemente o calor de ativação do escoamento depende da natureza do polímero dissolvido e da interação deste com o solvente. Se a variação de concentração é muito grande o calor de ativação de escoamento varia não linearmente com a concentração. Este aumento se dá de

maneira abrupta em altas concentrações no caso de soluções nas quais suas temperaturas estão próximas da temperatura de transição vítrea. O calor de ativação de escoamento de uma solução depende da massa molar do polímero somente nas regiões de baixa massa molar.

#### 2.2.5 - CURVAS MESTRAS DE VISCOSIDADE CISALHANTE NULA PARA SOLUÇÕES DE POLÍMEROS

A viscosidade de uma solução polimérica depende de diversos fatores tais como massa molar, concentração e temperatura. Todos esses fatores alteram a viscosidade modificando a interação intramolecular ou alterando a cinética da molécula ou ainda, para alta concentração, afetando a interação entre as moléculas.

O efeito da concentração pode ser levado em consideração definindo a concentração reduzida  $c[\eta]$ , obtida pelo produto da viscosidade intrínseca pela concentração, e o efeito da interação pode ser levado em consideração multiplicando a viscosidade reduzida pela constante de Martin. Como as propriedades reológicas da solução são em geral caracterizadas pelos parâmetros de interação e cinética da fase diluída é possível, redefinindo as variáveis obter curvas para viscosidade que independem do solvente e do comprimento da cadeia do polímero. Estas curvas são chamadas curvas mestras de viscosidade cisalhante nula.

Para que os resultados experimentais das relações entre viscosidades e concentrações obtidas para polímeros com diferentes massas molares possam ser generalizados, Simha et alli [8] introduziram o conceito de viscosidade reduzida

$$\bar{\eta} = \frac{\eta_{sp}^0}{\bar{c}} = \frac{\eta_{sp}^0}{c[\eta]} = \frac{\eta^0 - \eta_s}{\eta_s c[\eta]} \quad (2.20)$$

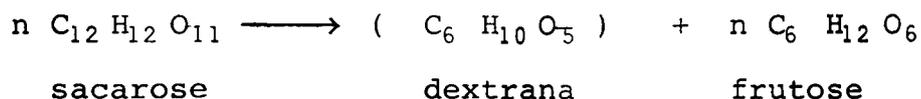
onde  $\eta^0$  é a viscosidade inicial da solução (viscosidade cisalhante nula) e  $\eta_s$  é a viscosidade do solvente.

Para um grande número de polímeros o uso das variáveis  $\bar{\eta}$  e  $\bar{c}$  permite colocar sobre uma mesma curva todas as medidas de viscosidades das soluções. Para cada solvente e polímeros homólogos com diferentes massas molares é obtida uma curva deste tipo, chamada curva mestra de viscosidade.

Para polímeros com cadeias flexíveis a curva mestra pode abranger uma região de solução infinitamente diluída até uma região de polímeros fundidos. Para polímeros de cadeias rígidas essa região já não é tão abrangente.

#### 2.2.6 - DEXTRANAS

Dextranas são polissacarídeos que podem ser sintetizados a partir da sacarose pela bactéria não patogênica **leuconostoc mesenteroides** e **leuconostoc dextransicum**, produzindo assim dextrana e liberando frutose [12], conforme a seguinte equação



A dextrana é um polímero em que o número de unidades monoméricas  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$  varia muito, o que dará origem a produtos com diferentes massas molares. Essa diferença é que irá determinar o uso do produto. Por exemplo, dextransas de baixa massa molar quando dissolvidas em soro fisiológico são muito usadas como substitutos do plasma sanguíneo [20].

Algumas aplicações de dextransas com diferentes massas molares são listadas na tabela I [12,29].

A utilização da dextrana como substituto do plasma depende muito do tamanho da macromolécula que deverá ser da ordem do tamanho das proteínas do plasma. Desta maneira elas permanecerão por um certo tempo dentro dos vasos sanguíneos sem que sejam imediatamente filtradas pelos rins ou através das paredes dos vasos. Se as dextransas apresentarem massas molares muito diferentes poderão causar danos ao organismo. É então necessário que as amostras tenham massa molar homogênea. Para que isto seja possível é usada a técnica de precipitação fracionada, que consiste na adição gradual de um não solvente (álcool etílico ou metílico) em soluções aquosas de dextransas de maneira tal que estas irão se precipitando conforme a massa molar [20].

Determina-se então a massa molar destas amostras através

de técnicas como a osmometria, espalhamento de luz, viscosimetria, velocidade de sedimentação difusão, equilíbrio de sedimentação. Dentre estas técnicas a de uso mais simples é a de medidas de viscosidades, usada neste trabalho, cuja descrição do aparelho e procedimento experimental utilizado são feitos no próximo capítulo.

TABELA I - Aplicações das dextranas.

Massa molar	Forma empregada	Aplicação
75.000 25.000	6% concentradas em 0,9% de solução de cloreto de sódio.	Substituto do plasma sanguíneo.
250.000-500.000	Soluções concentradas.	Separação e concentração de plaquetas sanguíneas e preservação dos leucócitos.
75.000 25.000	10% - 12% concentradas em solução aquosa ou de dextrose.	Tratamento de hipoproteïnemia e de edema cerebral.
40.000 20.000	10% concentrada em 0,9% de solução de cloreto de sódio.	Aumento da fluidez do sangue.

10.000 - 30.000	Solução aquosa.	Estabilizador de materiais que se ressecam quando congelados, tais como vacinas e bactérias.
7.000 - 10.000	Sulfato de dextrana.	Anticoagulante.
18.000 - 7.400	Solução aquosa diluída	Meio inibidor da polimerização de monômeros insaturados.
40.000-180.000	Dextrana, sulfato de dextrana, carboximetil dextrana.	Separação de partículas e macromoléculas em sistemas líquidos de duas fases.
30.000 -2.0x10 <sup>6</sup>	Dietilaminoetil e carboximetil derivados de gel dextr. reticulada	Fracionamento de proteínas, ácidos nucleicos e polissacarídeos.
2.5x10 <sup>5</sup> -5.0x10 <sup>5</sup>	Soluções concentradas.	Separação e concentração de plaquetas sanguíneas, preservação dos leucócitos.

## **CAPÍTULO 3**

### **APARELHO E PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL**

O aparelho usado neste trabalho é uma adaptação do reo-viscosímetro conforme Hoeppler, fabricado por VED MLW - Prufgerate-Werk Medingen. Foram utilizados os tubos e as esferas do aparelho original e as demais partes foram adaptadas. O aparelho adaptado apresenta as mesmas características do original, podendo ser utilizado no estudo de fluidos não-newtonianos.

#### **3.1 - CARACTERÍSTICAS DO APARELHO**

O princípio de funcionamento do reo-viscosímetro (reometro de balança) está baseado no escoamento de fluidos em torno de uma esfera rígida, como ocorre também com o viscosímetro de Hoeppler. No entanto, o funcionamento do reo-viscosímetro difere do viscosímetro de Hoeppler porque no primeiro a esfera desce sob pressão, o que permite não só a determinação da viscosidade de líquidos newtonianos, mas também a determinação de propriedades do escoamento de líquidos não newtonianos. Desta maneira é possível determinar as características do escoamento de soluções, emulsões, suspensões, óleos, tintas, vernizes, sangue, pastas e

muitos outros produtos cuja faixa de viscosidade estejam dentro das especificações do aparelho.

O reo-viscometro possui cinco recipientes de medição com diferentes diâmetros internos o que permite abranger uma faixa de viscosidade muito ampla. No aparelho original o limite de viscosidade é de 4 a  $4 \times 10^6$  cp. Durante o trabalho, devido a faixa de concentrações analisadas e as características das soluções, só foi utilizado o tubo de menor diâmetro e a faixa medida foi de 0,64 a 43,10 cp.

No aparelho original a distância de medição é de 30 mm num intervalo de tempo que varia de 20 a 200 s. No aparelho adaptado a distância de medição é de 15 mm e devido as modificações introduzidas o intervalo de tempo variou de 10 a 400s, o que equivaleria no aparelho original a um intervalo de tempo de 20 a 800 s.

Como se encontra acoplado ao aparelho um controlador de temperatura é possível então variar a temperatura da amostra em análise.

O reo-viscometro possui uma série de vantagens em relação aos demais aparelhos que se baseiam na queda de uma esfera no líquido. Uma delas é que não é necessário se conhecer a densidade da substância a ser medida. É possível também medir a viscosidade de meios escuros e turvos e a quantidade de amostra necessária é pequena, variando de 16 a 25 ml conforme o recipiente utilizado.

### 3.1.1 - DESCRIÇÃO DO APARELHO

Na adaptação feita foram utilizados os tubos de medição e a esfera do aparelho original. Os recipientes para amostra são em número de cinco e apresentam diâmetros internos diferentes conforme a faixa de viscosidade que será utilizada. Segundo os fabricantes as especificações são

Número do recipiente	Alcance das medidas (cp)
0,01	4 a 280
0,10	20 a $4 \times 10^3$
1,00	200 a $4 \times 10^4$
10,00	$2 \times 10^3$ a $4 \times 10^5$
100,00	$2 \times 10^4$ a $4 \times 10^6$

O aparelho é formado basicamente de uma balança e do recipiente de medida propriamente dito. Um esquema do aparelho é mostrado na Fig. 3.1. A balança é constituída por uma barra que se encontra apoiada no cutelo o que dá origem a dois braços. A esfera de vidro é fixa de maneira rígida a uma haste de inox que está presa de maneira móvel ao braço da balança. O braço no qual a haste está presa possui um comprimento bem maior para que o desvio horizontal da haste durante o movimento de descida da esfera seja mínimo. Na extremidade do outro braço são colocados os pesos para se equilibrar a balança. Na parte superior da haste foi colocado um suporte onde serão depositados os pesos responsáveis pela variação da tensão de cisalhamento.

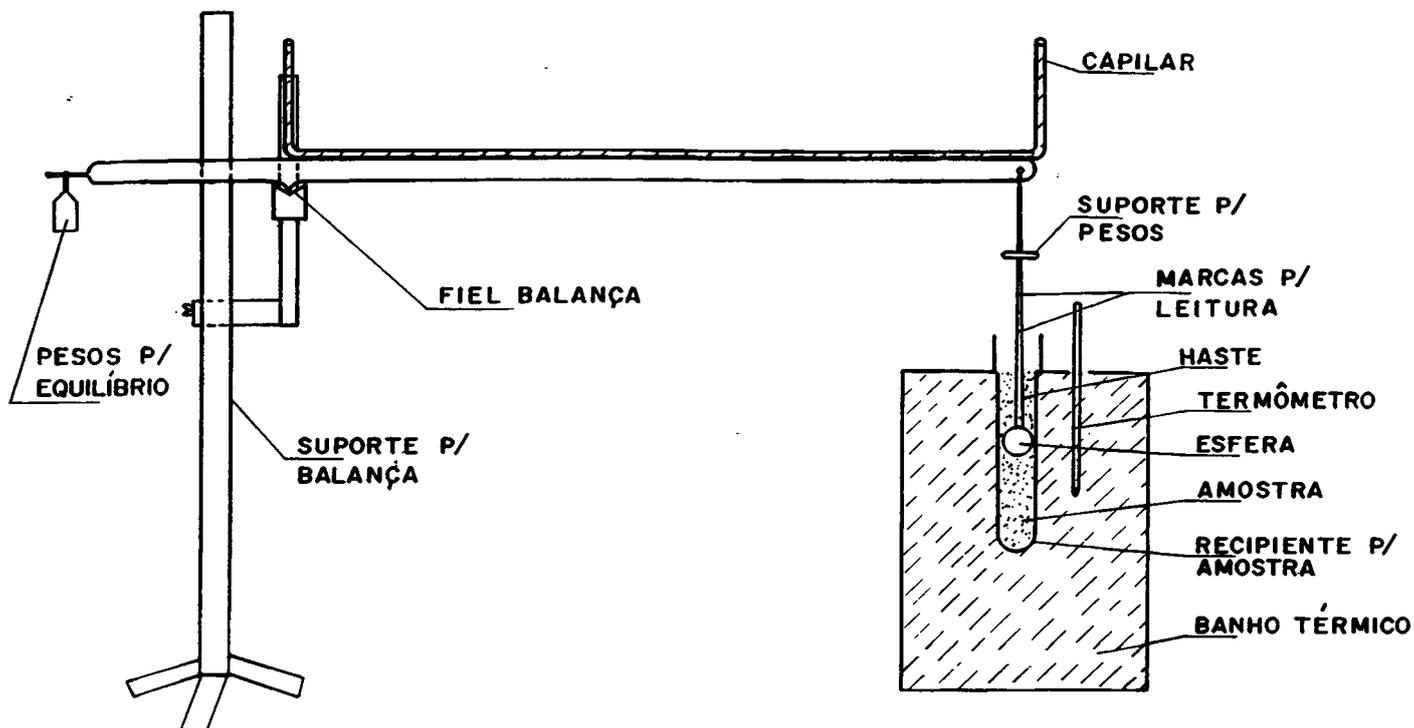


FIGURA 3.1 - Esquema do reoviscometro mostrando as partes mais importantes.

A haste apresenta duas ranhuras com 15 mm de distância uma da outra, sendo o tempo de descida da esfera entre essas duas marcas cronometrado. O cronômetro utilizado é de tipo digital com a precisão de centésimos de segundo.

O recipiente com a amostra fica imerso no banho térmico circulante com temperatura controlada. O controle da temperatura é feito por um controlador termostático e a temperatura do banho é medida com um termômetro colocado junto a amostra.

### 3.1.2 - PRINCÍPIO FÍSICO DE FUNCIONAMENTO DO APARELHO

O funcionamento do reômetro de balança está baseado no movimento de uma esfera sob pressão através da substância a ser medida. Para que se possa entender seu funcionamento primeiramente se analisará o movimento de uma esfera através de um líquido.

Quando uma esfera de raio  $R$  e densidade  $\rho_s$  é solta em um líquido várias forças irão atuar sobre a esfera conforme Fig. 3.2. O peso da esfera, causado pela ação de gravidade, faz com que ela desça através do líquido. A força que atua sob esta esfera devido a ação da gravidade é dada por:

$$F_g = \frac{4}{3} \pi R^3 \rho_s g \quad (3.1)$$

onde  $g$  é a aceleração da gravidade e  $\rho_s$  é a densidade da esfera

Devido ao empuxo sofrido pela esfera no líquido, atua sob a esfera uma força de sentido contrário ao deslocamento:

$$F_e = - \frac{4}{3} \pi R^3 \rho g \quad (3.2)$$

onde  $\rho$  é a densidade do líquido.

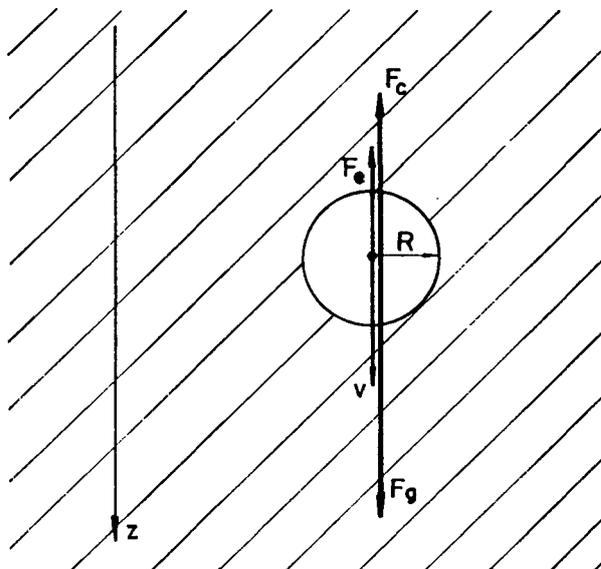


FIGURA 3.2 - Forças que atuam sobre uma esfera que está escoando em um líquido.

Devido ao movimento da esfera através do líquido aparece uma força de cisalhamento provocada pelo atrito de esfera com o líquido e cuja expressão é dada pela lei de Stokes

$$F_c = -6 \pi R \eta v \quad (3.3)$$

onde  $\eta$  é a viscosidade do líquido,  $v$  é a velocidade da esfera no líquido e  $R$  é o raio da esfera.

Assim que o movimento se estabelece a esfera começa a descer com velocidade constante e a resultante das forças que atuam sobre ela é nula.

Temos então que

$$\frac{4}{3} \pi R^3 \rho_S g - \frac{4}{3} \pi R^3 \rho g - 6 \pi R \eta v = 0 \quad (3.4)$$

De maneira que a viscosidade será dada por

$$\eta = \frac{2}{9} (\rho_S - \rho) \frac{gR^2}{v} \quad (3.5)$$

No reômetro de balança a esfera não é solta no líquido, mas colocada em equilíbrio no líquido com ajuda da balança, de tal maneira que a resultante de todas as forças que atuam sobre a esfera sejam nulas. No momento em que se adiciona o peso as seguintes forças atuarão sobre a esfera.

a) Força devido ao peso de massa  $m$  que está atuando sobre a esfera

$$F_p = mg \quad (3.6)$$

b) Força que aparece devido ao movimento da esfera no líquido:

$$F_c = -6 \pi R \eta v \quad (3.7)$$

Quando o regime se torna permanente temos que

$$\eta = \frac{mg}{6\pi R v} \quad (3.8)$$

Para se obter as equações (3.5) e (3.8) considerou-se que a esfera estava se movendo em um líquido de volume infinito e com velocidade muito pequena. Como na realidade o movimento da esfera ocorre dentro de um cilindro de paredes muito estreitas e de pequeno comprimento é necessário que se faça certas correções para que se possa obter a viscosidade absoluta.

### Correção devido ao número de Reynolds

A lei Stokes foi obtida supondo que a velocidade da esfera fosse bem baixa de tal maneira a não causar turbulência no escoamento. Para que isto seja possível é necessário que o número de Reynolds ( $N_{Re}$ ) seja menor que 1, isto é

$$N_{Re} = \frac{2 R v \rho}{\eta} < 1 \quad (3.9)$$

onde  $R$  é o raio da esfera,  $\rho$  é a densidade do fluido,  $v$  é a velocidade da esfera e  $\eta$  é a viscosidade do fluido.

Se no entanto for usado o fator de correção de Oseen e Goldstein [30], Eq.(3.10), em termos de uma série infinita, a correção é aplicável também a casos onde a velocidade de queda da esfera é mais elevada.

$$\eta = \eta_s / [1 + (3/16)N_{Re} - (19/1280)N_{Re}^2 + (71/20480)N_{Re}^3 \dots] \quad (3.10)$$

na Eq. (3.10)  $\eta_s$  é a viscosidade calculada pela Eq. (3.5) ou

(3.8). Com este fator de correção é possível obter  $N_{Re}$  no valor de até 2. Para Número de Reynolds maior que 2 a série não converge.

### Correção devido a parede

As Eqs. (3.5) e (3.8) devem ser corrigidas levando em conta o efeito que a parede do cilindro irá exercer aumentando a resistência ao escoamento da esfera. Para uma razão entre os raios tal que  $R/R_c < 0,06$ , onde  $R$  é o raio da esfera e  $R_c$  o raio do cilindro, Ladenburg [31] mostrou que

$$\eta = \eta_s / [1 + 2,1 R / R_c] \quad (3.11)$$

Quando  $R/R_c = 0,32$ , a equação de Ladenburg é melhorada por Faxén [32] de tal maneira que:

$$\eta = \eta_s / [1 - 2,104(R/R_c) + 2,09(R/R_c)^3 - 0,95(R/R_c)^5] \quad (3.12)$$

### Correção devido ao efeito de extremidade do tubo

De acordo com Ladenburg [31] a força de resistência aumenta por um fator dado por

$$\eta = \eta_s / [1 + 3,3 R / h] \quad (3.13)$$

onde  $h$  é a altura da esfera a partir da base do cilindro.

Todas essas correções são aplicadas quando se pretende determinar o valor absoluto da viscosidade sem calibrar o equipamento com um fluido de viscosidade conhecida. Na realidade, para utilizar o aparelho sem calibrá-lo com um fluido de viscosidade conhecida é necessário conhecer o campo de forças causados pelo escoamento da esfera no tubo. Este campo de forças, para o caso do escoamento de uma esfera em um tubo finito com efeitos de extremidade e paredes, pode ser determinado usando-se as equações da conservação da massa e de Navier-Stokes, simultaneamente. A solução deste sistema de equações, por serem as mesmas não lineares e acopladas só pode ser obtido numericamente. Quando o aparelho for calibrado com um líquido de viscosidade conhecida, o que é feito neste trabalho, a Eq. (3.8) é simplificada para a seguinte forma

$$\eta = cB \quad (3.14)$$

onde  $c$  é a constante do aparelho e  $B$  depende do peso adicionado e do tempo de descida da esfera.

### 3.1.3 - CALIBRAÇÃO DO APARELHO

A confiabilidade dos resultados obtidos no laboratório dependem da precisão dos equipamentos empregados no processo de medição e dos cuidados na calibração do equipamento.

No aparelho empregado neste trabalho existem grandezas que afetam diretamente a viscosidade e, portanto, devem ser controladas com extremo cuidado. A seguir discute-se cada uma delas.

#### a) Temperatura

O recipiente que contém a amostra a ser medida possui a forma de um tubo cuja extremidade superior por onde desce a haste com a esfera se encontra aberta. Desta maneira o banho térmico não envolve totalmente o recipiente. Como o termômetro não é colocado diretamente na amostra, mas sim na parte lateral externa do cilindro (no banho térmico), foi feito um levantamento das temperaturas, a fim de se detectar possíveis variações na temperatura entre a parte superior e inferior da amostra e entre o interior (amostra) e exterior (banho térmico) onde é colocado o termômetro.

Os termômetros usados na experiência eram de mercúrio e cujas temperaturas foram previamente conferidas com um termômetro de quartzo 2804 da Hewlett Packard. Observou-se que após esperado o tempo necessário para que ocorresse o equilíbrio térmico não havia diferença entre a temperatura do meio exterior (banho) e o interior do recipiente onde se encontra a amostra. Foi também observado que a diferença de temperatura entre a parte superior do recipiente e a parte inferior é de 0,005 C. No entanto na região média do recipiente, onde é feita a medida, não foi observada diferença de temperatura.

**b) Empuxo**

Como foi mostrado anteriormente, a esfera usada na determinação da viscosidade está fixada a uma haste que por sua vez é presa de maneira móvel ao braço da balança. A esfera é colocada em equilíbrio no líquido, através da balança, de tal maneira que o empuxo é anulado. Quando o peso é adicionado, a esfera começa a descer no líquido juntamente com a haste. A medida que a haste penetra no líquido origina um empuxo que atua de maneira contrária ao movimento. Para que se possa anular este empuxo criado pela haste foi colocado sobre o braço da balança um tubo capilar em forma de U, conforme Fig. 3.3.

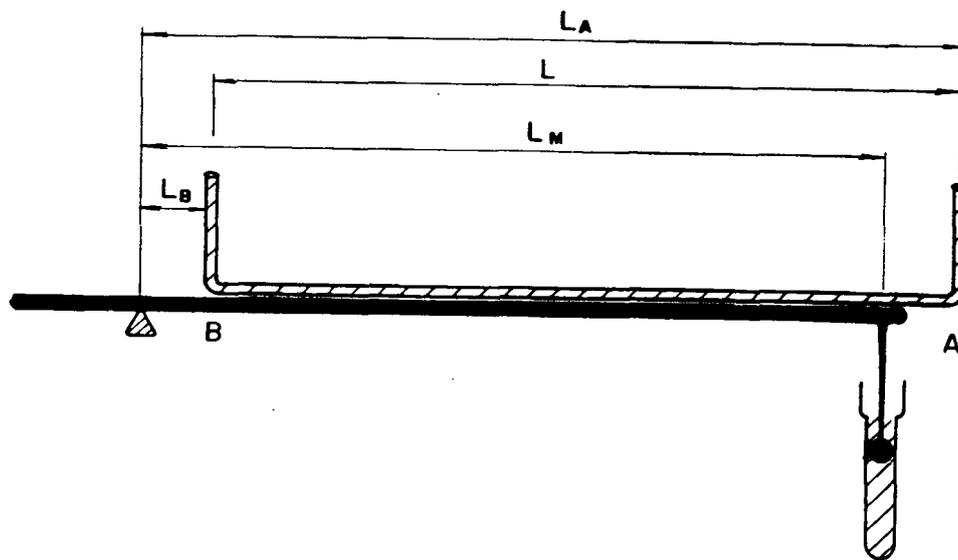


FIGURA 3.3 - Esquema do capilar usado para compensação da variação do empuxo durante a descida da esfera na amostra.

Fazendo uma análise dos momentos que atuam sobre o braço, chega-se a seguinte expressão

$$L = \sqrt{2} L_m \frac{r_M}{r_v} \quad (3.15)$$

onde  $L$  é o comprimento do capilar,  $L_M$  é a distância do cutelo à aste,  $r_M$  raio da aste e  $r_r$  raio interno do capilar.

Desta maneira conhecendo o valor do diâmetro do capilar foi possível determinar o comprimento do mesmo a fim de anular o empuxo adicional sofrido pela aste ao penetrar no líquido.

Esta consideração é importante quando o tempo de medida é muito grande, isto é, quando a esfera desce muito lentamente. Quando o tempo é da ordem de 400 s ocorre uma deslinearização dos resultados e que podem ser corrigidos com o uso do capilar.

### c) Obtenção dos Pesos

De maneira geral foram confeccionados 8 pesos para cada amostra, procurando-se obter um tempo de descida da esfera em torno de 200s. Deste modo quando todos os pesos são adicionados o tempo de descida será em torno de 10s, que é um tempo que permite uma cronometragem com precisão.

Para que se possa obter o peso correto para uma determinada solução, primeiramente são feitas algumas medidas com pesos conhecidos. Desta maneira se determina qual deve ser a

massa dos pesos para que o tempo de descida da esfera naquela solução fique dentro do desejado.

Os pesos eram então confeccionados sob a forma de pastilhas apresentando uma fenda radial permitindo que sejam encaixados na aste. Os pesos destas pastilhas são praticamente iguais e foram pesados na balança analítica Mettler H51 com precisão de 0,05 mg.

#### **d) Determinação da Constante do Reômetro de Balança**

A viscosidade dos materiais pode ser determinada conhecendo o comportamento  $\sigma \times \dot{\gamma}$ , conforme mostrado na Fig. 3.4(a), pela inclinação desta curva no ponto desejado. Utilizando-se uma balança do tipo empregada neste trabalho é possível determinar o comportamento  $Px1/t$  para a substância em questão, conforme Fig. 3.4(b). A inclinação B desta curva será proporcional a viscosidade do material. Portanto, determinando-se o comportamento  $Px1/t$  de substâncias com viscosidades conhecidas é possível determinar esta constante de proporcionalidade. Para determinar essa constante de proporcionalidade foi usado água bidestilada fornecida pelo laboratório de Química Analítica da UFSC e óleos de viscosidades diferentes fornecidos pelo CENPES - Petrobrás.

Tanto a água quanto os óleos foram aquecidos para obter-se um maior número de pontos para calibração. Para a água as temperaturas foram de 20, 25, 30 e 40 °C, enquanto que para os óleos foram de 20, 25 e 40 °C. Os valores de viscosidade da água

usados na calibração foram obtidos do Handbook of Chemistry and Physics, e os óleos foram fornecidos pelo CENPES.

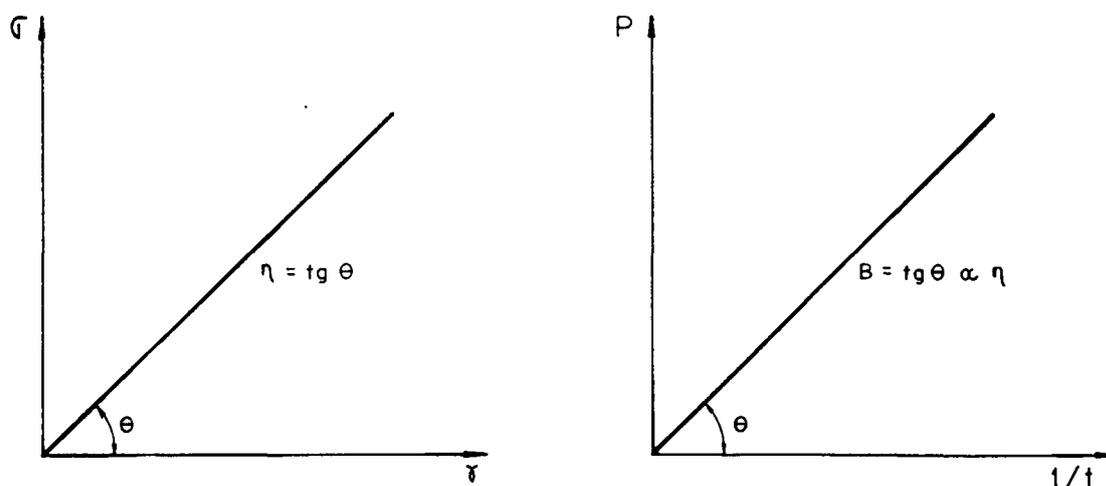


FIGURA 3.4 - Curvas de escoamento na faixa linear (a) tensão de cisalhamento contra taxa de deformação (b) peso contra o inverso do tempo de escoamento medido.

As curvas de escoamento obtidas com o aparelho para a água e os óleos são mostradas nas Figs. 3.5 e 3.6.

Tanto a água quanto os óleos apresentam comportamento newtoniano de tal maneira que se pode usar o método dos mínimos quadrados para se determinar a inclinação  $B$  da reta. Os resultados obtidos estão na Tabela II, onde também são encontrados os valores conhecidos das viscosidades para a água e os óleos nas diferentes temperaturas.

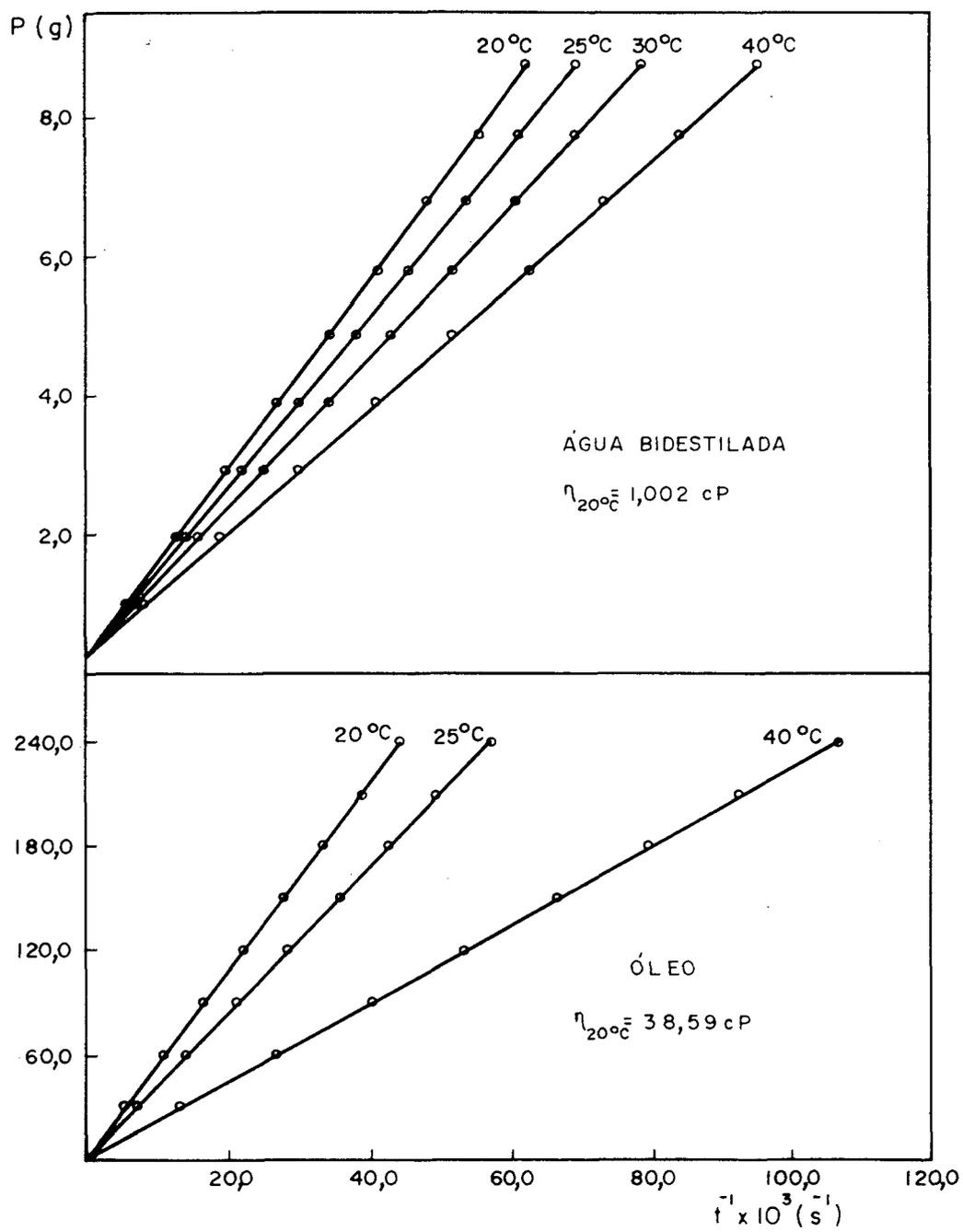


FIGURA 3.5 - Curva de  $Px1/t$  para a água e óleo de viscosidades conhecidas.

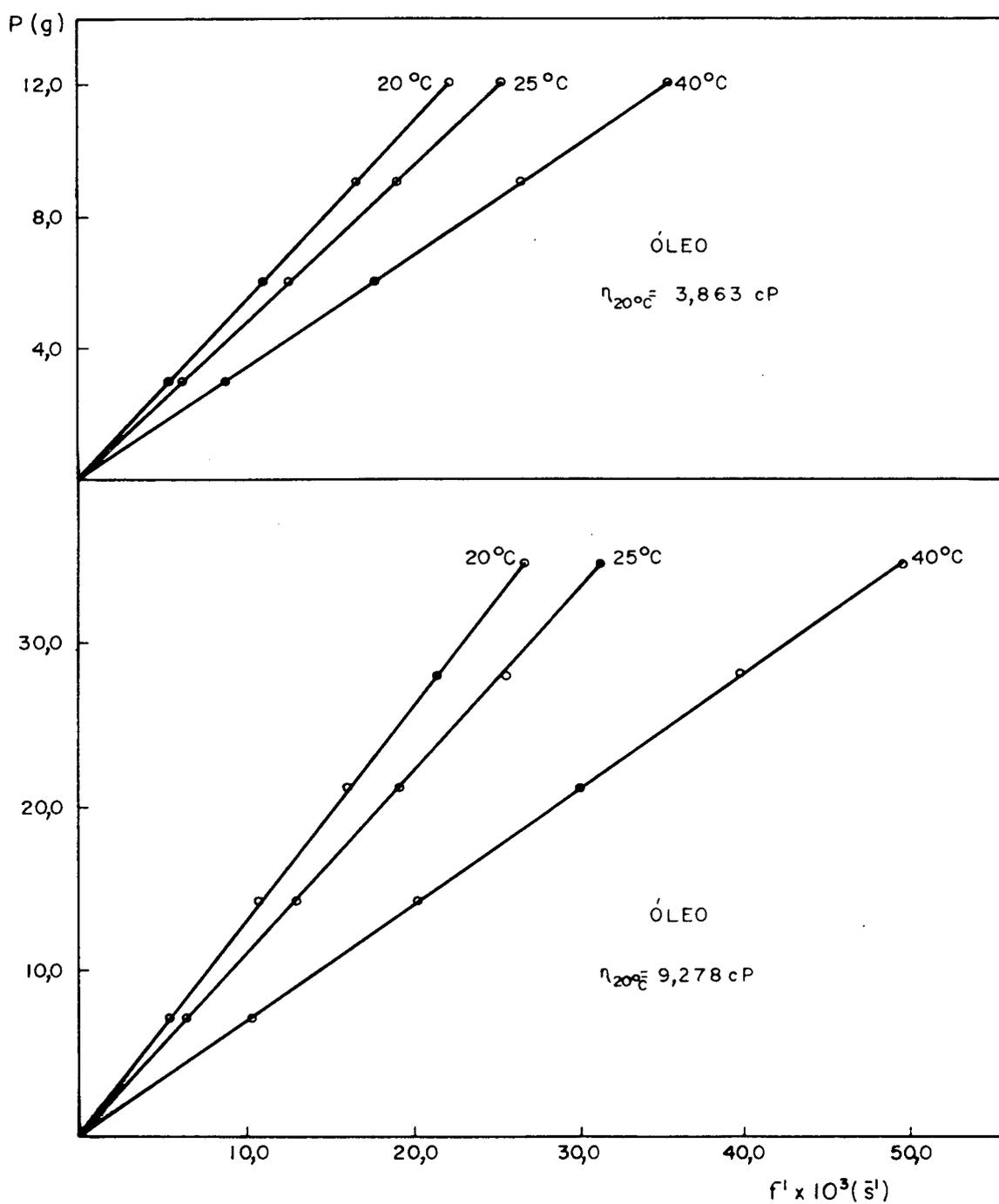


FIGURA 3.6 - Curva de  $P \times 1/t$  para óleos de viscosidades conhecidas.

TABELA II: Valores de B obtidos para a água e óleos.

T ( Temper.) °C	$\eta$ (Visc. conhecida) cP	B (Incl. da reta)
Água		
20	1,002	137,7071
25	0,8904	123,8150
30	0,7975	108,8478
40	0,6529	89,3962
Óleos		
20	3,863	545,7912
25	3,387	476,2038
40	2,390	340,5507
20	9,278	1289,423
25	7,747	1113,779
40	4,854	704,0679
20	38,59	5402,454
25	30,06	4228,435
40	15.17	2257,285

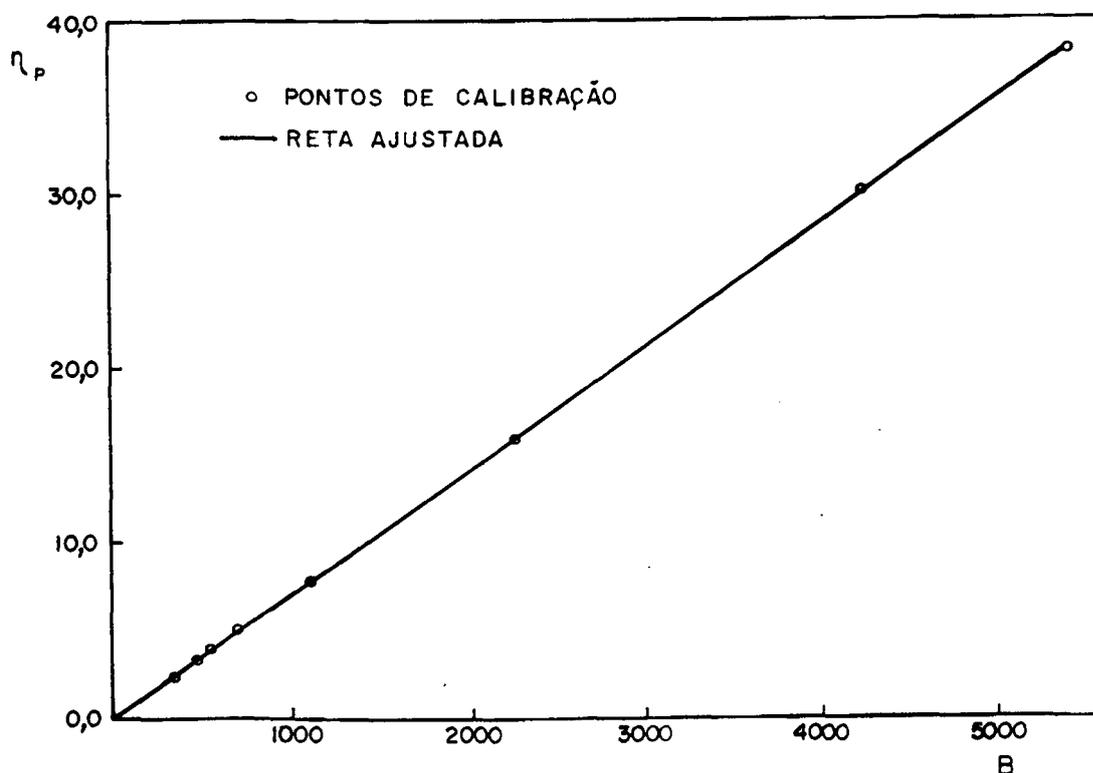
A constante de proporcionalidade é obtida plotando-se os valores de  $\eta_p \times B$  conforme Fig. 3.7. O valor da inclinação da reta será o valor da constante  $c$ , pois

$$\eta = cB$$

Usando mínimos quadrados obtém-se o valor de  $c$

$$c = (7,1245 \pm 0,0376) \times 10^{-3}$$

Como o aparelho foi calibrado com líquidos de viscosidade conhecida, todas as constantes do aparelho e fatores de correção estão embutidas na constante  $c$ . Para se determinar a viscosidade de uma substância desconhecida basta determinar a



$$\text{coef. angular} = (7,12 \pm 0,04) \times 10^{-3}$$

$$\text{coef. de correlação} = 0,999905$$

FIGURA 3.7 -Curva de calibração do aparelho.

### 3.2 - PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Neste item pretende-se dar uma idéia geral das precauções que se deve ter na obtenção das soluções e os cuidados que devem ser observados com o manuseio do aparelho para que se possa obter bons resultados.

As amostras do polímero utilizado foram fornecidas pela Pharmacia Fine Chemical, Suécia, e são denominadas por dextrana T500 e dextrana T2000. Suas massas molares médias em massa são respectivamente de  $5,39 \times 10^5$  e  $2,18 \times 10^6$ . As características deste polímero já foram abordadas no item 2.2.6.

Como no trabalho se pretende abranger uma faixa de solução do diluído até o concentrado, as concentrações das soluções variam de 0,3 % até 12,5 % em massa/volume.

#### 3.2.1 - OBTENÇÃO DAS SOLUÇÕES DE DEXTRANAS

As soluções foram obtidas em massa por volume seguinte maneira: numa balança era pesado a quantidade de dextrana necessária para uma certa concentração e o volume de solução desejado era então completado com água bidestilada num balão volumétrico.

A precisão da balança empregada foi de 0,005mg o que permitiu determinar com precisão a concentração da solução.

Todo o material utilizado era previamente limpo e as soluções eram então armazenadas na geladeira a fim de evitar o crescimento de fungos.

### 3.2.2 - MEDIDAS DE VISCOSIDADE DAS AMOSTRAS

A amostra é retirada da geladeira e colocada no recipiente para amostra (Fig. 3.1) que deve estar bem limpo e seco. A quantidade de amostra necessária deve ser tal que fique mais ou menos 1 cm abaixo do gargalo do tubo. Deste modo quando a esfera for introduzida a amostra fica totalmente envolta pelo banho térmico.

O recipiente é então colocado no suporte do banho térmico. Introduce-se a esfera na amostra procurando evitar a formação de bolhas em torno desta. Encaixa-se a haste no braço da balança e coloca-se esta em equilíbrio. Deve-se observar que o recipiente esteja na vertical e que o cutelo da balança não esteja em contato com as paredes. Os pesos para equilíbrio não podem ficar em movimento.

Para que se possa obter o equilíbrio observa-se o deslocamento da marca de leitura em relação à borda do recipiente. O equilíbrio é alcançado quando não houver nenhum deslocamento durante um certo intervalo de tempo. Enquanto se coloca a esfera em equilíbrio na amostra deve-se colocar a temperatura da amostra também em equilíbrio através do banho

térmico.

Após se obter o equilíbrio da esfera na amostra e da temperatura inicia-se a medição. Coloca-se um peso no suporte e eleva-se a esfera até uma altura suficiente para que o movimento possa se estabilizar.

Deixa-se então a esfera descer. No momento em que a marca inferior passa pela borda do recipiente o cronômetro é acionado e no instante em que a marca superior atinge a borda a cronometragem é interrompida. Eleva-se novamente a esfera e repete-se o mesmo procedimento. São obtidas 4 medidas de tempo e então adiciona-se mais um peso e obtem-se mais 4 medidas. Desta maneira vai-se adicionando sucessivamente os pesos até que todos tenham sido adicionados. Para cada solução são usados 8 pesos iguais.

Retira-se então todos os pesos do suporte e inicia-se todo o processo novamente. Desta maneira obtem-se uma média de 8 medidas para cada variação de peso. Todo este processo é feito para cada variação de temperatura.

## CAPÍTULO 4

### RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo são apresentados os resultados experimentais obtidos e o tratamento dos dados com o objetivo principal de obter uma curva mestra de viscosidade cisalhante nula com invariância de massa molar, temperatura e concentração para as dextranas.

Inicialmente são apresentados os resultados para a viscosidade cisalhante nula seguidos da determinação da viscosidade intrínseca. Na sequência os dados experimentais são correlacionados de uma maneira geral com o objetivo da obtenção da curva mestra. Para finalizar são tecidas considerações a respeito do comportamento das soluções de dextranas estudadas.

A dextrana devido a sua importância é um polímero que tem sido muito estudado, mas seu estudo tem em geral sido restrito a faixa de soluções diluídas. O presente trabalho abrange não só a região diluída como também a concentrada.

O solvente utilizado foi a água bidestilada a várias temperaturas (20,25,30 e 40°C) e as concentrações das soluções variaram de 0,5 a 12,5% m/V para a dextrana T500 e de 0,3 a 10% m/V para a dextrana T2000.

#### 4.1 - VISCOSIDADE CISALHANTE NULA

As viscosidades são determinadas usando a equação de calibração,  $\eta = cB$ , obtida para o aparelho, onde  $c$  é a constante do aparelho e  $B$  é o valor da inclinação da curva de peso contra o inverso do tempo ( $Px1/t$ ). Para cada concentração são determinadas as viscosidades nas temperaturas de 20°C, 25°C, 30°C e 40°C. Temperaturas superiores a 40°C foram também medidas mas tiveram que ser abandonadas porque devido a evaporação da água ocorre uma variação na concentração da solução durante o processo de medida.

Para se obter a inclinação da curva de  $Px1/t$  foram determinados, em média, 8 pontos, ou seja, usa-se 8 pesos diferentes, sendo que, para se determinar cada ponto, era feito a média de 8 a 10 tempos medidos. O mesmo conjunto de pesos foi usado para uma mesma concentração, independente da temperatura. A Fig. 4.1 exemplifica a obtenção do gráfico  $Px1/t$  de onde são extraídos os valores das viscosidades através da utilização da constante do aparelho.

Quando a relação  $Px1/t$  não é linear, a viscosidade utilizada para se analisar o comportamento da solução é a viscosidade de cisalhamento nula. Para se obter a viscosidade cisalhante nula ( $\eta^0$ ), como foi visto anteriormente, usa-se o valor da viscosidade quando a tensão é muito pequena ( $\sigma \rightarrow 0$ ) o que equivale a viscosidade obtida para a inclinação inicial de  $Px1/t$ . Se os pontos experimentais estão em torno de uma reta, ajusta-se a reta usando-se mínimos quadrados e a seguir obtem-se a

viscosidade a partir da inclinação da reta. No caso em que os pontos experimentais revelem um desvio da linearidade ajusta-se uma curva, conforme Fig. 4.2, e toma-se a viscosidade a partir da inclinação da curva para cada ponto.

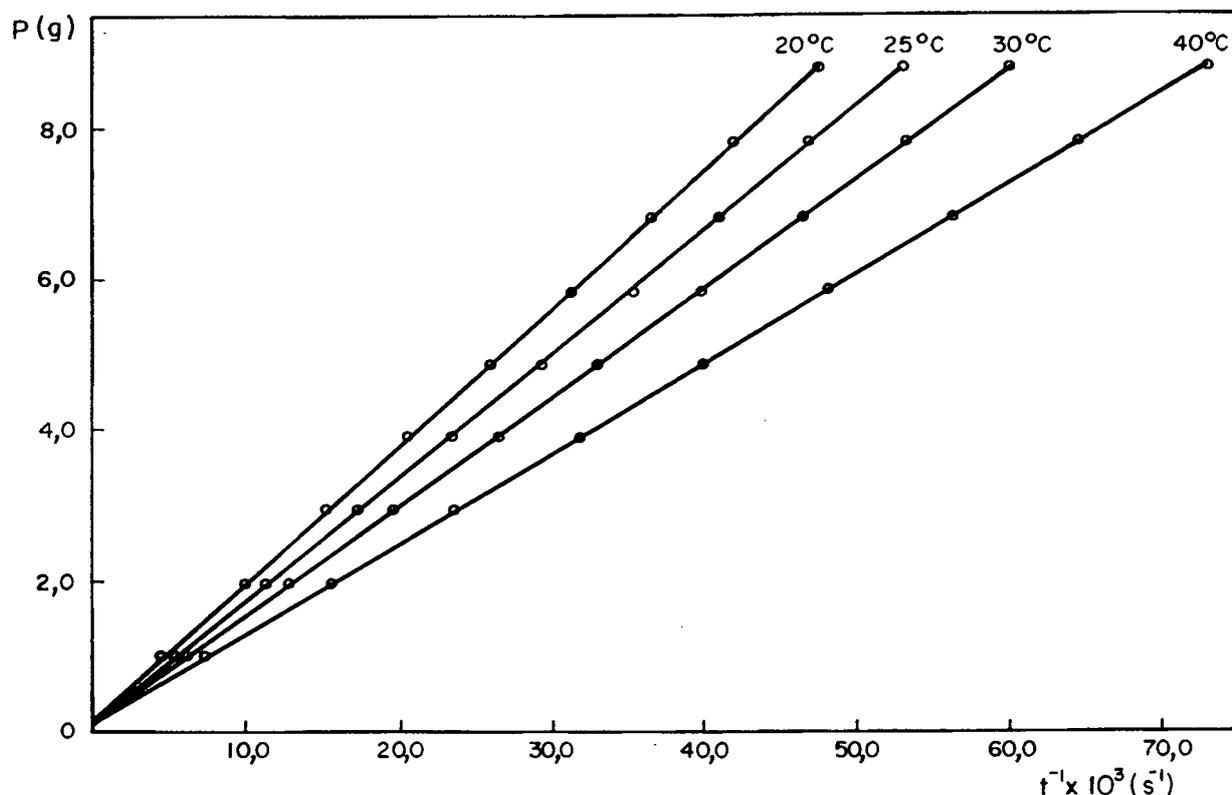


FIGURA 4.1 - Comportamento  $P$  vs  $1/t$  para a dextrana T500 a 0,5% tendo a temperatura como parâmetro.

A inclinação relativa aos pontos iniciais dará a viscosidade na faixa em que o fluido é newtoniano. Por exemplo, no caso da dextrana T500 a 0.5% a solução é newtoniana para toda faixa de velocidade, de modo que foram utilizados todos os pontos na determinação da viscosidade (Fig. 4.1). Já para a dextrana T2000 a 10% foram utilizados a inclinação relativa aos 3 primeiros pontos, pois nesta faixa de concentração a solução

apresenta comportamento newtoniano. A medida que a taxa de cisalhamento aumenta observa-se o comportamento não newtoniano conforme pode ser visto na Fig. 4.2. A Fig. 4.3 mostra o comportamento não newtoniano da dextrana T2000 a 10%.

Os valores de viscosidade obtidos para o solvente (água) se encontram na tabela III e os valores de viscosidade cisalhante nula ( $\eta^0$ ) determinados para as soluções de dextranas estão listados nas tabelas IV e V.

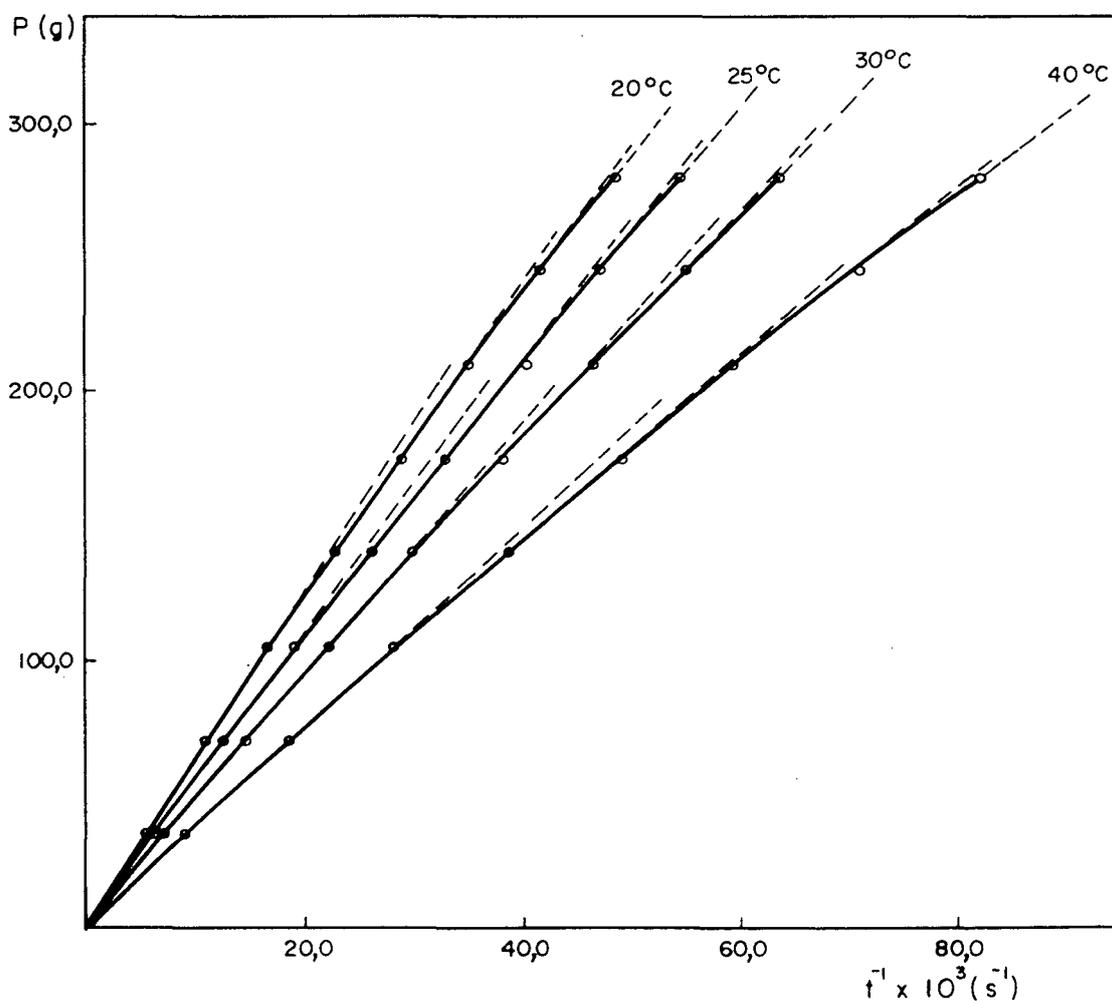


FIGURA 4.2 - Comportamento  $P$  vs  $1/t$  para dextrana T2000 a 10,0% tendo a temperatura como parâmetro.

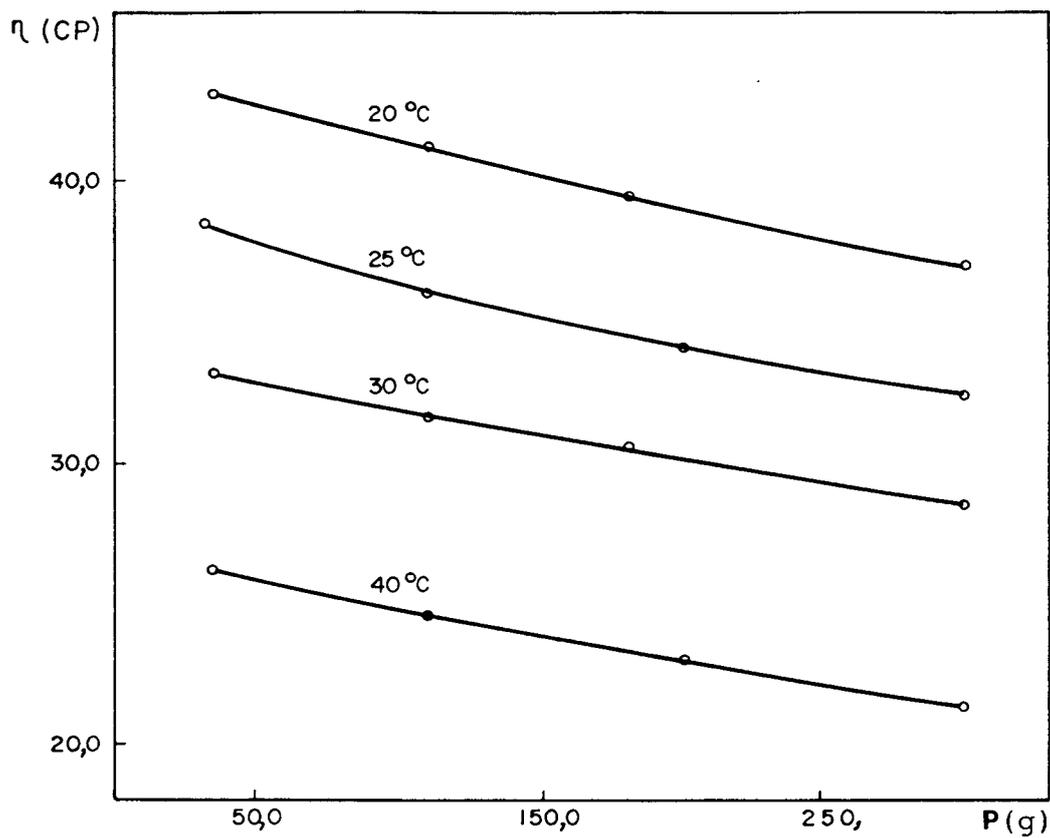


FIGURA 4.3 - Variação da viscosidade com a taxa de cisalhamento (peso aplicado) para dextrana T2000 a 10,0%.

TABELA III - Viscosidades determinadas para os solventes.

Temperatura (°C)	Viscosidade (cP)
20	0,9811
25	0,8821
30	0,7755
40	0,6369

TABELA IV - Viscosidades medidas para dextrana T500

Temp. (°C)	Conc. (g/dl)	$\eta^0$ (cP)	$\eta_{sp}^0$
20	0,5	1,296	0,321
	1,0	1,708	0,741
	2,5	3,337	2,402
	5,0	7,793	6,943
	7,5	14,383	13,660
	10,0	25,469	24,960
	12,5	39,545	39,306
25	0,5	1,161	0,316
	1,0	1,518	0,722
	2,5	2,943	2,336
	5,0	6,849	6,765
	7,5	12,937	13,666
	10,0	22,946	25,013
	12,5	35,332	39,055
30	0,5	1,026	0,322
	1,0	1,354	0,746
	2,5	2,632	2,395
	5,0	6,161	6,944
	7,5	11,290	13,558
	10,0	19,644	24,330
	12,5	30,602	38,460

TABELA IV - Viscosidades medidas para a dextrana T500 (cont.)

Temp. (°C)	Conc. (g/dl)	$\eta^0$ (cP)	$\eta_{sp}^0$
40	0,5	0,842	0,322
	1,0	1,103	0,732
	2,5	2,133	2,349
	5,0	4,976	6,813
	7,5	9,976	13,638
	10,0	15,758	23,742
	12,5	24,159	36,932

TABELA V - Viscosidades medidas para dextrana T2000

Temp. (°C)	Conc. (g/dl)	$\eta^0$ (cP)	$\eta_{sp}^0$
20	0,3	1,221	0,245
	0,6	1,503	0,532
	1,0	1,993	0,991
	2,5	4,573	3,661
	5,0	12,265	11,501
	7,5	24,709	24,185
	10,0	43,088	42,918

TABELA V - Viscosidades medidas para dextrana T2000 (cont.)

Temp. (°C)	Conc. (g/dl)	$\eta^0$ (cP)	$\eta_{sp}^0$
25	0,3	1,088	0,234
	0,6	1,339	0,518
	1,0	1,744	0,977
	2,5	3,971	3,501
	5,0	10,899	11,356
	7,5	22,062	24,010
	10,0	38,538	42,689
30	0,3	0,963	0,242
	0,6	1,195	0,541
	1,0	1,538	0,983
	2,5	3,572	3,606
	5,0	9,458	11,196
	7,5	19,296	23,881
	10,0	32,875	41,392
40	0,3	0,787	0,235
	0,5	0,984	0,546
	1,0	1,259	0,976
	2,5	2,914	3,575
	5,0	7,695	11,081
	7,5	15,716	23,675
	10,0	26,248	40,212

#### 4.2 - OBTENÇÃO DA VISCOSIDADE INTRÍNSECA

A partir da viscosidade cisalhante nula e da viscosidade do solvente é possível determinar a viscosidade específica da solução conforme foi visto na seção 2.9. Os valores das viscosidades dos solventes utilizados foram obtidas pelo aparelho e se encontram na Tabela III. Nas Tabelas IV e V também estão listados os valores obtidos para a viscosidade específica.

A viscosidade intrínseca pode então ser determinada a partir da reta obtida do gráfico de  $(\eta_{sp}^0/c) \times (c)$ . O valor do ponto onde a reta corta o eixo de  $\eta_{sp}^0/c$  é o valor da viscosidade intrínseca. Desta maneira por extrapolação das retas obtidas por regressão linear foram determinadas as viscosidades intrínsecas para as dextranas em cada temperatura. Estas curvas são mostradas nas figuras 4.4 e 4.5. Na determinação da viscosidade intrínseca foram utilizados os 4 primeiros pontos. No caso da dextrana T2000 os pontos correspondentes a concentração de 5,0%, que aparecem plotados nas figs. 4.4 e 4.5, não foram usados para o cálculo da viscosidade intrínseca devido ao grande desvio de linearidade que estes apresentam.

É importante observar que a inclinação da reta, bem como o valor em que a reta intercepta o eixo da ordenada, aumenta com o aumento da massa molar, conforme foi discutido na seção 2.2.3.1. Os valores obtidos para a viscosidade intrínseca estão listados na Tabela VI.

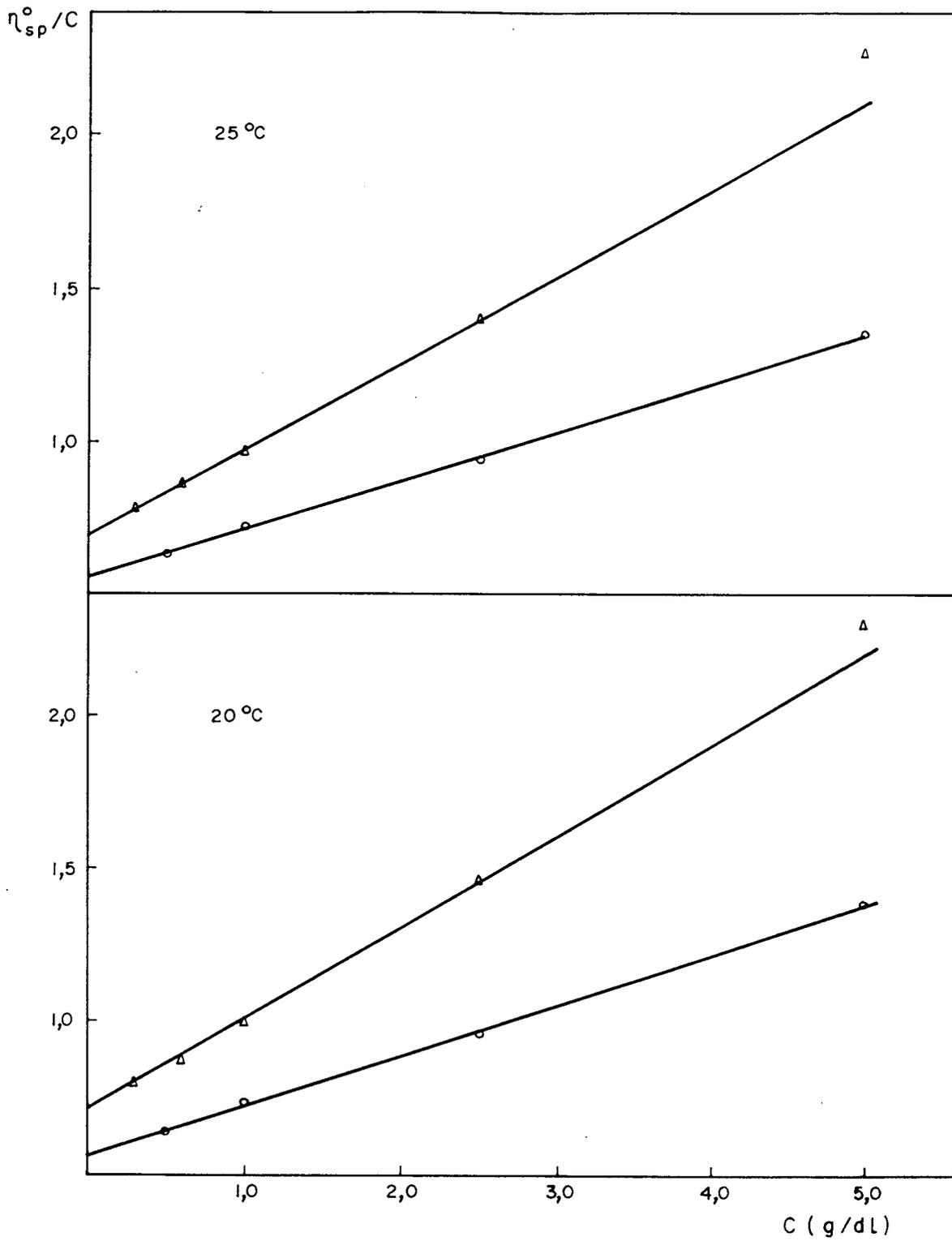


FIGURA 4.4 - Comportamento de  $\eta_{sp}^0/c$  contra a concentração para dextrana T500 ( $\Delta$ ) e T2000 ( $\circ$ ) tendo a temperatura como parâmetro (20 °C e 25 °C).

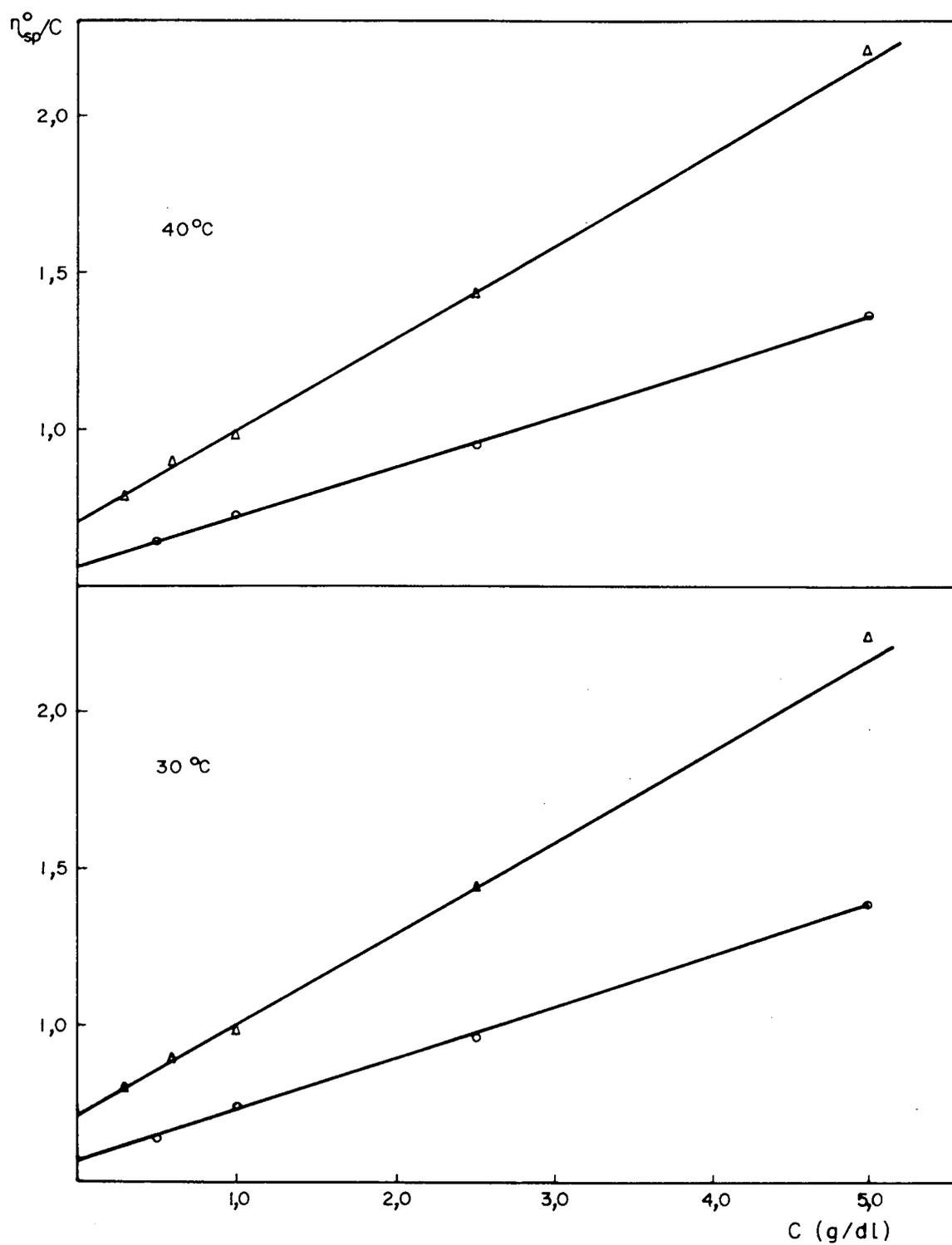


FIGURA 4.5 - Comportamento de  $\eta_{sp}^0/c$  contra concentração para dextrana T500 ( $\Delta$ ) e T2000 ( $\circ$ ) tendo a temperatura como parâmetro (30 °C e 40 °C).

TABELA VI - Valores determinados para a viscosidade intrínseca.

T (°C)	DEXTRANA T500	DEXTRANA T2000
	[ $\eta$ ] (dl/g)	[ $\eta$ ] (dl/g)
20	0,564 ± 0,012	0,710 ± 0,013
25	0,552 ± 0,011	0,694 ± 0,0006
30	0,567 ± 0,014	0,715 ± 0,011
40	0,563 ± 0,014	0,708 ± 0,014

Erros obtidos do desvio do coef. linear devido o ajuste da reta.

Os valores encontrados estão de acordo com os valores conhecidos a 20 °C e fornecidos pela Pharmacia Fine Chemical.

$$[\eta] = 0,56 \text{ dl/g para T500}$$

$$[\eta] = 0,70 \text{ dl/g para T2000}$$

Para as demais temperaturas não foi possível obter valores para comparação, uma vez que, como já foi salientado, existem poucos trabalhos que analisam o comportamento das dextranas com a temperatura.

No entanto Kawizumi et alii [19] observaram um decréscimo na viscosidade intrínseca da dextrana T2000 quando a temperatura aumenta de 20 para 25 °C. A viscosidade intrínseca a 20 °C é de 0,70 dl/g e a 25 °C de 0,691 dl/g. No presente trabalho também foi detectado um decréscimo na viscosidade intrínseca, conforme pode ser visto na tabela VI.

Observando a Tabela IV nota-se que existe uma pequena variação da viscosidade intrínseca de 20 para 40°C. Comportamento semelhante também foi observado por Wales et alii [18], que medindo a viscosidade intrínseca para várias frações de dextranas a 25 e 54°C, detectaram em certos casos um aumento e em outros uma diminuição da viscosidade intrínseca.

É importante também se observar que a viscosidade intrínseca bem como a massa molar para um determinado tipo de dextrana varia de um lote para outro, mesmo que tenha sido produzida pelo mesmo tipo de bactéria. Por exemplo para a dextrana T500 produzida pelo *Leuconostoc mesenteroides* os dados fornecidos pela Pharmacia Fine Chemical para lotes diferentes são:

Dextrana T500	lote	$M_w/10^4$	$[\eta]$ (20 C)
	02434	53,6	0,56
	21917	46,5	0,55

Estas pequenas diferenças nas características físicas entre um lote e outro dependem das condições em que se obteve o polímero.

A partir dos valores obtidos para a viscosidade intrínseca e conhecendo-se a massa molar do polímero é possível se determinar o valor do expoente  $a$  na equação de Mark-Kuhn-Houwink  $[\eta] = KM^a$ . O valor de  $a$  é obtido da inclinação da curva de  $\log$  de  $M_w$  vs  $\log$   $[\eta]$ . Senti et alii [15] plotaram esses dados

para várias frações de dextrans e obtiveram a curva mostrada na Fig. 4.6.

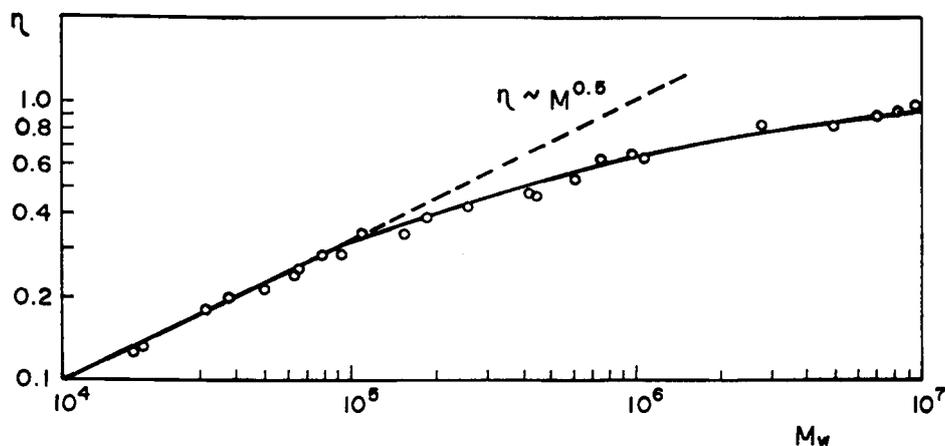


FIGURA 4.6 - Curva obtida por Senti et alii [15] para várias frações de dextrans mostrando o comportamento da viscosidade com a massa molar.

Observando a curva vê-se que à medida que a massa molar aumenta o valor do expoente a se torna menor. Senti et alii determinaram que para  $M_w = 10^5$  a tangente da curva corresponde a  $a = 0,5$ , para  $M_w = 10^6$ , a  $a = 0,22$  e para  $M_w = 10^7$ , a  $a = 0,11$ .

No presente trabalho não foi possível determinar um valor preciso de  $a$  para diversos valores de  $M$ , pois só foram analisadas duas frações de dextrans, com massas molares de  $M_1 = 5,39 \times 10^5$  e  $M_2 = 2,18 \times 10^6$ , e portanto permitindo a determinação de apenas um valor para  $a$ . No entanto usando os valores de  $[\eta]$  obtidos neste trabalho e calculando-se a inclinação da reta que passa por estes dois pontos através da relação

$$\log [\eta_1] = \log K + a \log M_1$$

$$\log [\eta_2] = \log K + a \log M_2$$

onde  $[\eta_1] = 0,55$  (viscosidade intrínseca da dextrana T500 a 25°C) e  $[\eta_2] = 0,70$  (viscosidade intrínseca da dextrana T2000 a 25°C), obtem-se o valor para  $a$  de 0,19 que se encontra dentro da faixa dos valores obtido por Senti et alii [15].

#### 4.3 - GENERALIZAÇÃO DOS DADOS EXPERIMENTAIS

Para que se possa generalizar os resultados experimentais para sistemas poliméricos é necessário que se determine os parâmetros adimensionais apropriados. No caso da relação viscosidade-concentração este parâmetro é o produto  $c[\eta]$ , onde  $c$  é expresso em g/dl e  $[\eta]$  em dl/g. Este parâmetro foi introduzido por Debye e é conhecido como concentração reduzida [1].

Na relação entre  $\eta^0$  e  $c$  medidos para polímeros de diferentes massas molares, para que os dados experimentais possam ser generalizados, Simha et alii introduziram o conceito de viscosidade reduzida

$$\bar{\eta} = \frac{\eta_{sp}^0}{c[\eta]} = \frac{\eta^0 - \eta_s}{\eta_s c[\eta]}$$

onde  $\eta_s$  é a viscosidade do solvente.

O uso da função  $\bar{\eta}c[\eta]$  permite que se obtenha as propriedades características do escoamento das soluções de polímeros para cada solvente na forma invariante com a concentração, massa molar e temperatura.

Na Fig. 4.7 estão plotados os dados experimentais obtidos de  $\eta^0$  (cP) vs concentração (g/dl) para polímeros com diferentes massas molares. Observa-se que neste gráfico não existe uma superposição dos dados. No entanto, se forem introduzidos os parâmetros discutidos anteriormente, concentração reduzida  $c[\eta]$  e viscosidade reduzida  $\bar{\eta}$ , os dados experimentais se aproximam bastante de uma curva, conforme pode ser visto na Fig. 4.8.

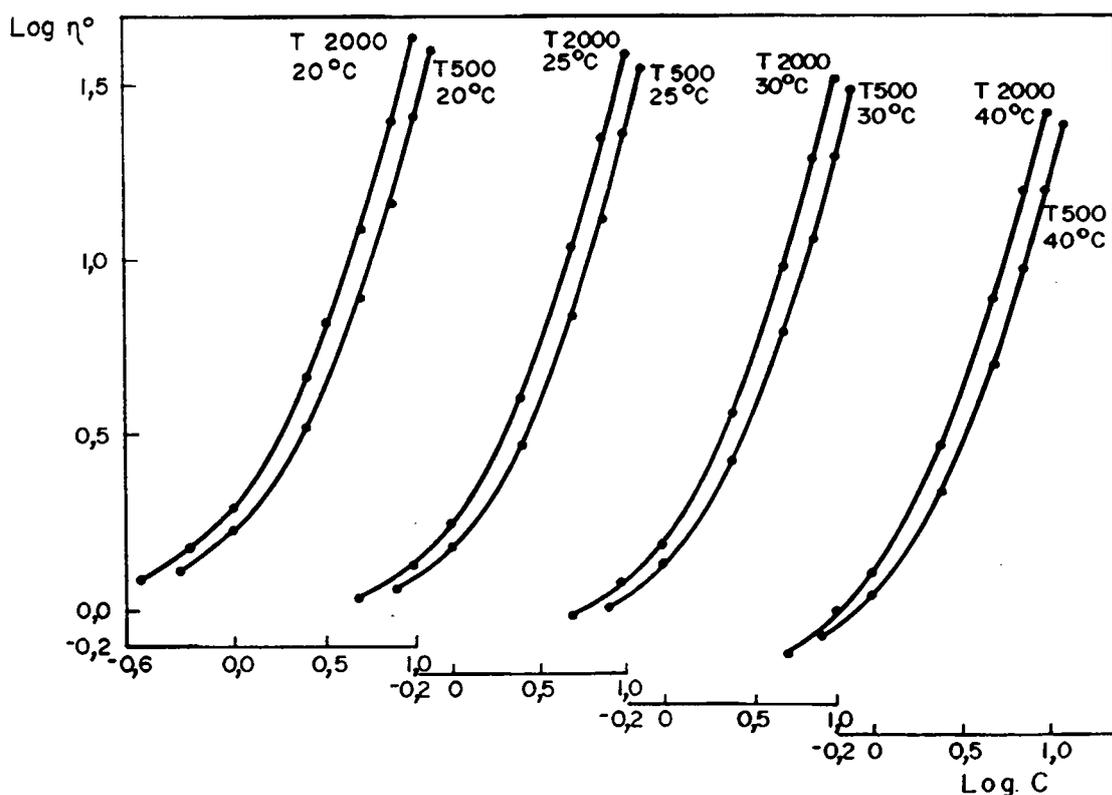


FIGURA 4.7 - Curvas de log de visc. cisalhante nula vs concentração para dextranas tendo a temperatura como parâmetro

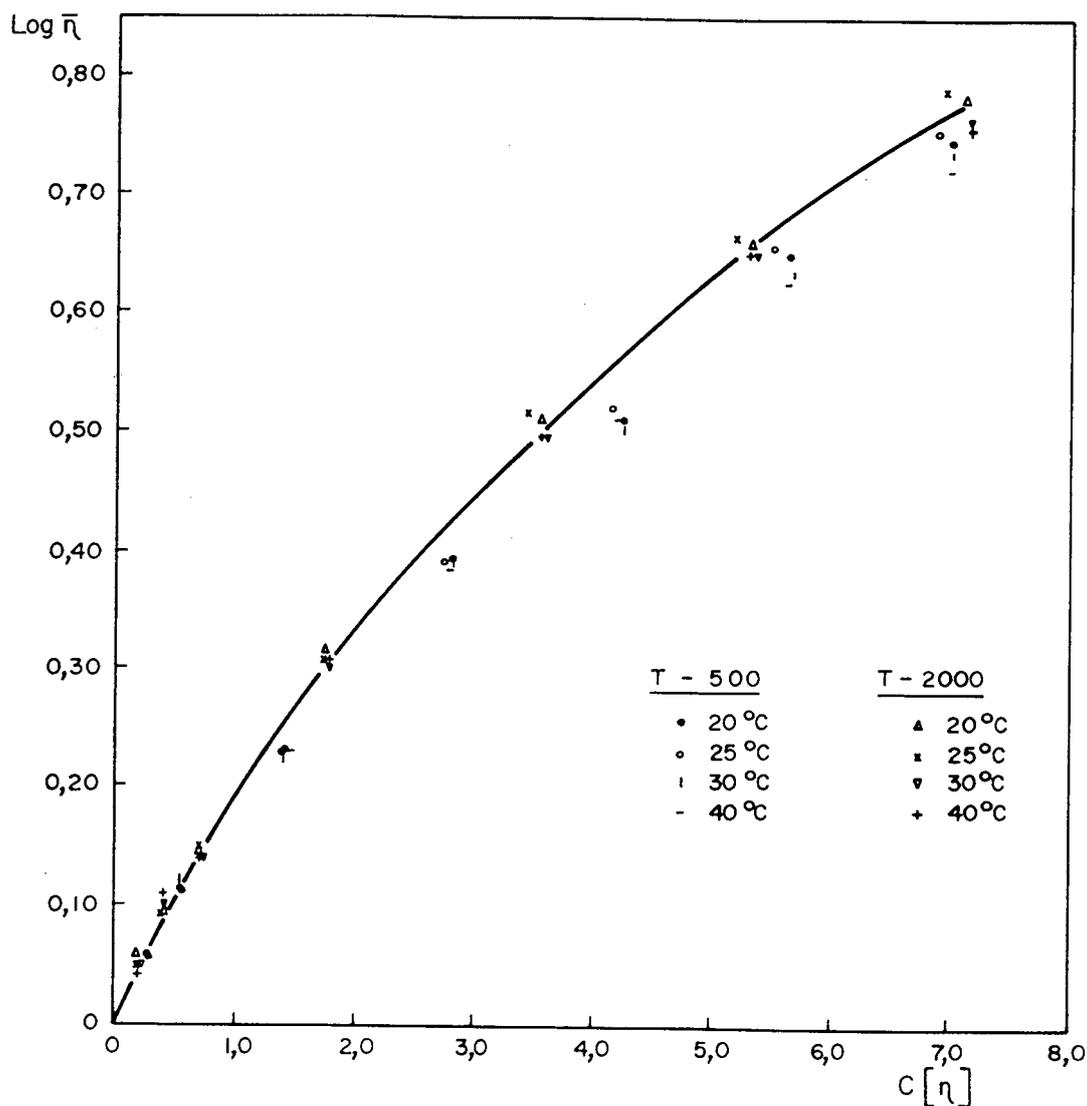


FIGURA 4.8 - Curva de log de viscosidade reduzida vs concentração reduzida para soluções aquosas de dextranas.

Na região de concentrações altas ocorre um desvio porque a água, a temperaturas diferentes, apresenta comportamento diferente, o que provoca uma variação no valor de  $[\eta]$ . Era de se esperar que estes parâmetros usados fossem suficientes para se obter uma única curva, já que o efeito da natureza do solvente na viscosidade da solução polimérica é considerado através do valor

da viscosidade intrínseca.

Entretanto esta diferença na dependência de  $\bar{\eta}$  com  $c[\eta]$  está também relacionada com o efeito do solvente nas características das interações intermoleculares, interação entre a molécula e o solvente e entre os nonômeros da própria cadeia. Isto ocorre porque a molécula polimérica se comporta de maneira diferente, se enrolando ou esticando, dependendo da natureza do solvente. É este comportamento diferente do polímero que irá provocar uma modificação na viscosidade intrínseca.

Para que se possa correlacionar todos os dados com uma única curva (curva mestra de viscosidade cisalhante nula) Dreval et alii [1] introduziram a constante de Martin  $K_M$  para normalizar a variável de correlação  $c[\eta]$ .

O uso do produto  $c[\eta]$  é também importante para se determinar a concentração de uma solução, conforme Vinogradov [27]. Este produto leva em conta não somente a quantidade de soluto na solução, mas também o comportamento das macromoléculas na solução, bem como as interações entre elas. Neste caso considera-se que a transição de solução diluída para concentrada corresponde a valores de  $c[\eta]$  da ordem de várias unidades. Por exemplo, para a solução de dextrana a 10%, e com massa molar  $2,18 \times 10^6$  era de se esperar, analisando a concentração percentual e o tamanho da macromolécula, que se estivesse trabalhando com uma solução percentual concentrada. Entretanto ao se levar em consideração o produto  $c[\eta]$  que é da ordem de no máximo 7,5, observa-se que se está tratando com uma solução de concentração

moderada.

É por este motivo que foi possível determinar o valor da viscosidade intrínseca, que normalmente é obtida com concentrações percentuais inferiores a 1% ou até 0,5%, dependendo do tamanho da macromolécula, utilizando valores relativamente altos de concentrações percentuais. Para a dextrana T500 com massa molar  $5,36 \times 10^5$ , foi usada concentração de até 5% na determinação da viscosidade intrínseca  $[\eta]$ .

#### 4.4 - OBTENÇÃO DA CURVA MESTRA DE VISCOSIDADE CISALHANTE NULA

A relação experimental entre  $c[\eta]$  e  $\bar{\eta}$  é descrita pela equação de Martin

$$\frac{\eta_{sp}}{c} = [\eta] \exp K'_M c [\eta]$$

$$\bar{\eta} = \exp K'_M c [\eta]$$

A constante de Martin pode ser obtida da inclinação inicial da curva de  $\log \bar{\eta}$  vs  $c[\eta]$ , conforme pode ser visto na Fig. 4.9. A Tabela VII mostra os valores de  $K'_M$  obtidos para as dextranas.

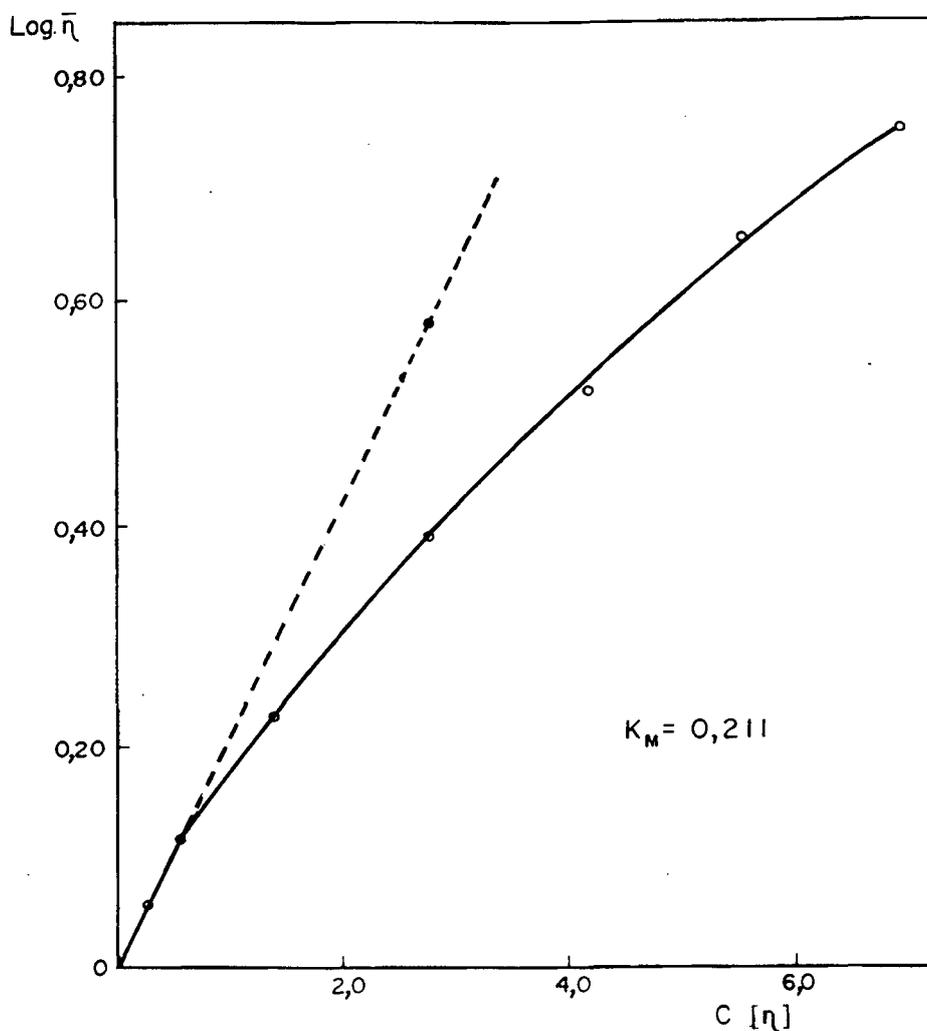


FIGURA 4.9 - Determinação de  $K_M$  para dextrana T500 a  $25^\circ\text{C}$  a partir da inclinação inicial da curva de viscosidade reduzida vs concentração reduzida.

A constante de Martin  $K'_M$  é igual a 2,303 vezes  $K_M$  ( $K'_M = 2,303 K_M$ ) e a constante de Huggins  $K_H$  é teoricamente igual a  $K'_M$ . Os valores obtidos para  $K'_M$  estão listados na tabela VII.

TABELA VII - Valores das constantes de Martin e Huggins obtidas para as dextranas.

DEXTRANA	T ( °C)	$K_M$	$K'_M$
T500	20	0,200	0,460
	25	0,211	0,486
	30	0,197	0,454
	40	0,198	0,456
T2000	20	0,226	0,520
	25	0,239	0,550
	30	0,228	0,525
	40	0,216	0,497

Os valores encontrados para  $K'_M = K_H$  a 25°C conferem satisfatoriamente com os valores obtidos por Senti et alii [15] para dextranas com massas molares nesta faixa. Através dos valores da constante de Martin  $K_M$  obtidos para as dextranas observa-se que os maiores valores de  $K_M$  ocorrem a 25°C, e que a medida que a temperatura aumenta, o valor de  $K_M$  diminui, conforme pode ser visto na Tabela VII. Como a medida que  $K_M$  diminui a solubilidade do solvente aumenta [1], conclui-se então que a água vai se tornando melhor solvente para as dextranas com o aumento da temperatura.

Usando-se então os valores da constante de Martin, que está relacionada com as interações intermoleculares para soluções

diluidas, reduziu-se os dados a uma única curva, mesmo para regiões concentradas, conforme pode ser visto na Fig. 4.10.

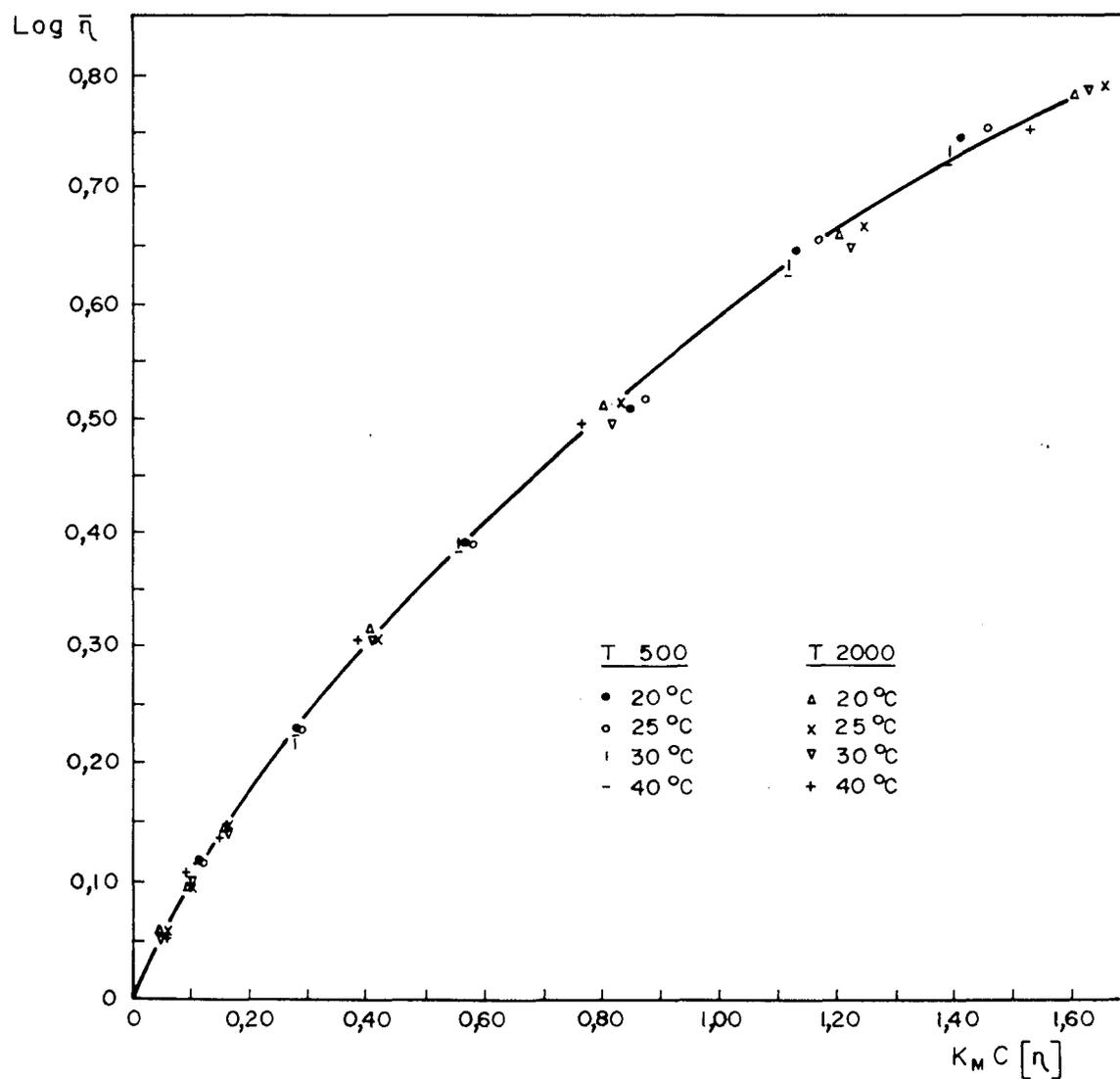


FIGURA 4.10 - Curva mestra de viscosidade cisalhante nula para dextranas com o uso da constante de Martin.

A obtenção da curva mestra de viscosidade cisalhante nula para soluções de dextranas invariante com a massa molar, concentração e temperatura ajuda a entender melhor os efeitos da massa molar e das interações molécula-molécula e molécula-solvente nas propriedades reológicas das soluções de dextranas.

Como a introdução da constante de Martin permitiu reduzir os dados numa única curva conclui-se que a variação do solvente irá alterar as características das interações intermoleculares, mas que o mesmo tipo de interação que ocorre para as soluções diluídas devido a natureza do solvente, também irá ocorrer nas soluções concentradas. Isto quer dizer que mesmo que o número de macromoléculas na solução seja grande estas se comportam como se não houvesse interações entre elas. Caso ocorresse interações entre as moléculas, o uso da constante de Martin não seria suficiente para reduzir todos os dados a uma única curva, já que esta constante só é válida para regiões diluídas onde não ocorrem interações entre as moléculas e portanto só leva em conta as interações entre a molécula e o solvente e entre os monômeros da própria cadeia.

Para regiões diluídas a dependência das dimensões da cadeia polimérica, que influi diretamente na viscosidade da solução, com a massa molar é dada através da viscosidade intrínseca  $[\eta]$ . Entretanto, a obtenção da curva mestra com a concentração da solução variando de diluída até concentrada, mostra que esse mesmo tipo de dependência da massa molar válida para soluções diluídas é preservado para soluções concentradas. Isto mostra que a forma assumida pela molécula e a dimensão da

mesma, não parece ser muito afetada pelos fenômenos de empacotamento que devem ocorrer em concentrações mais altas.

## CAPÍTULO 5

### CONCLUSÃO

A obtenção da curva mestra de viscosidade cisalhante nula para soluções de dextranas constituiu-se no principal objetivo deste trabalho. As principais informações que podem ser extraídas desta curva são a seguir sumarizadas.

a) o uso da constante de Martin  $K_M$  para normalizar a concentração reduzida  $c[\eta]$  permitiu representar os dados experimentais em uma única curva.

b) o mesmo tipo de interação intermolecular que ocorre com as soluções diluídas, devido a natureza do solvente, também irá ocorrer nas soluções concentradas, observado quando da introdução da constante de Martin  $K_M$  para a obtenção da curva mestra de viscosidade cisalhante nula.

c) a influência da massa molar sobre a viscosidade da solução, válida para regiões diluídas, é também válida para regiões concentradas, fato observado pelo uso da viscosidade intrínseca na obtenção da curva mestra.

d) ao determinar-se se uma solução polimérica é diluída ou concentrada é importante levar em consideração não somente o

número de macromoléculas na solução, mas também as propriedades hidrodinâmicas da macromolécula, através do produto  $c[\eta]$ .

e) mesmo variando-se a temperatura, não foi possível observar nenhuma divergência na curva mestra de viscosidade cisalhante nula, isto porque as concentrações das soluções utilizadas não foram muito altas.

Um estudo mais detalhado do comportamento reológico de soluções de dextranas pode ser realizado fazendo-se medidas para maior número de dextranas com diferentes massas molares e concentrações mais altas. Por exemplo, a concentração para a dextrana T2000 deve atingir valores em torno de 35%, para que com a variação da temperatura se possa atingir o estado vítreo, onde a curva mestra deverá divergir. É interessante se utilizar outros tipos de solventes para que se possa obter uma maior generalização dos dados.

## REFERÊNCIAS

- [1] DREVAL, V.E.; MALKIN, A.YA. & BOTVINNIK, G.O. Approach to generalization to concentration dependence of zero-shear viscosity in polymer solutions. J. Pol. Sci., 11:1055-76, 1973.
- [2] ROY-CHOWDHURY, P. & DEUSKAR, V.D. Effect of solvent, concentration, and molecular weight on the reological properties of polymer solutions. J. Appl. Polym. Sci., 29:153-73, 1984.
- [3] DEBYE, P. The intrinsic viscosity of polymer solutions. J. Chem. Phys., 14:636-9, 1946.
- [4] ONOGI, S. et alii. Effects of molecular weight and concentration on the flow properties of concentrated polymer solutions. J. Polym. Sci.:C, 15,:381-406, 1966.
- [5] ONOGI, S. & MASUDA T. Relation between molecular weight and viscosity in concentrated polymer solutions. Nippon Kagaku Zasshi, 88 (3):231-46, 1967.
- [6] GANDHI, K.S., WILLIAMS, M.C. Solvent effects on the viscosity of moderately concentrated polymer solutions. J. Polym. Sci. :C, 35:211-34, 1971.

- [7] UTRACKI, L. & SIMHA, R. Corresponding state relations for viscosity of moderately concentrated polymer solutions. J. Polym. Sci.:A1, 1089, 1963.
- [8] SIMHA, R. & CHAN, F.S. Corresponding state relations for the newtonian viscosity of concentrated polymer solutions. Temperature dependence. J. Phys. Chem., 75:256-67, 1971.
- [9] ROY-CHOWDHURY, P. & DEUSKAR, V.D. Rheological properties of concentrated polymer solution: polybutadiene in good and  $\theta$  solvents. J. Appl. Polym. Sci., 31:145-61, 1986.
- [10] GRAESSLEY, W.W. Polymer chain dimensions and the dependence of viscoelastic properties on concentration, molecular weight and solvent power. Polymer, 21:258, 1980.
- [11] JEANES, A.R. et alii. Characterization and classification of dextran from ninety-six strain of bacteria. J. Amer. Chem. Soc., 76 :5041-52, 1954.
- [12] GELIN, L.E. & INGELMAN, B. Acta Chirurg. Scand., 122:294, 1961. APUD: Enciclopedia of Polymer Science and Tecnology. New York Interscience, 1971, 4:805.
- [13] NOMURA, H., YAMAGUCHI, S. & MIYAHARA. Partial specific compressibility of dextran. J. Appl. Polym. Sci., 8:2731-34, 1964.
- [14] GEKKO, K. & NOGUCHI, H. Physicochemical studies of oligo-

- dextran. I. Molecular weight dependence of intrinsic viscosity, partial specific compressibility and hydrated water. Biopolymers, 10:1513-24, 1971.
- [15] SENTI, F.R. et alii. Viscosity, sedimentation, and light-scattering properties of fractions of an acid-hydrolysed dextran. J. Polym. Sci., 17:527-46, 1955.
- [16] GRANATH, K.A. Solutions properties of branched dextran. J. Coll. Sci., 13:308-28, 1958.
- [17] KATO, S. et alii. Ultrasonic relaxation in aqueous solutions of dextran. Macromolecules, 13:889-92, 1980.
- [18] WALES, M.; MARSHALL, P.A., & WEISSBERG, S.G. Intrinsic viscosity-molecular weight relationship for dextran. J. Poly. Sci., 10:229-39, 1953.
- [19] KAWAIZUMI, F. et alii. Calorimetric and compressibility study of aqueous solutions of dextran with special reference to hydration and structural change of water. Poly. J., 13:209-13, 1981.
- [20] INGELMANN, B. & HALLING, M.S. Some physico-chemical experiments on fractions of dextran. Arkiv. Kem., 1:61-80, 1949.
- [21] SIMHA, R. Effect of concentration on the viscosity of dilute solutions. J. Nat. Bur. Stand., 42:404-18, 1949.

- [22] SIMHA, R. The concentration dependence of viscosities in dilute solutions. J. Coll. Sci., 5:386-92, 1950.
- [23] WORLOW, R. W. Rheological techniques. Chichester, John Wiley, 1980.
- [24] COUARRAZE, G. & GROSSIORD, J.L. Initiation a la rhéologie Paris, Technique & Documentation, 1983.
- [25] PATTON, T.C. Paint flow and pigment dispersion. 2.ed. New York, John Wiley, 1979.
- [26] TAGER, A. Physical chemistry of polymers. Moscow, Mir, 1972.
- [27] VINOGRADOV, G.V. & MALKIN, A.Ya. Rheology of polymers. Moscow, Mir, 1977.
- [28] RODRIGUES, F. Principles of polymer systems. 2.ed. London, McGraw-Hill, 1983.
- [29] PIRES, A.T.N. Osmossedimentação: aplicação analítica e preparativa a soluções macromoleculares. Tese de doutoramento, UNICAMP, 1984.
- [30] GOLDSTEIN, S. Proc. Roy. Soc., A1, 23:225, 1927.
- [31] LADENBURG, Ann. Physik, 4, 23:447, 1907.

[32] FAXÉN, Arkiv Mat. Astron. Fysik, 17, 27:1, 1922.