

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
INSTITUTO DE QUÍMICA
DEPARTAMENTO DE FÍSICO-QUÍMICA

Tese de Doutorado

CARACTERIZAÇÃO REOLÓGICA E
ESTRUTURAL DE POLÍMEROS
SUPRAMOLECULARES EM FASES AQUOSA E
ORGÂNICA

Kelly Roberta Francisco Muruci de Paula

Orientador

Prof. Dr. Edvaldo Sabadini

Campinas

2010

**FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA DO
INSTITUTO DE QUÍMICA DA UNICAMP**

P281c Paula, Kelly Roberta Francisco Muruci de.
Caracterização reológica e estrutural de polímeros
supramoleculares em fases aquosa e orgânica / Kelly
Roberta Francisco Muruci de Paula. -- Campinas, SP:
[s.n], 2010.

Orientador: Edvaldo Sabadini.

Tese - Universidade Estadual de Campinas,
Instituto de Química.

1. Auto-agregação. 2. Polímeros
supramoleculares. 3. Reologia. 4. Caracterização
estrutural. I. Sabadini, Edvaldo. II. Universidade
Estadual de Campinas. Instituto de Química.
III. Título.

Título em inglês: Rheological and structural characterization of supramolecular polymers in aqueous and organic phases

Palavras-chaves em inglês: Self-aggregation, Supramolecular polymers, Rheology, Structural characterization

Área de concentração: Físico-Química

Titulação: Doutor em Ciências

Banca examinadora: Edvaldo Sabadini (orientador), Mateus Borba Cardoso (LNLS), Rosario Elida Suman Bretas (DEMa-UFSCar), Celso Aparecido Bertran (IQ-UNICAMP), Paulo Cesar Muniz de Lacerda Miranda (IQ-UNICAMP)

Data de defesa: 13/04/2010

“O Universo é finito, porém ilimitado...”

Albert Einstein

*A Deus,
meu marido Fagner,
meus pais Geraldo e Cristina,
meus irmãos Keyla, João Batista e Joelton
dedico esta tese.
Sonhos se tornam realidade.*

AGRADECIMENTOS

- Ao Instituto de Química da UNICAMP e ao CNPq pela oportunidade de realizar este trabalho.
- Ao meu orientador Prof. Dr. Edvaldo Sabadini pelo apoio, incentivo e confiança no meu trabalho. Obrigada pelas discussões tão proveitosas.
- À Faculdade de Farmácia King's College London pela acolhida calorosa. À Profa. Dra. Cécile A. Dreiss pela convivência e pela disposição em ajudar-me em todos os momentos e por acreditar em mim.
- Ao Prof. Dr. Laurent Bouteiller por disponibilizar a amostra de EHUT e pelo trabalho em colaboração.
- Ao Prof. Dr. Goran Karlsson pelas medidas de Cryo-TEM das amostras de CTAB/NaSal e pelo trabalho em colaboração.
- Aos amigos e colegas do laboratório de Físico-Química pela convivência e pelos bons momentos de descontração durante esses anos, vocês são demais!!!
- Ao amigo Marcelo por todos os conselhos e pela disposição em me ajudar sempre. Por lembrar-me que a superação é possível quando não se tem medo de tentar.
- Aos queridos colegas do 5º andar – King's College. Londres não seria a mesma se não fosse o apoio e carinho recebidos de todos vocês, em especial aos amigos Franziska, Huying, Jay, Abhinav, Nesrine, André, João, Joy e Margarita. Não tenho palavras.
- À amiga Maria Paula. Obrigada por tudo, acredito que Deus envia presentes quando mais precisamos, sua amizade é muito preciosa para mim.
- Às queridas amigas de anos e anos Josie, Raquel, Cíntia, Taísa, Tatiane e Regina pela amizade constante apesar da distância, porto seguro em qualquer situação.
- Aos queridos cunhados Leiliane e Weskley pela torcida e pela amizade. Pela benção que vocês são para a nossa grande família!

- Aos meus pais Geraldo e Cristina e aos meus irmãos Keyla, João Batista e Joelton. Ao amor incondicional que vocês me oferecem e que me faz prosseguir rumo a caminhos mais excelentes apesar das adversidades.
- Ao meu marido Fagner por todos esses anos ao meu lado, enfrentando todos os desafios comigo e pela compreensão sem limites. Não tenho as palavras certas que possam expressar minha gratidão, nenhuma delas é capaz de descrever satisfatoriamente o quanto o seu apoio é fundamental.
- Ao meu Deus por tudo que sou, por tudo que tenho e por tudo o que fazes em minha vida e permites que eu realize.

Curriculum Vitae

Kelly Roberta Francisco Muruci de Paula

Nascimento: 30 de abril de 1981.

Nacionalidade: brasileira.

Sexo: feminino.

Naturalidade: Ubá – MG.

Estado Civil: casado.

Filiação: Geraldo dos Santos Francisco e Cristina Aparecida Bento dos Santos.

Formação Acadêmica

Graduação: Bacharelado e Licenciatura em Química (1999 - 2004). Universidade Federal de Viçosa (UFV) - MG.

Mestrado em Agroquímica (2004-2006) – Área: Físico-Química. Universidade Federal de Viçosa (UFV) - MG. Bolsista do Centro Nacional de Pesquisa (CNPq).

Doutorado em Química – Departamento de Físico-Química (2006 -). Universidade de Campinas (UNICAMP) – SP. Bolsista do Centro Nacional de Pesquisa (CNPq).

Publicações

- 1) Francisco K. R., da Silva M. A., Sabadini E., Karlsson G., Dreiss C. A., “Effect of Monomeric and Polymeric Co-solutes on Cetyltrimethylammonium Bromide Wormlike Micelles: Rheology, Cryo-TEM and small-angle neutron scattering”, *J. Coll. Int. Sci.* 345 (2010) 351.
- 2) Sabadini E., Francisco K. R., Bouteiller L., “Bis-Urea-Based Supramolecular Polymer: The First Self-Assembled Drag Reducer for Hydrocarbon Solvents”, *Langmuir* 26 (2010) 1482.
- 3) da Silva L. H. M., da Silva M. C. H., Francisco K. R., Cardoso M. V. C., Minim L. A., Coimbra J. S. R., “PEO-[M(CN)₅NO]^{x-} (M = Fe, Mn, or Cr) Interaction as a Driving Force in the Partitioning of the Pentacyanonitrosylmetallate Anion in ATPS: Strong Effect of the Central Atom”, *J. Phys. Chem. B* 112 (2008) 11669.
- 4) Oliveira R. M., Coimbra J. S. R., Francisco K. R., Minim L. A., da Silva L. H. M., Rojas E. E. G., “Equilibrium Data of the Biphasic System Poly(ethylene oxide) 4000 + Copper Sulfate + Water at (5, 10, 35 and 45) °C”, *J. Chem. Eng. Data* 53 (2008) 1571.
- 5) Oliveira R. M., Coimbra J. S. R., Francisco K. R., Minim L. A., da Silva L. H. M., Pereira J. A. M., “Liquid-Liquid Equilibrium of Aqueous Two-Phase Systems Containing Poly(ethylene) Glycol 4000 and Zinc Sulfate at Different Temperatures” *J. Chem. Eng. Data* 53 (2008) 919.
- 6) da Silva L. H. M., da Silva M. C. H., Aquino R. A. N., Francisco K. R., Cardoso M. V. C., Minim L. A., Coimbra J. S. R., “Nitroprusside-PEO Enthalpic Interaction as a Driving Force for Partitioning of the [Fe(CN)₅NO]²⁻ Anion in

Aqueous Two-Phase Systems Formed by Poly(ethylene oxide) and Sulfate Salts”, J. Phys. Chem. B 110 (2006) 23540.

Patente Requerida

Redutores de atrito hidrodinâmico para biocombustíveis, PI nº 0900355-0, 2009.

Resumos publicados em anais de congressos

- 1) Sabadini E., Francisco K. R., Rodrigues R. K., Silva M. A., Ito T. I., Thermal Stability of Giant Micelles based in their flow properties. 23rd Conference of the European Colloid and Interface Science – ECIS, Antalya, Turkey, 2009.
- 2) Francisco K. R., Silva M. A., Sabadini E., Micelas gigantes de CTAB/salicilato. Investigação simultânea por reologia e espalhamento de luz (RHEO-SALS). I Encontro Sobre Estruturas Auto-Organizadas em Soluções e Interfaces, São Pedro, Brasil, 2008.
- 3) Francisco K. R., Sabadini E., Comportamento Reológico de Micelas Gigantes Formadas por CTAB/NaSal na Presença de Solutos Poliméricos. 31^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Águas de Lindóia, Brasil, 2008.
- 4) Sabadini E., Silva M. A., Bizotto V. C., Rodrigues R. K., Francisco K. R., Hydrodynamic Drag Reduction in Polymers and Worm-like Micelles Solutions. 21st Conference of the European Colloid and Interface Society – ECIS, Genebra, Suíça, 2007.
- 5) Francisco K. R., Sabadini E., Comportamento Reológico de Micelas Gigantes Formadas por CTAB/NaSal na Presença de Solutos com Diferentes Polaridades. 30^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Águas de Lindóia, Brasil, 2007.
- 6) Sabadini E., Bizotto V. C., Francisco K. R., Redução ativa de atrito hidrodinâmico em sistemas aquosos e orgânicos. Rio Oil and Gás Expo and Conference, Rio de Janeiro, Brasil, 2006.
- 7) Silva L. H. M., Francisco K. R., Cardoso M. V. C., Amim J., Ion-PEO Enthalpic Interaction as drive force for partitioning of the $[M(CN)_5NO]^{2-}$ Anion in Aqueous Two Phase Systems Formed by Poly(ethylene oxide) and Sulfate Salts. 2^o International Symposium on Calorimetry and Chemical Thermodynamics, Campinas, Brasil, 2006.
- 8) Francisco K. R., Silva L. H. M., Silva M. C. H., Contribuição da Retro-doação e do Contra-íon na Partição de Ânions $[M(CN)_5NO]^{x-}$ em SAB's Formados por PEO 4000 e Sais de Sulfato. XIX Encontro Regional da Sociedade Brasileira de Química, Ouro Preto, Brasil, 2005.

Estágio no Exterior

Estágio no Pharmaceutical Science Division, King's College London, U.K, sob a supervisão da Dra. Cecile A. Dreiss no período de 16/04 a 15/10/2009.

RESUMO

CARACTERIZAÇÃO REOLÓGICA E ESTRUTURAL DE POLÍMEROS SUPRAMOLECULARES EM FASES AQUOSA E ORGÂNICA

É bem conhecido que certas moléculas pequenas se agregam através de interações específicas, formando espontaneamente estruturas poliméricas supramoleculares em solução aquosa e orgânica. A formação destas macroestruturas pode alterar significativamente a viscoelasticidade da solução. Essas estruturas diferem dos polímeros por serem sistemas que estão num processo constante de quebra e recombinação numa escala finita de tempo que é dependente das propriedades físico-químicas dos sistemas. No regime semi-diluído verificamos que a adição de pequenas quantidades de álcool benzílico, benzeno, PVA parcialmente hidrolisado e PPO promovem uma perda nas propriedades viscoelásticas dos sistemas de micelas gigantes formadas por brometo de hexadeciltrimetilamônio e salicilato de sódio (CTAB/NaSal). Em solventes orgânicos, estudamos a auto-estruturação de moléculas 2,4-bis(2-etilexilureido) tolueno (EHUT). A adição de etanol e álcool benzílico aos sistemas de EHUT em octano confere a solução uma maior fluidez, que deve estar associada com a destruição parcial de algumas cadeias do polímero supramolecular, devido às interações específicas (ligações de hidrogênio, no caso do grupo OH dos álcoois e entre anéis aromáticos no caso do álcool benzílico). Apesar da significativa alteração reológica, nenhuma mudança estrutural foi observada através de medidas de SANS e Cryo-TEM para ambos os sistemas (CTAB/NaSal e EHUT). No regime diluído, fundamentados no fenômeno de redução de atrito, foi possível avaliar a estabilidade térmica dos polímeros supramoleculares sob fluxo turbulento. Para os sistemas formados por CTAB/NaSal observamos uma temperatura crítica T_C onde não se observa redução no nível de turbulência dos sistemas, a qual está associada com a quebra das micelas gigantes em micelas mais curtas ou esféricas. A adição de álcool benzílico e PVA diminui os valores de T_C sugerindo uma forte interação desses solutos com as micelas gigantes, diminuindo a estabilidade térmica das mesmas. Foi demonstrado pela primeira vez que uma estrutura supramolecular é capaz de reduzir o atrito hidrodinâmico em um solvente orgânico. Para os sistemas formados por EHUT em octano ou tolueno, verificamos uma perda na redução de atrito associada com a transição da forma tubo para a forma filamento com o aumento de temperatura. A adição de etanol e álcool benzílico nas soluções de EHUT provoca uma quebra nas estruturas da forma tubo e o fenômeno de redução de atrito não pode mais ser observado.

ABSTRACT

RHEOLOGICAL AND STRUCTURAL CHARACTERIZATION OF SUPRAMOLECULAR POLYMERS IN AQUEOUS AND ORGANIC PHASES

It's very well known that some small molecules can self-assemble spontaneously by specific interactions, forming supramolecular polymer structures in aqueous and organic phases. The formation of those macromolecules can modify expressively the viscoelasticity of the systems. These structures differ from those of polymers, because they can break and reform within a lifetime that is dependent on the physico-chemical properties of the systems. Aqueous solutions of cetyltrimethylammonium and sodium salicylate (CTAB/NaSal) can form wormlike micelles in semi-dilute regime, and we verified that the addition of minute amounts of benzylic alcohol, benzene, partially hydrolyzed PVA and PPO promote a decrease in the viscoelastic properties of the system. In organic solvents it was studied the self-assembly of bis-urea (EHUT) molecules. The addition of ethanol or benzyl alcohol in EHUT/octane systems confers a high fluidity to solutions, which can be associated to the partial destruction of some chains, due to specific interactions (OH in the case of the alcohols and between the aromatic rings in the case of benzyl alcohol). However, no structural changes were observed to CTAB/NaSal, and to EHUT systems by using SANS and Cryo-TEM techniques (in this case to the aqueous system). In dilute regime, the polymers produce hydrodynamic drag reduction under turbulent flow and based in this property, we evaluate the thermal stability of the supramolecular polymers. Systems formed by CTAB/NaSal have showed a critical temperature T_C , associated to the limit in which the drag reduction phenomenon is still observed, and beyond this critical temperature, the wormlike micelles is broken into small or spherical micelles. When benzyl alcohol and PVA are added to systems, the T_C values decrease, suggesting a strong interaction between those solutes and the surfactants of the wormlike micelles. This work presents the first demonstration of drag reduction in organic solvent by using a self-assembly system. We studied the thermal stability to EHUT in octane and toluene. The increase in the temperature leads a lost in the capability of EHUT to maintain the drag reduction ability, which is associated with the transition of tube to filament-form. The addition of benzyl alcohol and ethanol into EHUT solutions promote a break of the tube form and the drag reduction phenomenon cannot be observed anymore.

Índice

Lista de abreviaturas	xix
Lista de tabelas	xxi
Lista de figuras	xxiii
Capítulo 1 – Considerações gerais	1
1.1 – Introdução	1
1.2 – Objetivos	2
1.3 – Auto-agregação de surfatantes e LMOGs em solução	3
1.4 – Caracterização dos polímeros auto-associativos	8
1.4.1 – Reologia – fundamentos	8
1.4.2 – Dinâmica dos polímeros auto-associativos	19
1.4.3 – O fenômeno de redução de atrito hidrodinâmico (RAH)	22
1.4.4 – RAH e polímeros auto-associativos	29
1.4.5 – Caracterização estrutural de polímeros auto-associativos	30
1.4.5.1 – Espalhamento de nêutrons em baixos ângulos (SANS)	30
1.4.5.2 – Microscopia eletrônica de transmissão em baixas temperaturas (Cryo-TEM)	39
Capítulo 2 – Comportamento reológico e caracterização estrutural	41
Micelas gigantes formadas por CTAB/NaSal em fase aquosa: efeito da adição de solutos	
2.1 – Estudo das soluções de micelas gigantes formadas por CTAB/NaSal em regime semi-diluído	44
2.1.1 – Introdução	44
2.1.2 – Materiais e métodos	45
2.1.3 – Resultados e Discussão	48

Efeito da massa molar de PPO sobre as micelas gigantes de CTAB/ NaSal	55
Efeito dos solutos sobre as micelas gigantes formadas por CTAB/NaBr	57
Efeito do grau de hidrólise do PVA sobre as micelas gigantes de CTAB/ NaSal	61
Estudo estrutural usando medidas de SANS e Cryo-TEM	62
2.1.4 – Conclusões	69
2.2 – Estudo das soluções de micelas gigantes formadas por CTAB/ NaSal em regime diluído	71
2.2.1 – Introdução	71
2.2.2 – Materiais e métodos	72
2.2.3 – Resultados e discussão	74
Efeito dos solutos sobre a estabilidade térmica das micelas gigantes	81
2.2.4 – Conclusões	87
Capítulo 3 – Estudos reológicos e de SANS de estruturas auto- agregadas formadas por EHUT em solvente orgânico	89
3.1 – Estudo dos sistemas formados por EHUT em octano em regime semi-diluído: efeito da adição de solutos	92
3.1.1 – Introdução	92
3.1.2 – Materiais e métodos	93
3.1.3 – Resultados e discussão	95
Efeito dos solutos sobre a viscoelasticidade dos agregados de EHUT	99
Estudo estrutural usando medidas de SANS	105
3.1.4 – Conclusões	107

3.2 – Estudo dos sistemas formados por EHUT em solvente apolar em regime diluído	109
3.2.1 – Introdução	109
3.2.2 – Materiais e métodos	110
3.2.3 – Resultados e discussão	111
EHUT em octano	113
EHUT em tolueno	121
Efeito dos solutos sobre a estabilidade térmica das estruturas de EHUT	127
3.2.4 – Conclusões	129
Capítulo 4 – Conclusões	131
Capítulo 5 – Referências bibliográficas	133
Apêndice – Aplicações tecnológicas: redução de atrito hidrodinâmico etanol/água –PEO como agente redutor de atrito	139

Lista de abreviaturas

LMGOs	Organogéis de baixa massa molecular
SANS	Espalhamento de nêutrons em baixos ângulos
SAXS	Espalhamento de raios-X em baixos ângulos
Cryo-TEM	Microscopia eletrônica de transmissão em baixas temperaturas
CTAB	Brometo de hexadeciltrimetilamônio
NaSal	Salicilato de sódio
EHUT	2,4-bis(2-etilexilureido) tolueno
PEO	Poli(óxido de etileno)
c.m.c	Concentração micelar crítica
CPP	Parâmetro de empacotamento crítico
RAH	Redução de atrito hidrodinâmico
DLS	Espalhamento de luz dinâmico
PVA	Poli(álcoolvinil)
PPO	Poli(óxido de propileno)
ITC	Calorimetria de titulação isotérmica
DSC	Calorimetria exploratória diferencial

Lista de tabelas

Tabela 1.1: Parâmetros de empacotamento crítico CPP de moléculas de surfatante e estruturas preferenciais formadas por razões de empacotamento geométrico.	5
Tabela 1.2: Comparação entre as técnicas SANS, SAXS e DLS.	31
Tabela 1.3: Número atômico e comprimentos de espalhamento coerente b de alguns elementos e isótopos.	35
Tabela 2.1: Valores de G_0 , t_R e η_0 para soluções equimolares de 100 mmol L ⁻¹ CTAB/NaSal e soluções equimolares de 100 mmol L ⁻¹ CTAB/NaSal contendo solutos monoméricos e poliméricos (5, 10 e 20 mmol L ⁻¹). Os parâmetros G_0 e t_R foram obtidos dos ajustes do modelo de Maxwell. Os valores indicados em negritos são aqueles que não se ajustam segundo o modelo de Maxwell.	50
Tabela 2.2: Valores de G_0 e t_R para soluções de micelas gigantes formadas por CTAB/NaBr com 20 mmol L ⁻¹ de solutos monoméricos e poliméricos. Os parâmetros G_0 e t_R foram obtidos dos ajustes do modelo de Maxwell. Os valores indicados em negritos são aqueles que não se ajustam segundo o modelo de Maxwell.	59
Tabela 2.3: Valores das temperaturas das regiões T_1 e T_2 e a temperatura de transição T_C para os sistemas de CTAB/NaSal em diferentes proporções e concentrações com acréscimo de solutos monoméricos e poliméricos.	86

Tabela 3.1: Valores de G_0 e t_R de acordo com o modelo de Maxwell e valores de m e G_0 de acordo com o modelo de Cole-Cole. Os valores de ζ são dados de acordo com o modelo de Maxwell (a) e o modelo de Cole-Cole (b). 101

Lista de figuras

- Figura 1.1: Exemplos de algumas estruturas formadas pela auto-agregação de moléculas de surfatante em solução. Adaptado das referências 13 e 14. 4
- Figura 1.2: Exemplos de algumas estruturas formadas pela auto-agregação de LMOGs em solução. Adaptado das referências 24, 25 e 26. 7
- Figura 1.3: Amostra sujeita a uma tensão de cisalhamento com pequena deformação. 9
- Figura 1.4: Modelo de placas paralelas exemplificando uma perturbação mecânica produzida por uma determinada força de cisalhamento. 10
- Figura 1.5: Perfis de curvas de fluxo para fluidos newtonianos e não-newtonianos. 12
- Figura 1.6: Representação do comportamento reológico por elementos mecânicos. Comportamento ideal: (a) a mola Hookeana e (b) o amortecedor Newtoniano. Modelos viscoelásticos: (c) Modelo de Maxwell e (d) Modelo de Kelvin-Voigt. 14
- Figura 1.7: Módulos G' (símbolos fechados) e G'' (símbolos abertos) em função da frequência f para sistemas formados por micelas gigantes de CTAB/NaSal. A linha é o ajuste de acordo com o modelo de Maxwell. 18
- Figura 1.8: Diagrama característico representando a variação da vazão de um líquido puro e contendo um aditivo redutor de atrito, em função do número de Reynolds. As regiões laminar e turbulenta (região na qual o aditivo atua) estão representadas. 24
- Figura 1.9: Espalhamento de nêutrons de um centro espalhador por um vetor de onda incidente \mathbf{k}_i . 32
- Figura 1.10: Curva de espalhamento de nêutrons em baixos ângulos de um sistema formado por micelas gigantes. Três comprimentos característicos estão representados: (a) referente ao raio de giracão R_g ; (b) referente ao comprimento de persistência l_p ; (c) referente ao raio da seção transversal $R_{g,xs}$. Adaptado da referência 84. 37

- Figura 2.1: Esquema de uma micela gigante formada por brometo de hexadeciltrimetilamônio (CTAB) e salicilato de sódio (NaSal) em fase aquosa. 42
- Figura 2.2: Ensaio dinâmico de solução equimolar 100 mmol L⁻¹ de CTAB/NaSal (■) e soluções equimolares 100 mmol L⁻¹ de CTAB/NaSal contendo 20 mmol L⁻¹ de: etanol (◆), 2-propanol (★), álcool benzílico (●) e benzeno (▲). Os dados mostram o módulo de armazenamento G' (símbolos preenchidos) e o módulo de perda G'' (símbolos vazados) em função da frequência a 25°C. A linha é o ajuste obtido usando o modelo de Maxwell. 49
- Figura 2.3: Ensaio dinâmico de solução equimolar 100 mmol L⁻¹ de CTAB/NaSal (■) e soluções equimolares 100 mmol L⁻¹ de CTAB/NaSal contendo diferentes concentrações de benzeno: 5 mmol L⁻¹ (●), 10 mmol L⁻¹ (▲) e 20 mmol L⁻¹ (★). Os dados mostram o módulo de armazenamento G' (símbolos preenchidos) e o módulo de perda G'' (símbolos vazados) em função da frequência a 25°C. A linha é o ajuste obtido usando o modelo de Maxwell. 51
- Figura 2.4: Ensaio dinâmico de solução equimolar 100 mmol L⁻¹ de CTAB/NaSal (■) e soluções equimolares 100 mmol L⁻¹ de CTAB/NaSal contendo 20 mmol L⁻¹ em relação aos meros de: PEO (★), PVA 13000-23000 98% de hidrólise (▲) e PPO 4000 (●). Os dados mostram o módulo de armazenamento G' (símbolos preenchidos) e o módulo de perda G'' (símbolos vazados) em função da frequência a 25°C. A linha é o ajuste obtido usando o modelo de Maxwell. 53
- Figura 2.5: Ensaio dinâmico de solução equimolar 100 mmol L⁻¹ de CTAB/NaSal (■) e soluções equimolares 100 mmol L⁻¹ de CTAB/NaSal contendo 20 mmol L⁻¹ em relação aos meros de PPO de diferentes massas molares: PPO 425 (★), PPO 1000 (▲) e PPO 4000 (●). Os dados mostram o módulo de armazenamento G' (símbolos preenchidos) e o módulo de perda G'' (símbolos vazados) em função da frequência a 25°C. A linha é o ajuste obtido usando o modelo de Maxwell. 55
- Figura 2.6: Dependência de t_R em relação a M_w de PPO para soluções equimolares de 100 mmol L⁻¹ de CTAB/NaSal contendo 5 mmol L⁻¹ (■), 10 mmol L⁻¹ (★), 20 mmol L⁻¹ (▲) e para soluções de 100 mmol L⁻¹ CTAB/1000 mmol L⁻¹ NaBr contendo 20 mmol L⁻¹ (●). As linhas representam os ajustes obtidos para decaimento exponencial de primeira ordem. 56

Figura 2.7: Ensaio dinâmico de solução 100 mmol L⁻¹ de CTAB e 1000 mmol L⁻¹ de NaBr (■) e soluções 100 mmol L⁻¹ de CTAB e 1000 mmol L⁻¹ de NaBr contendo 20 mmol L⁻¹ de: etanol (●), 2-propanol (▲), álcool benzílico (★) e benzeno (◆). Os dados mostram o módulo de armazenamento G' (símbolos preenchidos) e o módulo de perda G'' (símbolos vazados) em função da frequência a 25°C. A linha é o ajuste obtido usando o modelo de Maxwell. 58

Figura 2.8: Ensaio dinâmico de solução equimolar 100 mmol L⁻¹ de CTAB/NaSal (■) e soluções equimolares 100 mmol L⁻¹ de CTAB/NaSal contendo 20 mol L⁻¹ em relação aos meros de PVA de diferentes massas molares e diferentes grau de hidrólise: PVA 9000-10000 80% de hidrólise (●), PVA 9000-10000 87% de hidrólise (▲) e PVA 13000-23000 98% de hidrólise (★). Os dados mostram o módulo de armazenamento G' (símbolos preenchidos) e o módulo de perda G'' (símbolos vazados) em função da frequência ω a 25°C. A linha é o ajuste obtido usando o modelo de Maxwell. 62

Figura 2.9: Padrão de espalhamento de nêutrons em baixo ângulo para soluções equimolares contendo 100 mmol L⁻¹ CTAB/NaSal (□) e soluções equimolares de 100 mmol L⁻¹ CTAB/NaSal contendo 20 mmol L⁻¹ de: (○) etanol, (△) álcool benzílico, (◇) benzeno, (+) PEO 8000 g.mol⁻¹, (x) PVA 9000-10000 g.mol⁻¹ 80% hidrolizado, (★) PPO 4000 g.mol⁻¹. 63

Figura 2.10: Imagens de Cryo-TEM para soluções equimolares de 100 mmol L⁻¹ CTAB/NaSal (A) e soluções equimolares de 100 mmol L⁻¹ CTAB/NaSal contendo 20 mmol L⁻¹ de: álcool benzílico (B), benzeno (C), PPO 4000 g mol⁻¹ (D). A escala das barras em todas as imagens é de 100 nm. 65

Figura 2.11: Torque em função da temperatura a 900 rpm para sistemas contendo 2 mmol L⁻¹ de CTAB e 1.2 mmol L⁻¹ de NaSal (●). A curva de fluxo da água pura foi incluída a título de comparação (■). 75

Figura 2.12: Diagrama esquemático das micelas gigantes nas diferentes regiões de T₁ a T_C da curva reológica. 77

- Figura 2.13: Torque em função da temperatura a 900 rpm para sistemas contendo 2 mmol L⁻¹ de CTAB e adição de: 1.2 mmol L⁻¹ de NaSal, CTAB/NaSal: 1.67 (●); 2 mmol L⁻¹ de NaSal, CTAB/NaSal: 1.00 (▲); 3.33 mmol L⁻¹ NaSal, CTAB/NaSal: 0.60 (★). A curva de fluxo da água pura foi incluída a título de comparação (■). 78
- Figura 2.14: Torque em função da temperatura a 900 rpm para sistemas com proporção CTAB/NaSal 0.6: 2 mmol L⁻¹ de CTAB e 3.33 mmol L⁻¹ de NaSal (●); 1.2 mmol L⁻¹ de CTAB e 2 mmol L⁻¹ de NaSal (▲). A curva de fluxo da água pura foi incluída a título de comparação (■). 81
- Figura 2.15: Torque em função da temperatura a 900 rpm para sistemas contendo 2 mmol L⁻¹ de CTAB e 2 mmol L⁻¹ de NaSal (●) e com adição de 20 mmol L⁻¹ de solutos. Gráfico A: etanol (▲); álcool benzílico (★); benzeno (◆). Gráfico B: PEO (▲); PVA (★); PPO (◆). A curva de fluxo da água pura foi incluída a título de comparação (■). 83
- Figura 2.16: Torque em função da temperatura a 900 rpm para sistemas contendo 2 mmol L⁻¹ de CTAB e 3.33 mol L⁻¹ de NaSal (●) e com adição de 20 mmol L⁻¹ de álcool benzílico (▲); PVA (★); PPO (◆). A curva de fluxo da água pura foi incluída a título de comparação (■). No destaque está a curva para o sistema contendo PVA para maior clareza. 85
- Figura 3.1: Representação esquemática para monômeros de EHUT em equilíbrio com as estruturas para tubos (T) e filamentos (F), sendo que as ligações de hidrogênio estão representadas por linhas pontilhadas conectando as funções uréia que estão representadas por círculos pretos. Adaptado da referência 113. 90
- Figura 3.2: Ensaio dinâmico de soluções de EHUT em octano em duas diferentes concentrações: 5 mmol L⁻¹ (■); 10 mmol L⁻¹ (●). Os dados mostram o módulo de armazenamento G' (símbolos preenchidos) e o módulo de perda G'' (símbolos vazados) em função da frequência a 25°C. A linha é o ajuste obtido usando o modelo de Maxwell. 96
- Figura 3.3: Representação Cole-Cole para soluções de EHUT em octano a 25°C em duas diferentes concentrações: 5 mmol L⁻¹ (□); 10 mmol L⁻¹ (○). A linha é o ajuste obtido usando o modelo Cole-Cole. 98

Figura 3.4: Ensaio dinâmico de soluções 5 mmol L⁻¹ EHUT em octano (■) e com adição de 5 mmol L⁻¹ (Gráfico A) e 20 mmol L⁻¹ (Gráfico B) dos solutos: etanol (●); álcool benzílico (▲); benzeno (★). Os dados mostram o módulo de armazenamento G' (símbolos preenchidos) e o módulo de perda G'' (símbolos vazados) em função da frequência a 25°C. A linha é o ajuste obtido usando o modelo de Maxwell. 100

Figura 3.5: Ensaio dinâmico de soluções 10 mmol L⁻¹ EHUT em octano (■) e com adição de 5 mmol L⁻¹ (Gráfico A) e 20 mmol L⁻¹ (Gráfico B) dos solutos: etanol (●); álcool benzílico (▲); benzeno (★). Os dados mostram o módulo de armazenamento G' (símbolos preenchidos) e o módulo de perda G'' (símbolos vazados) em função da frequência a 25°C. A linha é o ajuste obtido usando o modelo de Maxwell. 103

Figura 3.6: Padrão de espalhamento de nêutrons em baixos ângulos para soluções de EHUT em octano a 25°C. Gráfico A: 5 mmol L⁻¹ EHUT (■) e com 20 mmol L⁻¹ de: (○) etanol, (△) álcool benzílico, (☆) benzeno. Gráfico B: 10 mmol L⁻¹ EHUT (■) e com 20 mmol L⁻¹ de: (○) etanol, (△) álcool benzílico, (☆) benzeno. 106

Figura 3.7: Curva de fluxo para os sistemas formados por EHUT em octano (A) e em tolueno (B). As concentrações de EHUT foram: (●) 0.1 mmol L⁻¹; (▲) 0.2 mmol L⁻¹; (▼) 0.3 mmol L⁻¹; (★) 0.4 mmol L⁻¹; (◆) 0.5 mmol L⁻¹. Todos os experimentos foram feitos a 25°C. Para efeitos de comparação temos a curva de fluxo para o solvente puro (■). No destaque está a região expandida que mostra o efeito do RAH com maior clareza. 114

Figura 3.8: Torque em função da temperatura para sistemas formados por EHUT em octano a 1198 rpm. As concentrações de EHUT foram: Gráfico A: (●) 0.1 mmol L⁻¹; (▲) 0.2 mmol L⁻¹; (▼) 0.3 mmol L⁻¹; (★) 0.4 mmol L⁻¹; (◆) 0.5 mmol L⁻¹. Gráfico B: (○) 0.6 mmol L⁻¹; (△) 0.7 mmol L⁻¹; (▽) 0.8 mmol L⁻¹; (☆) 0.9 mmol L⁻¹; (◇) 1.0 mmol L⁻¹. Para comparação temos a curva de octano (■). 117

Figura 3.9: Torque em função da temperatura para sistemas formados por EHUT em octano a 900 rpm. As concentrações de EHUT foram: (●) 0.1 mmol L⁻¹; (▲) 0.2 mmol L⁻¹; (▼) 0.3 mmol L⁻¹; (★) 0.4 mmol L⁻¹; (◆) 0.5 mmol L⁻¹; (◄) 1.0 mmol L⁻¹. Para comparação temos a curva de octano (■). 119

- Figura 3.10: Pseudodiagrama de fase de EHUT em octano: medidas de DSC (\square). De acordo com o fenômeno de redução de atrito hidrodinâmico a 1198 rpm: RAH é observável para pontos abaixo da curva (\circ) e nenhum efeito de RAH é observável para pontos acima da curva (\bullet). 120
- Figura 3.11: Curva de fluxo para os sistemas formados por EHUT em tolueno (A) e em tolueno (B). As concentrações de EHUT foram: (\bullet) 0.1 mmol L⁻¹; (\blacktriangle) 0.2 mmol L⁻¹; (\blacktriangledown) 0.3 mmol L⁻¹; (\star) 0.4 mmol L⁻¹; (\blacklozenge) 0.5 mmol L⁻¹. Todos os experimentos foram feitos a 25°C. Para efeitos de comparação temos a curva de fluxo para o solvente puro (\blacksquare). No destaque está a região expandida que mostra o efeito RAH com maior clareza. 121
- Figura 3.12: Torque em função da temperatura para sistemas formados por EHUT em tolueno a 1198 rpm. As concentrações de EHUT foram: Gráfico A: (\bullet) 0.1 mmol L⁻¹; (\blacktriangle) 0.2 mmol L⁻¹; (\blacktriangledown) 0.3 mmol L⁻¹; (\star) 0.4 mmol L⁻¹; (\blacklozenge) 0.5 mmol L⁻¹. Gráfico B: (\circ) 0.6 mmol L⁻¹; (\triangle) 0.7 mmol L⁻¹; (\triangledown) 0.9 mmol L⁻¹; (\star) 1.0 mmol L⁻¹. Para comparação temos a curva de tolueno (\blacksquare). 123
- Figura 3.13: Pseudodiagrama de fase de EHUT em octano: medidas de DSC (\blacksquare) e de ITC (\blacktriangledown , \blacktriangle). De acordo com o fenômeno de redução de atrito hidrodinâmico a 1198 rpm: RAH é observável para pontos abaixo da curva (\circ) e nenhum efeito de RAH é observável para pontos acima da curva (\bullet). 124
- Figura 3.14: Comprimento curvilíneo (nanômetros) das formas T e F para uma solução de 0.5 mmol L⁻¹ de EHUT em tolueno em diferentes temperaturas. Os valores são baseados no modelo de associação e os parâmetros obtidos de acordo com a referência 113. 126
- Figura 3.15: Torque em função da temperatura a 1198 rpm para sistemas contendo 0.4 mmol L⁻¹ de EHUT (\bullet) e com adição de 20 mmol L⁻¹ de: etanol (\blacktriangle); álcool benzílico (\blacklozenge); benzeno (\star). A curva de fluxo do octano puro foi incluída a título de comparação (\blacksquare). 128
- Figura A.1: Curva de fluxo para os sistemas formados por PEO 4x10⁶ g mol⁻¹ em 1% água/99% etanol. As concentrações de PEO foram: (\bullet) 12ppm; (\blacktriangle) 20ppm; (\star) 30ppm. Todos os experimentos foram feitos a 25°C. Para efeitos de comparação temos a curva de fluxo para o solvente (\blacksquare). No destaque está a região expandida que mostra o efeito RAH. 141

- Figura A.2: Torque em função da velocidade angular para misturas de água/etanol (% m/m) em diferentes proporções (■) e para as soluções com 15 ppm PEO $4 \times 10^6 \text{ g mol}^{-1}$ (●) a 25°C . 142
- Figura A.3: Volume molar de excesso (Gráfico A) e viscosidade (Gráfico B) em função do conteúdo de água para sistemas formados por misturas binárias de água/etanol, e RAH (Gráfico C) para sistemas contendo 15 ppm PEO $4 \times 10^6 \text{ g mol}^{-1}$ em função da porcentagem de água para sistemas com diferentes proporções de água/etanol. Todas as medidas foram feitas a 25°C . 144
- Figura A.4: Porcentagem de RAH em função da % etanol para soluções formadas de água/etanol contendo 5 ppm (gráfico A), 10 ppm (gráfico B), 15 ppm (gráfico C) e 20 ppm (gráfico D) de PEO de diferentes M_w : (■) $9 \times 10^5 \text{ g mol}^{-1}$; (●) $2 \times 10^6 \text{ g mol}^{-1}$; (▲) $4 \times 10^6 \text{ g mol}^{-1}$; (★) $5 \times 10^6 \text{ g mol}^{-1}$; (◆) $8 \times 10^6 \text{ g mol}^{-1}$. Todos os experimentos foram conduzidos a 25°C . 146-147
- Figura A.5: Viscosidade específica pela concentração em função da concentração do PEO $4 \times 10^6 \text{ g mol}^{-1}$ em diferentes proporções água/etanol: (■) 100% água; (●) 80% água; (▲) 60% água; (▼) 40% água; (◆) 20% água. A temperatura foi fixada em 25°C . 149

CAPÍTULO 1

Considerações Gerais

1.1) Introdução

É bem conhecido que certas substâncias de pequena massa molecular em solução se agregam espontaneamente através de interações específicas formando estruturas supramoleculares, em que pelo menos uma das dimensões desses agregados está na faixa de nanômetro a micrômetro, sendo os surfatantes e os LMOGs (do termo em inglês “low-molecular-mass organic gelators”) exemplos típicos [1-2]. Dependendo das condições físico-químicas das fases, os agregados podem apresentar diferentes formas (esferas, bastões, elipsóides, novelos, discos) e tamanhos, alterando significativamente o comportamento reológico do sistema [3-5]. A morfologia dessas estruturas em geral é determinada por medidas de espalhamento de luz, microscopias eletrônicas e espalhamento de nêutrons (SANS) e de raios-X (SAXS) em baixos ângulos [6-8].

Dessa forma, nosso interesse em estudar esses sistemas é motivado não somente pelo entendimento de questões mais fundamentais (como as interações intermoleculares, flexibilidade, tamanho e a forma dos agregados), mas também pelas possíveis aplicações tecnológicas, como por exemplo, o uso dessas estruturas como modificadores reológicos, em indústrias de cosméticos, no processamento de alimentos, no bombeamento de fluidos, etc. [9-12].

Neste capítulo serão abordados aspectos fundamentais referentes à auto-agregação de moléculas em solução, uma introdução sobre reologia e comportamentos reológicos de micelas gigantes e polímeros supramoleculares em solução e uma visão geral sobre duas técnicas de caracterização estrutural, a técnica de espalhamento de nêutrons em baixos ângulos (SANS) e a técnica de microscopia eletrônica de transmissão em baixas temperaturas (cryo-TEM).

1.2) Objetivos

Esta tese tem por objetivo o estudo sobre o comportamento reológico e morfológico de sistemas formados por estruturas auto-agregativas, que em solvente aquoso e orgânico se comportam como polímeros. Os estudos serão desenvolvidos em regimes semi-diluído e diluído, procurando se estabelecer como a adição de determinados solutos, com diferentes características químicas, afeta as macroestruturas em solução. Em fase aquosa investigamos estruturas do tipo micelas gigantes formadas por brometo de hexadeciltrimetilamônio (CTAB) e salicilato de sódio (NaSal) ou brometo de sódio; em solvente orgânico estudamos as estruturas tubulares e fibrilares formadas por 2,4-bis(2-etilhexilureido) tolueno (EHUT). Em regime diluído, os estudos reológicos foram concentrados no fenômeno da redução de atrito hidrodinâmico e na estabilidade térmica desses agregados sob fluxo turbulento. No regime semi-diluído foram investigados parâmetros relacionados à viscoelasticidade da solução, e a organização estrutural dos sistemas específicos foi investigada por espalhamento de nêutrons em baixos ângulos (SANS) e microscopia eletrônica de transmissão em baixas temperaturas (cryo-TEM). Considerando o potencial tecnológico do

polímero poli(óxido de etileno) (PEO) de alta massa molar como agente redutor de atrito, foi investigada sua capacidade para atuar na redução de atrito hidrodinâmico em misturas binárias formadas por água/etanol em diferentes proporções.

1.3) Auto-Agregação de Surfatantes e LMOGs em Solução

Surfatantes são moléculas constituídas de uma parte apolar (cauda), em geral cadeias hidrocarbônicas, e outra parte polar (cabeça) podendo ser iônica ou não-iônica. Em concentrações abaixo da concentração micelar crítica (c.m.c) essas moléculas têm a tendência de adsorverem-se nas superfícies e interfaces para promover a diminuição na energia livre do sistema, uma vez que a tensão superficial (ou o trabalho isotérmico requerido para expandir a interface) é reduzida [13]. Em concentrações acima da c.m.c, as moléculas se agregam espontaneamente de forma reversível levando à formação de uma variedade de estruturas em fases ordenadas (cúbicas, hexagonais, lamelares, etc.) ou desordenadas (micelas esféricas, micelas cilíndricas, etc.) dependendo das condições físico-químicas dos sistemas [14], como mostradas na Figura 1.1.

Em fase aquosa, a força motriz que leva a agregação das moléculas de surfatantes são as interações hidrofóbicas, direcionadas pela entropia. Isto é, as interações entre as moléculas de água são energeticamente (do ponto de vista da energia livre) mais estáveis em comparação com as interações que podem ser estabelecidas entre o par água-cauda do surfatante. Para solvatar as cadeias hidrocarbônicas, as moléculas de água precisam alterar suas configurações (em relação às presentes na água líquida). Quando ocorre o agrupamento das cadeias hidrocarbônicas (formação das micelas), as

moléculas de água que as estavam solvatando são então liberadas, ganhando novamente elevado grau de liberdade, aumentando a entropia do sistema [15].

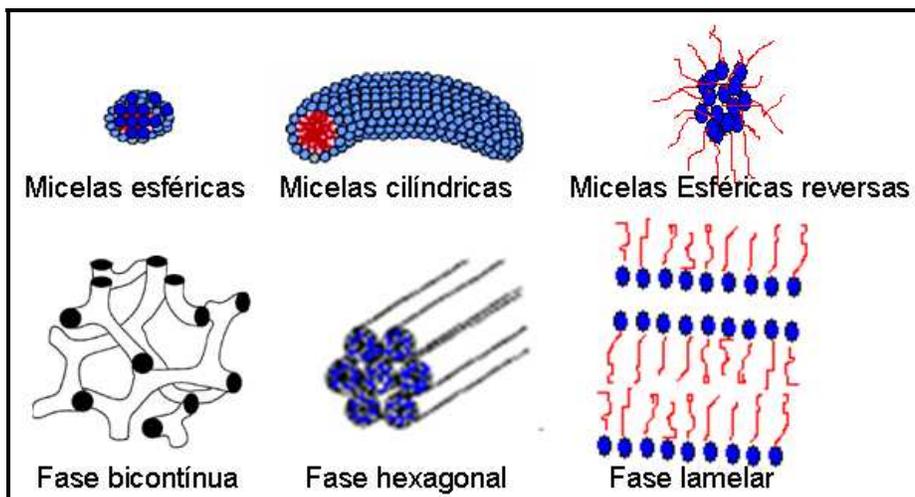


Figura 1.1: Exemplos de algumas estruturas formadas pela auto-agregação de moléculas de surfatante em solução. Adaptado das referências 13 e 14.

As mesmas estruturas são formadas em solvente apolar, como por exemplo, sistemas formados por lecitina em isooctano, onde pouca quantidade de água é necessária para a formação dos agregados. Nessa configuração, a cabeça do surfatante e as moléculas de água estão localizadas no centro da micela e a cauda interage com o solvente orgânico. Essas estruturas são chamadas de micelas reversas [16].

Uma forma simples de sabermos quais tipos de agregados serão formados, dependendo do surfatante (catiônico, aniônico, ziteriônicos, de cadeia linear, de cadeia ramificada, de cauda dupla e etc.), é através de uma análise do parâmetro de empacotamento crítico CPP, que é dado pela razão geométrica entre a área da seção transversal da cadeia hidrocarbônica e a da

parte polar do surfatante v/al , onde v é o volume da parte apolar, a é a área ocupada pela cabeça do surfatante e l é o comprimento da cadeia hidrocarbônica. Assim, basicamente o agrupamento molecular formado é um resultado do empacotamento entre as partes polar e apolar da molécula do surfatante [15]. A Tabela 1.1 mostra a relação entre os valores de CPP e os agregados formados.

Tabela 1.1: Parâmetros de empacotamento crítico CPP de moléculas de surfatantes e estruturas preferenciais formadas por razões de empacotamento geométrico.

CPP = v/la	Agregados
$v/la < 1/3$	Micelas Esféricas
$1/3 < v/la < 1/2$	Hexagonal
$v/la \approx 1/2$	Micelas Cilíndricas
$1/2 < v/la < 1$	Vesículas ou bicamadas
$v/la \approx 1$	Lamelar
$v/la \geq 1$	Cúbica
$v/la > 1$	Micelas reversas

A maioria dos estudos envolvendo a formação de micelas gigantes são aqueles em que os sistemas são formados através da adição de um surfatante iônico e um sal, co-surfatantes ou contra-íons. Esses aditivos podem neutralizar ou dispersar a repulsão eletrostática entre os grupos iônicos da cabeça polar estabilizando a micela e promovendo a formação de longas estruturas.

A partir da década de 1990 houve um significativo avanço nos estudos da química supramolecular, que é definida como a química das ligações

intermoleculares em que longas estruturas são formadas por ligações não covalentes, isto é, uma longa seqüência de unidades de baixo peso molecular é conectada por ligações secundárias [17]. Os sistemas formados por LMOGs é bastante interessante do ponto de vista industrial devido a potenciais aplicações em liberação de drogas, modificadores reológicos, dispositivos moleculares, etc [18-19].

As forças não-covalentes clássicas envolvidas na formação das ligações supramoleculares reversíveis são baseadas nas interações Coulombianas (cargas e dipolos permanentes), interações de van der Waals (dipolos induzidos, transferências de cargas, atrações dispersivas), ligações de hidrogênio e interações liofóbicas, dependendo do solvente que compõe a fase. De modo geral, as ligações de hidrogênio têm um importante papel na formação dos agregados em solventes com baixa polaridade, enquanto que as interações coulombianas e o efeito hidrofóbico são responsáveis pela agregação em solventes polares (fundamentalmente água) [21-23].

No caso dos LMOGs, diversas estruturas com diferentes formas podem ocorrer, tais como: nanofibras, hexagonais, nanotubulares, helicoidais, cilíndricas e etc. Isto sugere a ocorrência de uma variedade de mecanismos de crescimento que são dependentes da força e distribuição das interações e a flexibilidade dos agregados [24-26]. Alguns exemplos estão mostrados na Figura 1.2.

Assim, um exemplo de mecanismo de crescimento de agregados em multi-estágios não-cooperativos é baseado na associação de s unidades monoméricas M_1 em uma seqüência linear M_s a temperatura T [17]:

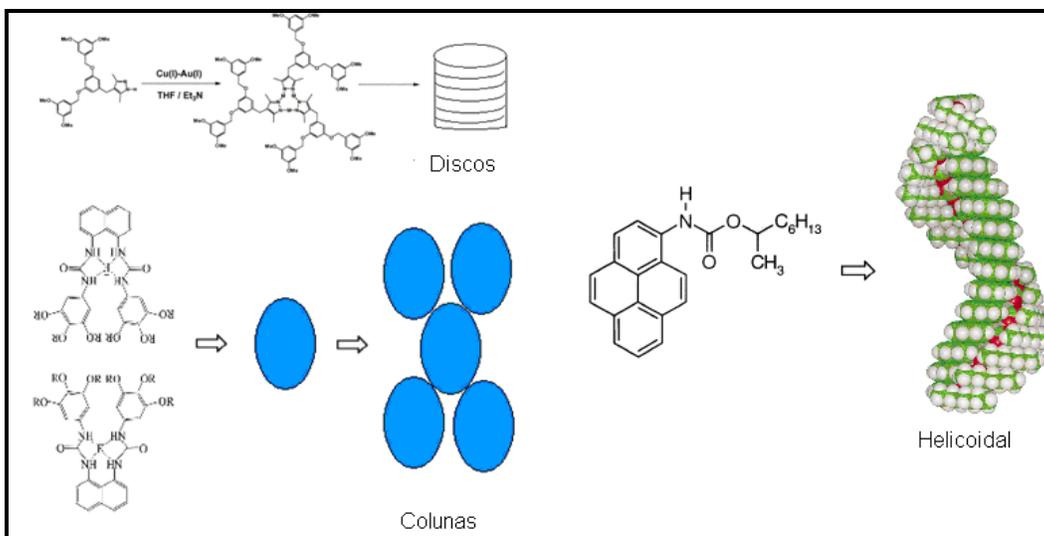
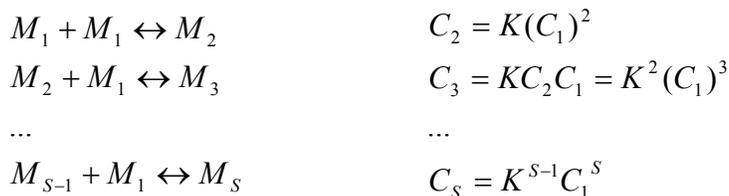


Figura 1.2: Exemplos de algumas estruturas formadas pela auto-agregação de LMOGs em solução. Adaptado das referências 24, 25 e 26.



onde C_s é a concentração de s-monômeros e, assumimos que a constante de equilíbrio K possui o mesmo valor em cada etapa. A extensão de crescimento deve ser correlacionada com a probabilidade de que um monômero tem de combinar-se com outro ou com o agregado segundo a Equação 1.1:

$$DP_n = \frac{1}{(1-p)} \quad (1.1)$$

onde DP_n é o número médio do grau de polimerização e p é a porcentagem de conversão do monômero. Note que a extensão do

crescimento do agregado será controlada, através de p , tanto pela constante K quanto pela concentração do monômero. Para obtermos um alto valor de DP_n em solução diluída, a constante de associação K deve ser alta. O índice de polidispersidade PDI é expresso em termos do número médio DP_n e peso médio DP_w do grau de polimerização. PDI também está correlacionado com a razão entre a média da massa molar ponderada por número M_n pela média da massa molar ponderada por massa M_w do polímero supramolecular conforme Equação 1.2 abaixo:

$$\frac{DP_w}{DP_n} = PDI = \frac{M_n}{M_w} = 1 + p \quad (1.2)$$

Observe que este mecanismo de formação de estruturas supramoleculares é bastante simplificado, uma vez que na maioria dos sistemas a formação dos agregados se dá por mecanismos cooperativos e o valor da constante K não pode ser determinado. Entretanto, este modelo é base para a elaboração de modelos mais sofisticados levando-se em conta a complexidade de interações estabelecidas nesses sistemas [27].

1.4) Caracterização dos Polímeros Auto-associativos

1.4.1) Reologia – Fundamentos

Em 1920, a Sociedade Americana de Reologia definiu o termo “reologia” como a ciência que estuda a deformação e o fluxo de materiais, ou seja, analisa a resposta de materiais à perturbação mecânica tais como: compressão, extensão e cisalhamento [28].

Quando aplicamos uma tensão de cisalhamento em um determinado sólido, ele se deforma e a relação entre a tensão e a deformação de cisalhamento pode ser obtida considerando o seguinte corpo:

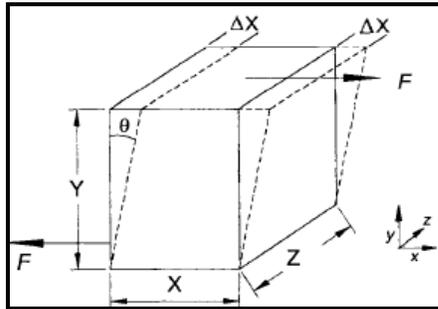


Figura 1.3: Amostra sujeita a uma tensão de cisalhamento com pequena deformação.

A tensão de cisalhamento aplicada, τ , é definida como (Equação 1.3):

$$\tau = F / xz \quad (1.3)$$

Sendo que a deformação, γ , sofrida pelo sólido será (Equação 1.4):

$$\gamma = \Delta x / y \quad (1.4)$$

e a relação entre o quanto ele se deforma para o tanto de tensão aplicado é uma característica do material, dada pela constante G , denominada como o módulo de rigidez do material.

Para um sólido Hookeano (relacionado com a descrição de Robert Hooke – 1678), a relação entre τ e γ é dada pela Equação 1.5:

$$\tau = G\gamma \quad (1.5)$$

No caso da aplicação de uma tensão de cisalhamento em um líquido, pode-se usar o modelo de placas paralelas (Figura 1.4) para derivar as relações entre τ e γ [29].

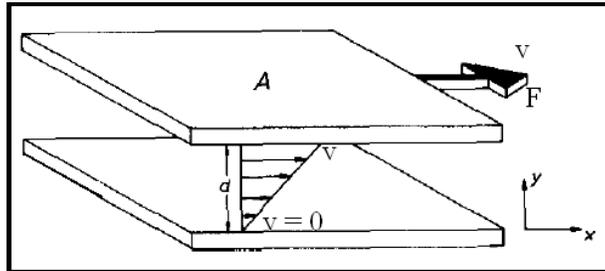


Figura 1.4: Modelo de placas paralelas exemplificando uma perturbação mecânica produzida por uma determinada força de cisalhamento.

Este modelo consiste de duas placas paralelas de área A com amostra preenchendo o volume ocupado entre elas, sendo d a distância entre elas. Quando uma força F é aplicada a uma das placas, observa-se um deslocamento relativo de uma placa em relação à outra. A velocidade de deslocamento de uma fina lâmina (paralela) da amostra que preenche o espaço dependerá da posição relativa da lâmina. Próximo da placa superior, a velocidade será máxima e, será zero na superfície da lâmina inferior. Existe, portanto, um gradiente de velocidade ao longo de y (dv/dy). A energia utilizada no processo de deformação é dissipada pelo sistema e após cessar a perturbação o sistema não retorna à situação anterior a perturbação. Neste caso os fluidos são denominados de fluidos puramente viscosos A diferença de velocidades resulta em uma deformação relativa (γ). O fluido se deforma com uma taxa, dada pela Equação 1.6:

$$\dot{\gamma} = d\gamma / dt \quad (1.6)$$

De acordo com a Segunda Lei de Newton (1687), é possível mostrar que a força de cisalhamento é proporcional a área (A) e ao gradiente de velocidade, isto é (Equação 1.7):

$$F \propto A(dv/dy) \quad (1.7), \text{ ou seja: } \tau \propto dv/dy \quad (1.8)$$

A igualdade é obtida através da constante de proporcionalidade, η , que é uma característica do fluido. Assim, temos a Equação 1.9:

$$\tau = \eta \dot{\gamma} \quad (1.9)$$

onde a constante η é denominada de viscosidade de cisalhamento, definida como a fricção interna do fluido e é uma medida da resistência ao fluxo.

Um parâmetro útil para diferenciar um material sólido de um fluido é o número de Déborah D_e que foi proposto pelo Professor Marcus Reiner. Essa grandeza correlaciona ($D_e = t_R/t$) o tempo característico de relaxação do material t_R com o tempo do processo de deformação em escala laboratorial t . O tempo t_R é infinito para um sólido elástico Hookeano e zero para um fluido viscoso Newtoniano, ou seja, para altos valores do número de Déborah temos que o material comporta-se como sólido e em baixos valores os materiais se comportam como fluidos.

Na maioria dos materiais, ambas as propriedades viscosas e elásticas coexistem, neste caso os sistemas são ditos viscoelásticos, com número de Déborah aproximadamente igual 1. Alguns exemplos típicos são as soluções de micelas gigantes e soluções de polímeros supramoleculares [30-31]. Fluidos que não podem ser descritos pelas equações de Navier-Stokes são chamados de fluidos não-Newtonianos. Muitos desses fluidos podem ou não

possuir propriedades viscoelásticas, isso implica que todo fluido viscoelástico é não-Newtoniano, mas nem todo fluido não-Newtoniano é viscoelástico.

As curvas de fluxo, que são representadas pela tensão de cisalhamento ou viscosidade em função da taxa de cisalhamento, de materiais não-Newtonianos diferem daquelas observadas para os fluidos viscosos (ou Newtonianos). Isto porque o comportamento reológico dos fluidos não-Newtonianos depende da intensidade e do tempo de cisalhamento aplicado. Dessa forma, em relação à intensidade do cisalhamento aplicado, os sistemas não-Newtonianos são classificados de acordo com o perfil da curva de fluxo, como exemplificado na Figura 1.5 abaixo.

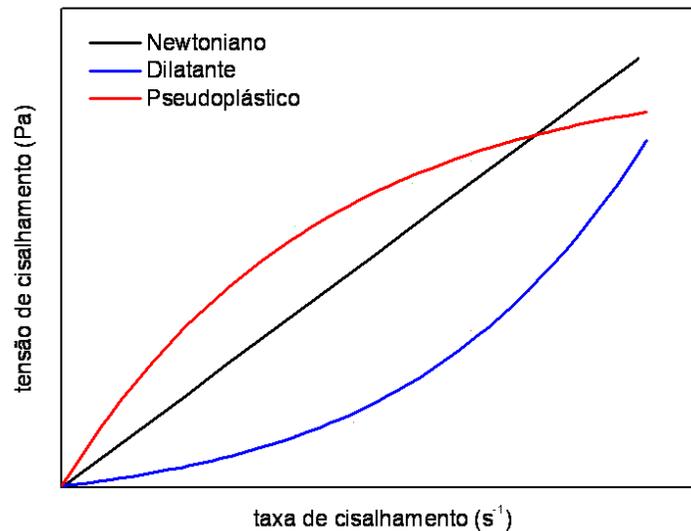


Figura 1.5: Perfis de curvas de fluxo para fluidos newtonianos e não-newtonianos.

Para os fluidos newtonianos observamos uma relação de linearidade entre a tensão de cisalhamento e taxa de cisalhamento, sendo a constante de proporcionalidade em relação a essas duas grandezas a viscosidade η do

fluido, como mencionado anteriormente. No caso das curvas não-newtonianas, usamos o termo viscosidade aparente para os valores de viscosidade fora da região de linearidade dos perfis reológicos.

O perfil da curva de fluxo dos sistemas pseudoplásticos indica que no limite de baixos valores de taxa de cisalhamento (ou de tensão) a viscosidade é constante (denominada de viscosidade de repouso), tendo em vista que a tensão em função da taxa de cisalhamento é linear nessa região do gráfico. Com o aumento nos valores da taxa de cisalhamento, observa-se uma diminuição gradual na inclinação da curva e isto significa que a viscosidade aparente do sistema diminui devido a uma reorganização dos agregados. Isto resulta na menor resistência ao fluxo, devido ao alinhamento dessas partículas. Outro nome usado para o termo pseudoplásticos é “shear thinning”.

Os fluidos dilatantes ou “shear thickening”, apresentam um aumento nos valores da viscosidade aparente com o aumento da taxa de cisalhamento, provavelmente devido a uma agregação entre as partículas que compõe o sistema ou pelo aprisionamento da fase líquida entre os agregados.

Em relação ao tempo do cisalhamento aplicado, os sistemas são classificados em fluidos tixotrópicos e fluidos reopéxicos. Um fluido que apresenta uma gradual diminuição da viscosidade ao longo do tempo sob uma tensão de cisalhamento seguida por uma recuperação gradual da estrutura quando a tensão é removida é chamado de fluido tixotrópico. Ao contrário dos fluidos tixotrópicos, os fluidos reopéxicos apresentam um aumento da viscosidade ao longo do tempo sob uma tensão de cisalhamento, mas da mesma maneira como nos fluidos tixotrópicos, observa-se uma recuperação gradual da estrutura quando a tensão é removida [28-29,32].

Uma forma prática de descrever o comportamento reológico é através de elementos mecânicos, onde o comportamento elástico é representado por uma mola de rigidez G e o comportamento viscoso por um pistão ou amortecedor de viscosidade η . Como o comportamento viscoelástico apresenta essas duas componentes, os modelos mais simples podem ser descritos pela combinação de molas e pistão em série (Modelo de Maxwell) ou em paralelo (Modelo de Kelvin-Voigt), como visto na figura 1.6.

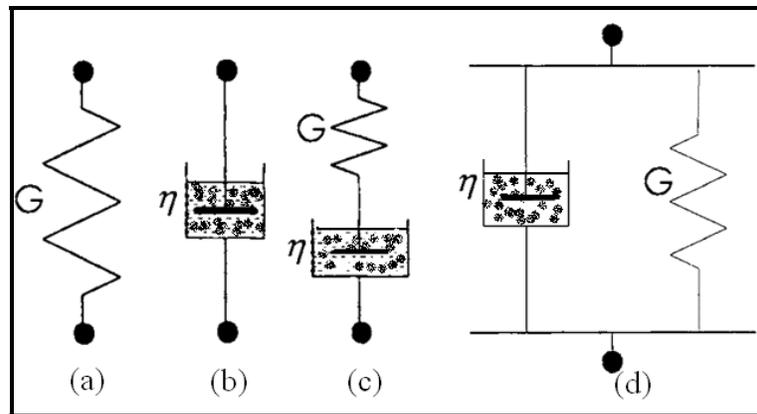


Figura 1.6: Representação do comportamento reológico por elementos mecânicos. Comportamento ideal: (a) a mola Hookeana e (b) o amortecedor Newtoniano. Modelos viscoelásticos: (c) Modelo de Maxwell e (d) Modelo de Kelvin-Voigt.

Assumimos que a mola e o pistão comportam-se idealmente de acordo com a lei de Hooke e a lei de Newton, respectivamente. O modelo de Kelvin-Voigt (Figura 1.5 (d)) representa a forma mais simples de um sólido viscoelástico e a equação fundamental de movimento é:

$$\tau(t) = \gamma(t)G_0 + \eta \frac{d\gamma(t)}{dt} \quad (1.7)$$

No modelo de Kelvin-Voigt temos que quando uma tensão τ constante é aplicada, o componente elástico não pode deformar instantaneamente, pois o amortecedor oferece resistência η à deformação. O sistema se deformará até o limite de deformação do componente elástico G_0 . Após a retirada da tensão, o sistema tende a retornar a situação original comportando-se como um sólido elástico.

Para o modelo Maxwell (Figura 1.5 (c)), a equação de movimento é:

$$\frac{d\gamma}{dt} = \frac{1}{G} \frac{d\tau}{dt} + \frac{\tau}{\eta} \quad (1.8)$$

Neste modelo o componente elástico se deformará instantaneamente até um valor limite, enquanto que o componente viscoso se deformará ao longo do tempo. Após cessar a tensão, o componente elástico retornará a condição inicial enquanto que o componente viscoso permanecerá na sua configuração final (comportamento característico de um líquido viscoelástico).

Existem vários ensaios para a obtenção dos parâmetros reológicos dos sistemas viscoelásticos tais como: fluência, tensão de relaxação, dinâmica e transiente. Em ensaios de dinâmica temos que a deformação é senoidal e fora de fase com a tensão de cisalhamento aplicada por um ângulo δ e com frequência ω .

$$\gamma = \gamma_0 \text{sen} \omega t \quad (1.9)$$

$$\tau = \tau_0 \text{sen}(\omega t + \delta) \quad (1.10)$$

Os dados são analisados pela decomposição da tensão em duas ondas de mesma frequência, uma onda em fase e outra fora de fase, dessa forma têm-se a seguinte relação:

$$\tau = \tau' + \tau'' = \tau_0' \text{sen } \omega t + \tau_0'' \text{cos } \omega t \quad (1.11)$$

Por relações trigonométricas temos:

$$\tan \delta = \frac{\tau_0''}{\tau_0'} \quad (1.12)$$

Essa decomposição sugere dois módulos dinâmicos:

$$G' = \frac{\tau_0'}{\gamma_0} \quad (1.13)$$

que é o módulo em fase ou o módulo de armazenamento e

$$G'' = \frac{\tau_0''}{\gamma_0} \quad (1.14)$$

que é o módulo fora de fase, ou módulo viscoso, ou módulo de perda.

Dessa forma a equação 1.12 pode ser reescrita como:

$$\tan \delta = \frac{G''}{G'} \quad (1.15)$$

Nós podemos representar γ como sendo a parte imaginária do número complexo, assim obtemos a seguinte relação:

$$\tau_0 = |G^*| \gamma_0 \quad (1.16)$$

onde G^* é o módulo complexo em que G' é a sua parte real e G'' é a sua parte imaginária.

$$G^* = G' + iG'' \quad (1.17)$$

Assim, reescrevendo a equação obtemos:

$$\frac{d\gamma(t)}{dt} = \frac{\tau_{G,0}}{G_0} i\omega e^{i\omega t} + \frac{\tau_{G,0}}{\eta} e^{i\omega t} \quad (1.18)$$

onde $\tau_{G,0}$ é a amplitude da tensão de cisalhamento e ω é a frequência (rad/s). Desenvolvendo a equação 1.18 obtemos:

$$G^* = \frac{G_0 t_R^2 \omega^2}{1 + \omega^2 t_R^2} + \frac{i t_R \omega G_0}{1 + \omega^2 t_R^2} = G' + iG'' \quad (1.19)$$

Dessa forma temos que os módulos são funções frequência angular ω e expressos por:

$$G' = \frac{G_0 t_R^2 \omega^2}{1 + \omega^2 t_R^2} \quad (1.20)$$

$$G'' = \frac{G_0 t_R \omega}{1 + \omega^2 t_R^2} \quad (1.21)$$

onde t_R é o tempo de relaxação do material e a constante G_0 expressa a densidade de entrelaçamentos das cadeias em solução. Note que os módulos G_0 e G' expressam a componente elástica do sistema enquanto que a constante t_R e o módulo G'' expressam a componente viscosa do material. Neste caso temos um único tempo de relaxação e, portanto, segue o modelo de Maxwell, entretanto, soluções poliméricas apresentam mais de um tempo de relaxação devido à polidispersidade do sistema. Uma resposta típica desse tipo de experimento é mostrada na Figura 1.7.

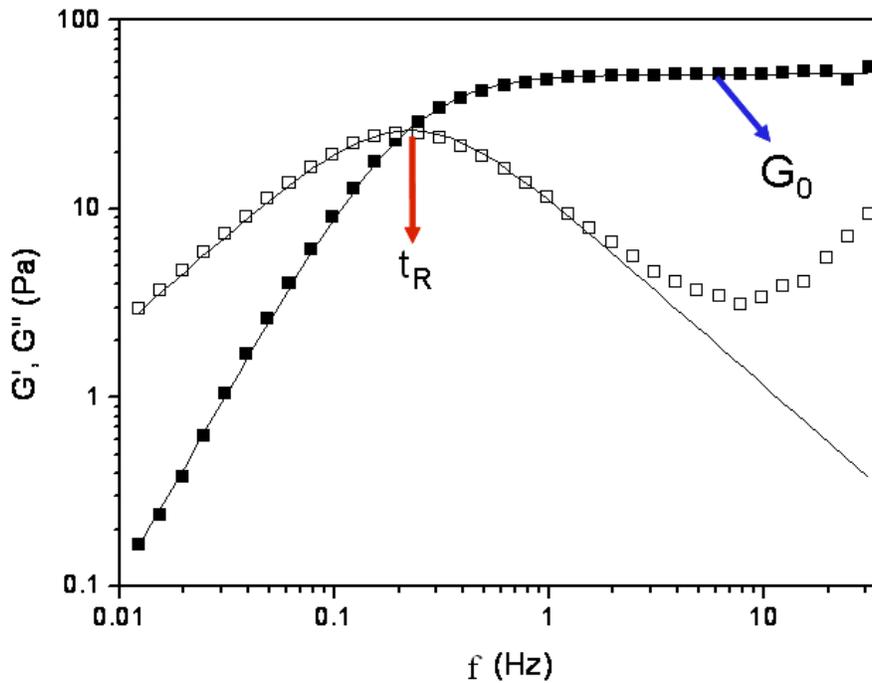


Figura 1.7: Módulos G' (símbolos fechados) e G'' (símbolos abertos) em função da frequência f para sistemas formados por micelas gigantes de CTAB/NaSal. A linha é o ajuste de acordo com o modelo de Maxwell.

Através do análogo mecânico podemos inferir que em tempos mais curtos do que o tempo de relaxação t_R o material comporta-se como sólido elástico, enquanto que em tempos suficientemente longos quando comparados com o tempo de relaxação t_R , o material comporta-se como fluido viscoso, e em tempos comparáveis com o tempo de relaxação temos que o material possui ambos os comportamentos elástico e viscoso. Os materiais que se comportam segundo as equações de Maxwell são ditos fluidos viscoelásticos e possuem apenas um tempo de relaxação t_R [28-29,32].

1.4.2) Dinâmica dos polímeros Auto-Associativos

Soluções de longas estruturas supramoleculares cilíndricas possuem pronunciada viscoelasticidade no regime semi-diluído porque as macromoléculas são capazes de formar entrelaçamentos como é observado em soluções de polímeros flexíveis [14, 33]. Porém, diferentemente dos polímeros, essas estruturas estão em equilíbrio com seus monômeros e as cadeias podem quebrar e recombinar numa escala de tempo que é dependente das condições físico-químicas do sistema [34].

Cates e Candau [35] propuseram um modelo chamado de "equilibrium polymer" para prever o comportamento reológico linear e não-linear de sistemas de longas micelas cilíndricas também chamadas de micelas gigantes. Este modelo também é aplicado aos sistemas formados por LMOGs que se assemelham a polímeros, uma vez que em ambos os sistemas ocorrem processos de quebra e recombinação dos agregados devido à natureza das interações não-covalentes [17]. A descrição deste modelo é válida somente se o comprimento dos agregados é muito maior do que o seu comprimento de persistência l_p , que é definido como o comprimento em que a micela cilíndrica é considerada rígida.

Como é observado em soluções poliméricas em regime semi-diluído, não é possível medir o raio de giração (R_G) do polímero supramolecular devido ao entrelaçamento das cadeias, sendo necessário lançar mão da grandeza ξ , chamado de comprimento de correlação, que é a distância entre dois pontos de entrelaçamento e está correlacionado com o módulo de cisalhamento G_0 pela seguinte expressão:

$$G_0 = \frac{k_B T}{\xi^3} \sim \phi^\nu \quad (1.22)$$

onde ϕ é a fração volumétrica do surfatante ou LMOGs. O valor do expoente ν dependerá principalmente das interações repulsivas, em especial as repulsões eletrostáticas. Dessa forma, uma maneira bastante precisa de se obter o parâmetro ξ e o expoente ν da fração volumétrica é através de medidas reológicas.

A dinâmica de entrelaçamentos e relaxação da tensão para soluções poliméricas é bem compreendida em termos da teoria de reptação de De Gennes [36]. Neste modelo, a relaxação da conformação das cadeias ocorre por um desentrelaçamento gradual de uma dada cadeia (cadeia de prova), pela sua difusão curvilínea ao longo de um tubo. O tubo consiste de cadeias vizinhas que oferecem obstáculos à difusão normal da cadeia de prova. Se uma pequena deformação é aplicada ao sistema, uma tensão é induzida e está associada com a perda de entropia das cadeias poliméricas pela deformação. Como cada cadeia reptar para fora do seu tubo original com um tempo característico que é da ordem do seu tamanho, novos tubos são criados e o sistema relaxa pela difusão das cadeias poliméricas. Esse tempo característico é conhecido como tempo de reptação ($t_{\text{reptação}}$) e para um sistema monodisperso a função relaxação da tensão decai exponencialmente e tem-se um único valor de $t_{\text{reptação}}$.

Para polímeros supramoleculares, a possibilidade de cisão e recombinação dos monômeros introduz um novo mecanismo, em adição a reptação (com tempo de reptação $t_{\text{reptação}}$), para o processo de relaxação da tensão. Experimentalmente, a maioria dos sistemas formados por polímeros supramoleculares apresenta um único tempo de relaxação, como é observado na figura 1.7, demonstrando que a cinética de quebra e reforma dos

agregados é suficientemente rápida para diretamente afetar o processo de relaxação da tensão [37]. Dessa forma Cates e Candau assumiram que:

a) o processo de quebra da cadeia em duas partes é um processo unimolecular ocorrendo com igual probabilidade para todas as cadeias e a taxa desta reação é uma constante k para cada interação ($t_{quebra} = 1/k\bar{L}$).

b) a recombinação ocorre como um processo bimolecular, com uma taxa que é independente da massa molar de duas subcadeias reagentes.

De fato, eles observaram que se o tempo de quebra dos polímeros supramoleculares é longo ($t_{quebra} \gg t_{reptação}$) a função de relaxação da tensão é idêntica aquela descrita para polímeros, ou seja, a função de relaxação da tensão é função apenas do processo de reptação. Entretanto, se o $t_{quebra} \ll t_{reptação}$, um único tempo de relaxação é verificado como observado para os fluidos de Maxwell descrito acima, e é dado por:

$$t_R = (t_{quebra} \cdot t_{reptação})^{1/2} \quad (1.23)$$

O único valor do tempo de relaxação t_R pode ser explicado pelo seguinte raciocínio: o tempo gasto para a tensão associada a um típico segmento de tubo relaxar é o tempo de espera para que a extremidade de uma cadeia percorra por aquele segmento. Tal extremidade tem um tempo de vida finito t_{quebra} , e pode se mover por reptação uma distancia curvilínea l , obedecendo aproximadamente à equação $D_C(\bar{L})l^2 \approx t_{quebra}$. Para esta extremidade passar através de um dado segmento de tubo dentro do seu tempo de vida, ela deve originar-se de uma quebra na cadeia dentro de uma distância de aproximadamente l daquele segmento de tubo. A taxa limite desta etapa consiste em esperar esta quebra inicial ocorrer; o que é aproximadamente da ordem de $t_R \approx 1/kl \sim (t_{quebra} t_{reptação})^{1/2}$.

O único decaimento exponencial da tensão pode ser explicado notando-se que o mecanismo de relaxação descrito acima, envolve todos os segmentos do tubo igualmente. Antes de um dado segmento de tubo relaxar (num tempo $t_R \gg t_{\text{quebra}}$) a cadeia que o ocupa sofre muitas cisões e recombinações, tal que não existe memória nem do comprimento inicial da cadeia, nem da posição inicialmente correspondente aquele segmento de tubo. Assim todos os segmentos de tubo relaxam numa mesma taxa, não existindo dispersão dos tempos de relaxação.

1.4.3) O Fenômeno de Redução de Atrito Hidrodinâmico (RAH)

Pequena quantidade de determinados polímeros em solução podem reduzir a tensão de cisalhamento num fluxo turbulento quando comparada ao solvente puro. Este fenômeno é chamado de redução de atrito ou efeito Toms e tem grande potencial para a economia de energia no transporte de fluidos [38-39], como por exemplo, sistemas de aquecimento e resfriamento de circuitos, extinção de incêndios, sistemas de irrigação, bombeamento de petróleo e etc. [40].

A abordagem físico-química do intenso efeito macroscópico causado pela ínfima quantidade do polímero dissolvido no solvente é muito estimulante. No entanto, antecipamos que “praticamente tudo” sobre o fenômeno ainda está para ser entendido, uma vez que a natureza da turbulência é ainda um dos grandes desafios da física [41].

A combinação de turbulência e do caráter altamente diluído das soluções poliméricas torna o tratamento do fenômeno bastante complicado. As teorias moleculares são ainda primitivas, apesar de que, do ponto de vista hidrodinâmico, a RAH está relativamente bem estabelecida. O efeito altera a

estabilidade da região laminar e a transição para turbulência [42]. A região laminar caracteriza-se pelo deslizamento em baixas velocidades de camadas paralelas durante o escoamento do fluido. Aumentando-se gradativamente a velocidade de escoamento, surgem estruturas denominadas de vórtices, sendo que isto ocorre quando as forças inerciais superam as forças viscosas no fluido. Estas estruturas dissipam energia e tornam o escoamento caótico, caracterizando o regime turbulento [43].

O parâmetro que caracteriza o regime de escoamento é o Número de Reynolds (Re), definido a partir da viscosidade, da densidade do fluido, e também das geometrias nas quais os ensaios de escoamento são desenvolvidos [44]. Para experimentos feitos em tubos capilares o Re é definido como:

$$\text{Re} = \frac{\rho v D}{\eta} \quad (1.24)$$

onde ρ é a densidade, v é a velocidade de escoamento, D é diâmetro do tubo e η é a viscosidade cinemática do líquido. Em tubos, a turbulência é atingida para valores de Re maiores do que cerca de 2300 [45]. A partir deste valor, as substâncias redutoras de atrito começam a atuar, conforme apresentado na Figura 1.8.

O diagrama esquemático indica o comportamento hidrodinâmico de um determinado fluido puro (como por exemplo, a água) e os efeitos da presença do redutor de atrito hidrodinâmico no solvente. Pode-se observar que, proporcionalmente, a vazão é maior para Re baixos, isto é, o fluxo é mais favorecido dentro da região laminar. Ao entrar na região turbulenta, para maiores números de Reynolds, a vazão proporcionalmente é menor (caracterizada pela menor inclinação da curva). Como referência, a linha

tracejada seria a vazão fictícia que seria obtida, caso o fluido não perdesse energia pela turbulência. De certa forma, o agente redutor de atrito consegue “prolongar” a região laminar, uma vez que é capaz de atenuar as estruturas dissipativas. Esta é a assinatura do efeito de redução do atrito hidrodinâmico. A porcentagem de redução de atrito hidrodinâmico que seria obtida para determinado Re , poderia ser estimada pela diferença relativa das vazões.

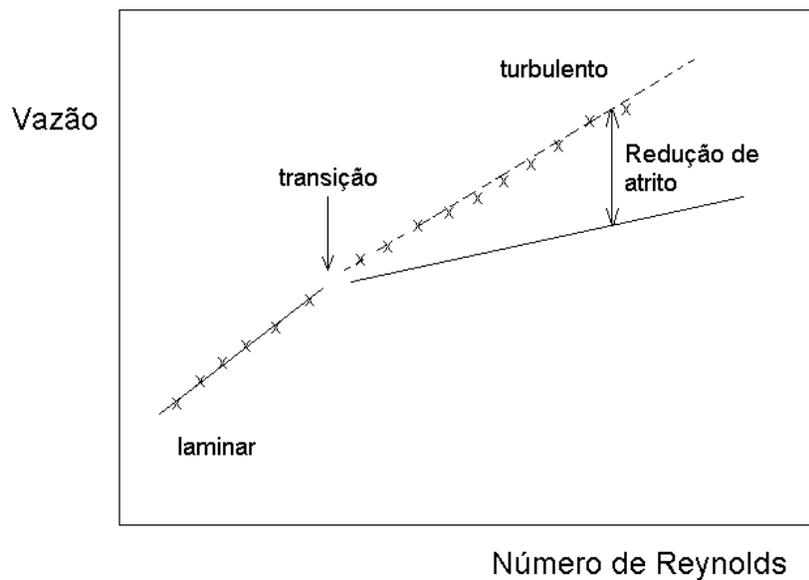


Figura 1.8: Diagrama característico representando a variação da vazão de um líquido puro (linha) e contendo um aditivo redutor de atrito (pontos), em função do número de Reynolds. As regiões laminar e turbulenta (região na qual o aditivo atua) estão representadas.

Fundamentalmente, as teorias existentes (que são qualitativas) sugerem que as moléculas que agem como redutoras de atrito, interferem na produção, no desenvolvimento ou no transporte da turbulência. Os principais modelos podem ser agrupados por abordarem aspectos relacionados com escala de comprimento, escala de tempo, e de energia [44].

O modelo de Virk [44] procura correlacionar o início da redução de atrito (por exemplo, no diagrama de Moody, o ponto onde se inicia a diferenciação do solvente puro em relação à solução, veja Figura 1.8) com a razão entre o tamanho do polímero em solução (representado pelo seu raio de giração) e o “tamanho da turbulência” (a dimensão do vórtice, que discutiremos adiante). Os modelos que consideram a escala temporal (como o de Lumley) prevêm que o início da redução de atrito ocorre quando, as escalas de frequência para relaxação do polímero (relacionada com o processo de estiramento e contração da cadeia) e de frequência com que os vórtices são criados, devem ser próximas. Segundo Lumley, as macromoléculas irão se expandir na turbulência quando a taxa de cisalhamento atingir um valor crítico [46]. No caso do fluxo em um tubo, isto ocorre preferencialmente no seu núcleo, onde se desenvolve o regime turbulento. Na região turbulenta, a expansão macromolecular produz um aumento significativo da viscosidade elongacional (definida como a viscosidade ao longo do escoamento). A viscosidade elongacional impede a formação de pequenos vórtices dissipativos e reduz o transporte da turbulência no interior do tubo. Em outras palavras, o estiramento da macromolécula ao longo do escoamento, torna muito mais difícil a rotação local do fluido (esta rotação, também conhecida por vorticidade, caracteriza o vórtice). Vários aspectos interessantes são considerados nesta teoria como: o ponto de início da redução de atrito, a correlação com massa molecular do polímero, as mudanças no campo de velocidade do fluxo e a máxima redução de atrito que pode ser atingida. No entanto, a teoria não aborda outros aspectos importantes como as interações polímero-solvente e a flexibilidade da cadeia polimérica.

Ryskin usou o princípio básico da viscosidade elongacional elaborado por Lumley para desenvolver uma teoria quantitativa da redução de atrito, baseado no modelo de “iô-iô” [47]. Considerando a natureza transiente da extensão macromolecular, as macromoléculas se desenrolam quando submetidas ao fluxo extensional, permanecendo a porção central das cadeias alinhadas, enquanto que as partes finais permanecem enroladas.

As características peculiares da RAH motivaram o Premio Nobel de Física Pierre G. de Gennes a propor uma abordagem do fenômeno, que foi designada por Teoria Elástica para a redução de atrito hidrodinâmico. De Gennes e Tabor partiram da teoria geral para a turbulência desenvolvida por Kolmorogov [36]. Segundo esta teoria, quando um fluido é submetido a um regime de escoamento turbulento, algumas flutuações de velocidade podem ocorrer no espaço tridimensional do campo de velocidade. Estas flutuações podem variar de tamanho e frequência, e mesmo evoluir. Para entender melhor, pode-se pensar nestas flutuações como um espectro mecânico, na qual existem certas frequências (comprimentos) associadas com os vórtices. No escoamento, os vórtices grandes podem se transformar em vórtices menores e estes em vórtices ainda menores, gerando todo o espectro mecânico de vórtices. Os grandes vórtices transportam o fluido sem perda de energia (isto é o que ocorre nas ondas do mar). No entanto, os vórtices muito pequenos, dissipam a energia do escoamento, pois apresentam tamanhos onde os processos de difusão das moléculas do solvente tornam-se importantes [41]. Assim, quando o fluido está escoando em um regime turbulento, desenvolve-se um processo na forma de cascata, em que vórtices grandes se transformam em muitos vórtices pequenos. Esta transformação é conhecida por Cascata de Kolmorogov [41]. Fundamentalmente, a Teoria Elástica relaciona a frequência de formação de vórtices, com o inverso do

tempo de relaxação macromolecular, λ_i . A Teoria de Rouse-Zimm, que trata da dinâmica de soluções poliméricas diluídas, permite determinar λ_i . Nesta Teoria, as cadeias poliméricas são representadas por esferas (submoléculas) conectadas por molas hookeanas, sendo que o escoamento da solução causa a deformação e o alinhamento da cadeia polimérica no fluxo, conseqüentemente diminuindo sua entropia. Assim, a energia elástica que é armazenada nas molas, é restituída devido ao movimento browniano das esferas, aumentando novamente a entropia do sistema. Zimm acrescentou ao Modelo de Rouse as interações hidrodinâmicas entre as submoléculas, que envolve a fricção destas com o solvente, afetando assim as outras submoléculas vizinhas.

Estes movimentos coordenados das submoléculas produzem um espectro de relaxações macromoleculares, correspondentes aos modos coordenados das vibrações dos segmentos, onde o tempo de relaxação de cada modo é dado pela Equação 1.25 [48]:

$$\lambda_i = \frac{MM\eta_s[\eta]}{0.586RT\kappa_i} \quad (1.25)$$

onde MM é a massa molar do polímero, η_s é a viscosidade do solvente, $[\eta]$ é a viscosidade intrínseca, R a constante dos gases, T temperatura na escala absoluta e κ_i é o autovalor do i -ésimo modo de relaxação coordenado da macromolécula.

O tempo de relaxação é maior quando i é pequeno, e diminui rapidamente quando i aumenta. Assumindo que a maior contribuição para a RAH é aquela onde $i = 1$, que corresponde ao movimento coordenado de todos os segmentos. Neste caso, a Equação 1.25 pode ser reescrita como [49]:

$$\lambda_1 = \frac{MM\eta_s[\eta]}{0.586RT} \quad (1.26)$$

De Gennes e Tabor consideraram que para as flutuações de velocidades de baixa frequência (correspondentes aos grandes vórtices), muito menores do que l/λ_1 , nenhuma contribuição importante do polímero é observada. Entretanto, há um valor crítico, no qual as duas frequências, a relativa à formação dos vórtices e a relacionada com a relaxação dos polímeros, se igualam, e é onde se inicia os efeitos de redução de atrito.

Nesta condição ocorrerá um truncamento da cascata de Kolmogorov, ou seja, os vórtices, ao atingirem um tamanho correspondente a uma determinada frequência, serão impedidos de se desenvolverem para vórtices menores, os quais são os responsáveis pela dissipação energética.

Para partículas rígidas (como por exemplo, um polieletrólito), a teoria Elástica considera que os efeitos de redução de atrito são explicados pela situação limite, na qual o polímero se encontra totalmente estendido ao longo do escoamento e, portanto, algum grau de redução de atrito hidrodinâmico observável é devido apenas à orientação das partículas no escoamento. Esta é uma questão bastante controversa, pois alguns pesquisadores consideram que a oscilação da cadeia (estiramento e contração) é fundamental para que o fenômeno seja observado, mas outros consideram que a flexibilidade é necessária apenas para que o polímero se estire durante o escoamento, criando assim, certa anisotropia local.

1.4.4) RAH e Polímeros Auto-Associativos

Soluções poliméricas de alto peso molar são capazes de reduzir o atrito hidrodinâmico em sistemas aquosos e orgânicos, entretanto, as cadeias podem degradar quando sujeitas a elevados valores de cisalhamentos [50].

Uma classe de agentes redutores de atrito hidrodinâmico muito interessante, que é completamente livre da degradação mecânica e muito eficiente, envolve alguns surfatantes. Em determinadas condições, eles podem formar longas micelas cilíndricas, que são designadas por micelas gigantes. Tais estruturas são formadas pela mistura, por exemplo, de surfatantes catiônicos e determinados co-solutos em fase aquosa. O constante processo de quebra e reforma dessas estruturas confere estabilidade às cadeias de micelas gigantes em relação à degradação mecânica [51-52].

O efeito de RAH para essas estruturas que se auto-associam em solução é bastante dependente da temperatura, dos contra-íons, dos co-solutos e da concentração do surfatante [53-54]. Em geral, os contra-íons devem ter uma forte interação com as moléculas do surfatante (no caso de surfatantes iônicos) e assim promover a formação de micelas gigantes e conseqüentemente a diminuição na turbulência dos sistemas [55]. Muitos trabalhos relatam que o aumento na temperatura dos sistemas de micelas gigantes promove a perda da redução de atrito devido a quebra no tamanho dos agregados, entretanto, diferentemente dos sistemas poliméricos, a diminuição na temperatura leva a restauração dessas estruturas em solução. Esse mecanismo é interessante, pois as micelas gigantes podem ser usadas em sistemas de refrigeração sem que ocorra perda na capacidade de redução de atrito [56-57].

Recentemente, foi divulgado o primeiro sistema auto-agregado, que espontaneamente forma longas estruturas, capazes de reduzir o atrito hidrodinâmico em hidrocarbonetos. A unidade básica deste polímero não covalente é um derivado de bis-ureia, que se agrega por ligações de hidrogênio e interações do tipo π - π , formando estruturas na forma de longos tubos e curtos filamentos. Os arranjos na forma de filamentos não são capazes de promover RAH, pois não possuem o tamanho crítico requerido [58]. Este resultado será discutido na seção 3.2 desta tese.

1.4.5) Caracterização Estrutural de Polímeros Auto-Associativos

1.4.5.1) Espalhamento de Nêutrons em Baixos Ângulos (SANS)

Um nêutron é uma partícula elementar não-carregada com massa m igual a 1.675×10^{-27} kg e spin $\frac{1}{2}$. A energia cinética E e o momento ρ são dados, respectivamente, por:

$$E = \frac{1}{2}mv^2 \quad (1.27)$$

e

$$\rho = mv \quad (1.28)$$

onde v é velocidade do nêutron. Nêutrons são produzidos continuamente por fissão nuclear em reator ou por pulsos de prótons de um acelerador de partícula, movendo perto da velocidade da luz. Imediatamente após a produção, os nêutrons são moderados pela passagem deles através de um material com hidrogênio líquido [59].

Espalhamento de Nêutrons em Baixos Ângulos (SANS) é uma técnica simples de difração que explora a dualidade onda-partícula do nêutron e sua singular propriedade nuclear dá informações sobre o tamanho e a forma de moléculas e seus agregados [60].

Por razões históricas SANS é geralmente comparado com espalhamento de raios-X em baixos ângulos (SAXS) e em menor extensão com espalhamento de luz dinâmico (DLS), Tabela 1.2.

Tabela 1.2: Comparação entre as técnicas SANS, SAXS e DLS [59].

Parâmetros	Espalhamento em Baixos Ângulos		
	Nêutrons	Raios-X	Luz
Radiação é espalhada por	Núcleo	Elétrons	Elétrons
Tempo por amostra	Minutos a horas	Segundos a minutos	Minutos a horas
Comprimentos de onda (nm)	0.15-2.5	0.15	400-700
Comprimento sondado (nm)	0.5-1000	0.1-2500	250-2500
Amostras opacas	Sim	Sim	Não
Amostras metálicas	Sim	Não	Não
Efeito dos isótopos	Significativo	Pouco significativo	Nenhum
Degradação da amostra	Pouco comum	Muito comum	Desprezível

Em experimentos de SANS, o vetor espalhamento \mathbf{Q} , algumas vezes chamado de vetor de onda de transferência ou transferência de momento (\mathbf{q} , \mathbf{k} ou \mathbf{h}) descreve a relação entre o vetor de onda incidente, \mathbf{k}_i , e o vetor de onda espalhado, \mathbf{k}_s , como ilustrado na Figura 1.9.

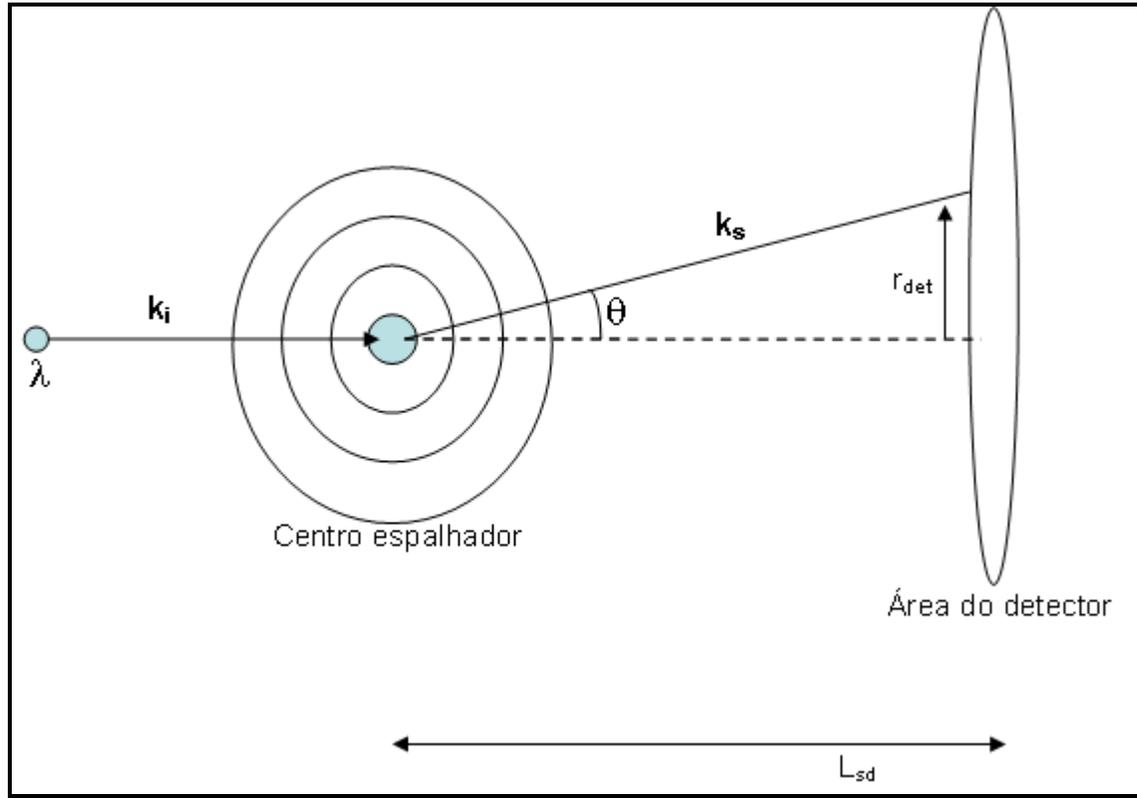


Figura 1.9: Espalhamento de nêutrons de um centro espalhador por um vetor de onda incidente \mathbf{k}_i .

Sendo o vetor incidente $k_i = 2\pi/\lambda$, e λ o comprimento de onda associado com o movimento dos nêutrons. O módulo do vetor \mathbf{q} tem dimensão de (comprimento)⁻¹ e é normalmente dado em nm⁻¹ ou Å⁻¹. A magnitude dada pela Equação 1.27 é válida para baixos valores do ângulo θ :

$$q = |\vec{q}| = |\vec{k}_s - \vec{k}_i| = \frac{4\pi n}{\lambda} \text{sen}\left(\frac{\theta}{2}\right) \approx \frac{4\pi}{\lambda} \frac{r_{\text{det}}}{L_{sd}} \quad (1.29)$$

onde L_{sd} é a distância entre a amostra e o detector, r_{det} é a distância radial no detector, sendo n o índice de refração do nêutron que com boa

aproximação é igual a 1. Substituindo na Lei de Bragg de difração $\lambda = 2dsen(\theta/2)$ temos:

$$d = \frac{2\pi}{q} \quad (1.30)$$

onde d é uma escala de comprimento em nível molecular.

Nas medidas de SANS a diferencial da seção transversal de espalhamento, $(d\Sigma/d\Omega)(Q)$, é a variável dependente e tem dimensão de (comprimento)⁻¹ e pode ser calibrada para valores absolutos. Essa grandeza guarda uma relação com a intensidade de espalhamento $I(Q)$ de acordo com a seguinte expressão:

$$I(Q) = I_0(\lambda)\Delta\Omega\eta(\lambda)T(\lambda)V_s \frac{\partial\Sigma}{\partial\Omega}(Q) \quad (1.31)$$

onde I_0 é o fluxo incidente, $\Delta\Omega$ é o ângulo sólido definido pelo tamanho de um pixel do detector, η é a eficiência do detector, T é a transmissão da amostra e V_s é o volume da amostra iluminada pelo feixe de nêutrons. O termo $(d\Sigma/d\Omega)(Q)$ contém toda informação sobre o tamanho, forma e interações entre os centros espalhadores da amostra. Assim, uma forma generalizada para um espalhamento de nêutrons em baixos ângulos para qualquer amostra é:

$$\frac{\partial\Sigma}{\partial\Omega}(Q) = NV^2(\Delta\rho)^2P(Q)S(Q) + B \quad (1.32)$$

onde N é a concentração numérica de centros espalhadores, V é o volume de um centro espalhador, $(\Delta\rho)^2$ é o contraste, $P(Q)$ é o fator de

forma, $S(Q)$ é o fator de estrutura e B é o sinal da linha base. As grandezas $(\Delta\rho)^2$, $P(Q)$ e $S(Q)$ serão discutidas adiante.

A eficácia do espalhamento de nêutrons pelos núcleos de um simples átomo é expressa pelo comprimento de espalhamento coerente b dos núcleos. Em outras palavras, a diferencial da seção transversal de espalhamento do núcleo é:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = b^2 \quad (1.33)$$

onde $d\sigma$ é o número de partículas espalhadas dentro de uma unidade de ângulo sólido em uma dada direção por segundo e $d\Omega$ é o fluxo do feixe incidente. Em outras palavras, $(d\Sigma/d\Omega)(Q) = N_x(d\sigma/d\Omega)(Q)$.

O valor do comprimento de espalhamento coerente é independente do comprimento de onda do feixe incidente.

A magnitude de b pode variar bastante entre elementos próximos em termos de número atômico ou massa, e até mesmo entre isótopos, como mostram os valores da Tabela 1.3, conferindo a técnica de espalhamento nêutrons uma vantagem nos estudos de sistemas contendo, por exemplo, o par hidrogênio-deutério.

Se o núcleo de um simples elemento é puro e o spin é diferente de zero, todos os núcleos têm um único valor de b , entretanto se a amostra possui uma mistura de isótopos ou spin diferente de zero, o valor de b varia randomicamente. Assim, a densidade do comprimento de espalhamento de uma molécula com i átomos é dada por:

$$\rho = N \sum_i b_i = \frac{\delta N_A}{M} \sum_i b_i \quad (1.34)$$

onde δ é a densidade de moléculas na fase, M é a massa molar. Assim, o contraste $(\Delta\rho)^2$ é o quadrado da diferença da densidade do comprimento de espalhamento de nêutron da amostra (ρ) em relação ao solvente (ρ_s) $(\Delta\rho)^2 = (\rho - \rho_s)^2$.

Tabela 1.3: Número Atômico e comprimentos de espalhamento coerente b de alguns elementos e isótopos [59-60].

Elemento	Número Atômico	b (10^{-12} cm)
H	1	-0.374
D	1	0.667
C	6	0.665
N	7	0.936
O	8	0.580
F	9	0.565
Na	11	0.363
Si	14	0.415
P	15	0.513
S	16	0.285
Cl	17	0.958
K	19	0.371
V	23	-0.0382
Ni	28	1.03
Br	35	0.680

O fator de forma $P(q)$ é uma função adimensional que descreve os efeitos de interferência entre os nêutrons espalhados pelas diferentes partes de um mesmo centro espalhador. Conseqüentemente é dependente e sensível ao tamanho e a forma de um centro espalhador. Muitas expressões são

encontradas para $P(q)$ para as formas mais comuns, bem como para algumas topologias complexas.

O fator de estrutura $S(q)$ também é uma função adimensional que descreve os efeitos de interferência entre nêutrons espalhados por diferentes centros espalhadores na amostra. Conseqüentemente, $S(q)$ depende da ordem local na amostra e o potencial de interação entre os centros espalhadores [60].

Os parâmetros obtidos em uma curva de espalhamento devem ser analisados por um método apropriado dependendo da região de q , isto porque as diferentes regiões da curva proporcionam informações sobre diferentes escalas de comprimento, como é mostrado na Figura 1.10.

Em regiões de baixos valores de q , a função de espalhamento segue uma função até certo ponto universal chamada de Lei de Guinier e é dada por:

$$I(q) = \rho_0^2 v^2 \exp\left(-\frac{1}{3} q^2 R_g^2\right) \quad (1.35)$$

onde $I(q)$ é a intensidade do espalhamento, R_g é o raio de giração de uma partícula qualquer, ρ_0 e v é a densidade e volume da partícula, respectivamente. A lei de Guinier sugere que a inclinação de um gráfico de $\ln(I(q))$ em função de q^2 é igual a $R_g^2/3$ e para $q \rightarrow 0$, $I(0) = \rho_0^2 v^2$.

A lei de Guinier é válida somente para as seguintes condições: (a) regiões de q com valores muito menores do que $1/R_g$; (b) sistemas devem estar no regime diluído, ou seja, as partículas do sistema espalham independentemente umas das outras e (c) os sistemas devem ser isotrópicos devido a orientações randômicas.

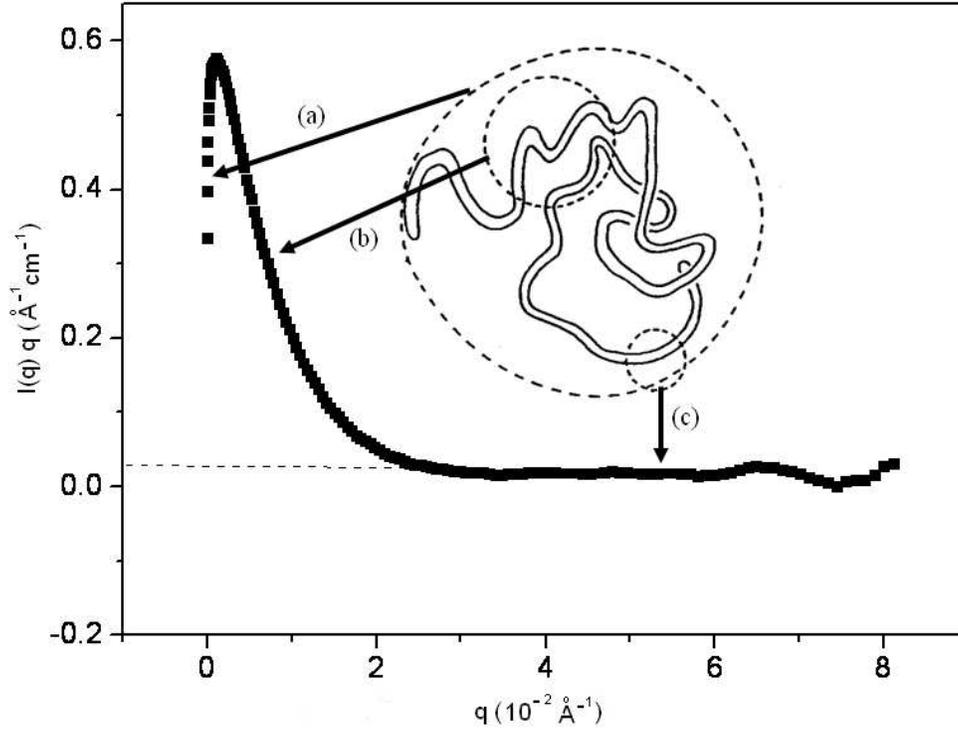


Figura 1.10: Curva de espalhamento de nêutrons em baixos ângulos de um sistema formado por micelas gigantes. Três comprimentos característicos estão representados: (a) referente ao raio de giração R_g ; (b) referente ao comprimento de persistência l_p ; (c) referente ao raio da seção transversal $R_{g,xs}$. Adaptado da referência 84.

Nas regiões de altos valores de q , o modelo proposto por Kratky-Porod mostra que a escala de comprimento característico para uma cadeia polimérica é determinada pela sua rigidez e pela seção transversal. Para uma longa cadeia temos a seguinte relação:

$$\frac{\partial \Sigma}{\partial \Omega}(q) \approx \pi N V^2 (\Delta \rho)^2 x \frac{1}{qL} x \exp\left(-\frac{q^2 R_{g,xs}^2}{2}\right) \quad (1.36)$$

$$\frac{\partial \Sigma}{\partial \Omega}(q) \approx \frac{\pi c (\Delta \rho)^2}{N_A \delta^2} x \frac{M_L}{q} x \exp\left(-\frac{q^2 R_{g,xs}^2}{2}\right)$$

onde M_L é a massa por unidade de comprimento, $R_{g,xs}$ é o raio de giração da seção-transversal e c é a concentração da macromolécula. Assim, um gráfico de $\ln[qx(d\Sigma/d\Omega)(q)$ em função de q^2 deve ser linear em regiões com altos valores de q^2 , com inclinação igual a $-R_{g,xs}^2/2$ e intercepto igual a $\ln(\pi c(\Delta\rho^2)M_L/N_A\delta^2)$.

Em valores intermediários de q , o comprimento de persistência pode ser obtido através da seguinte relação: $R_g^2 = l_p M / 3M_L$, onde o raio de giração R_g é obtido através da lei de Guinier. A flexibilidade de uma cadeia é expressa em termos da razão adimensional (l/L) e quanto maior for essa razão mais rígida será a cadeia polimérica ou o polímero supramolecular.

No regime semi-diluído, um parâmetro característico é comprimento de correlação ξ . Em bom solvente esse parâmetro torna-se a média do tamanho da malha na rede (entrelaçamentos). A função de espalhamento correspondente, com $q < \xi^{-1}$, é dada por:

$$\frac{\partial\Sigma}{\partial\Omega}(q) = 8\pi\phi(1-\phi)(\Delta\rho)^2 \frac{\xi^3}{(1+q^2\xi^2)} \quad (1.37)$$

Assim, de forma análoga ao modelo de Guinier, um gráfico de $[(d\Sigma/d\Omega)(q)]^{-1}$ em função de q^2 deve exibir uma região linear em que ξ pode ser determinado como sendo $(\text{inclinação/intercepto})^{1/2}$ [59-61, 14].

SANS é uma técnica importante na obtenção de informações estruturais, de interação e de conformação de sistemas auto-agregados, principalmente quando aliada a outras técnicas, como por exemplo, reologia, RMN, SAXS e DLS. Por ser bastante sensível aos elementos leves hidrogênio, carbono e oxigênio, como também aos isótopos hidrogênio e deutério, torna-se uma ferramenta valiosa na obtenção de parâmetros

estruturais para sistemas macromoleculares e biológicos. Assim, a elaboração de modelos apropriados na análise das curvas de espalhamento para as diferentes formas de agregados tem sido foco de muitas pesquisas [62-64].

1.4.5.2) Microscopia Eletrônica de Transmissão em Baixas Temperaturas (Cryo-TEM)

Microscopia eletrônica de transmissão em baixas temperaturas (do termo em inglês Cryo-TEM) é uma técnica que pode ser usada de forma complementar à medidas reológicas e de espalhamento para elucidar as estruturas dos agregados supramoleculares em diversos sistemas [65-68]. Diferentemente de muitas técnicas experimentais disponíveis, as imagens de cryo-TEM nos permite uma direta visualização dos polímeros supramoleculares, onde é possível a observação de transições estruturais ou coexistências de várias formas dos agregados, bem como pode-se distinguir ramificações nas redes, entrelaçamentos e as extremidades das cadeias [69-72].

É importante considerar três fatores na caracterização de estruturas por cryo-TEM. Primeiramente, o gradiente de espessura do filme vitrificado segrega os agregados e pode induzir uma ordem artificial. Dessa forma, é importante examinar diferentes áreas da amostra vitrificada para obter uma micrografia representativa da população dos polímeros supramoleculares. Em segundo lugar, as imagens podem mostrar entrelaçamentos de cadeias que ocorrem em diferentes profundidades. Assim, deve-se ter cuidado ao examinar as imagens e não confundi-las com estruturas ramificadas. Em

geral, as imagens de entrelaçamentos de polímeros supramoleculares aparecem com quatro junções enquanto que para as cadeias ramificadas são observadas apenas três junções. E por último, devido ao alto cisalhamento a que é imposto os filmes (10^4 s^{-1}), altas tensões podem induzir transformações das estruturas, assim é necessário que as amostras tenham tempo suficiente para relaxar a tensão e recuperar a sua microestrutura original. Tomando-se cuidado com esses fatores, as imagens de Cryo-TEM facilitam bastante o entendimento de sistemas formados por agregados supramoleculares e são capazes de muitas vezes elucidar processos em que medidas reológicas e de espalhamento não são conclusivas [73].

CAPÍTULO 2

Comportamento Reológico e Caracterização Estrutural de Micelas Gigantes Formadas por CTAB/NaSal em Fase Aquosa: Efeito da Adição de Solutos

Brometo de hexadeciltrimetilamônio (CTAB) é um surfatante catiônico bastante estudado devido não somente a sua disponibilidade, mas também por promover, mesmo em baixas concentrações, viscoelasticidade aos sistemas quando na presença de certos contra-íons [74]. O crescimento das micelas gigantes neste caso é devido à associação das cabeças carregadas do surfatante com os íons do sal adicionado, levando a uma gradual blindagem das interações eletrostáticas e neutralização das cargas. Isto resulta em um maior empacotamento dos surfatantes e diminuição da curvatura da micela, induzindo uma transição de micelas esféricas para micelas cilíndricas com conseqüente crescimento longitudinal dos agregados [14]. A associação do surfatante é moderada com os ânions haletos (NaCl, NaBr, KBr...) e muito forte com sais orgânicos que possuem grupos aromáticos, como por exemplo, o sal salicilato de sódio (NaSal) [75-76]. Um diagrama esquemático da formação de micelas gigantes de CTAB/NaSal em fase aquosa é representado pela Figura 2.1.

Devido às interações não-covalentes entre CTAB-NaSal, os surfatantes livres na solução e aqueles inclusos nas cadeias estão em equilíbrio, e as cadeias micelares podem quebrar e recombinar num tempo de meia vida que é dependente das propriedades físico-químicas do sistema [14]. Este aspecto é interessante do ponto de vista da redução de atrito

hidrodinâmico, uma vez que esses agregados não degradam sob fluxo como é observado para as soluções poliméricas [50].

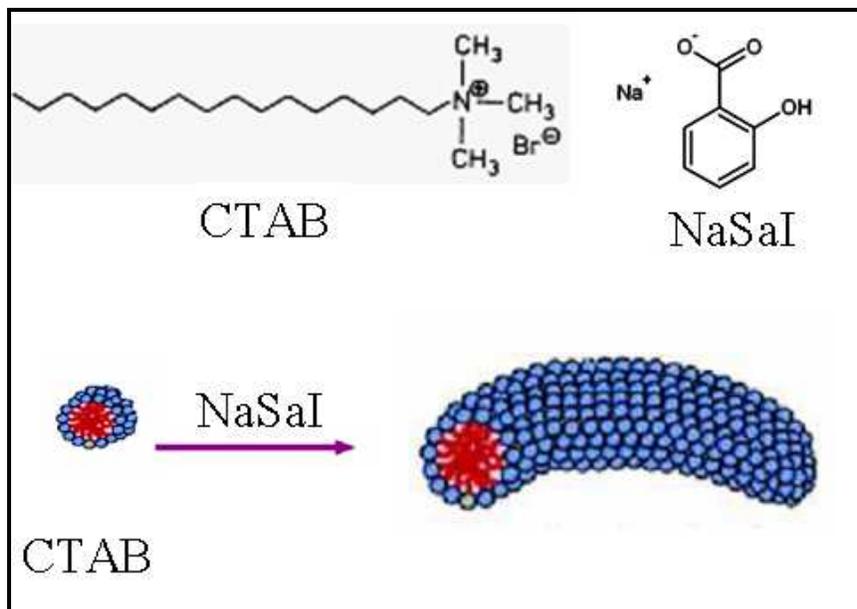


Figura 2.1: Esquema de uma micela gigante formada por brometo de hexadeciltrimetilamônio (CTAB) e salicilato de sódio (NaSal) em fase aquosa.

Este capítulo é dividido em duas seções:

Na seção (2.1) enfocamos como a adição de pequenas quantidades de solutos monoméricos (etanol, 2-propanol, álcool benzílico e benzeno) e solutos poliméricos poli(óxido de etileno) (PEO), poli(álcoolvinil) (PVA) e poli(óxido de propileno) (PPO) afetam o comportamento reológico e estrutural de sistemas formados por micelas gigantes de CTAB/NaSal ou CTAB/NaBr no regime semi-diluído.

Na seção (2.2) verificamos a estabilidade térmica das micelas gigantes de CTAB/NaSal em regime diluído sob fluxo turbulento, e como a adição

dos solutos etanol, álcool benzílico, benzeno, PEO, PVA e PPO altera a curva de fluxo e a temperatura de transição dos agregados.

2.1) Estudo das soluções de micelas gigantes formadas por CTAB/NaSal em regime semi-diluído

2.1.1) Introdução

O modelo de Maxwell tem sido aplicado a vários sistemas viscoelásticos micelares e por isso é usado para indicar a presença de micelas gigantes [77]. Em sistemas formados por micelas gigantes em regime semi-diluído, o módulo no platô G_0 depende da densidade numérica de entrelaçamentos [78], enquanto que o tempo de relaxação t_R depende de vários fatores, incluindo o comprimento médio micelar [79], tempo de meia vida dos pontos de entrelaçamentos [80-81], flexibilidade, processos de entrelaçamentos e desentrelaçamentos [78]. Assim, por medidas desses dois parâmetros (G_0 e t_R) é possível verificar o efeito dos solutos monoméricos e poliméricos sobre a estrutura e a dinâmica das micelas gigantes. A caracterização estrutural foi feita por medidas de SANS e imagens de microscopia eletrônica criogênica (Cryo-TEM) a fim de correlacionar o comportamento reológico dos sistemas com potenciais modificações na morfologia dos agregados.

Os solutos poliméricos foram escolhidos de forma que, em alguns casos, suas unidades de repetição possuíssem alguma semelhança com os solutos monoméricos. Por exemplo, PEO ou PVA para etanol e PPO para 2-propanol. Procurou-se comparar os efeitos em concentrações semelhantes para o soluto monomérico e de meros do polímero. Desta forma, efeitos relacionados com a elevada concentração local do soluto (no caso dos polímeros) sobre a estrutura das micelas gigantes foram investigados.

2.1.2) *Materiais e Métodos*

Materiais: Os reagentes CTAB, NaSal, etanol, álcool benzílico e benzeno foram adquiridos da Merck. 2-propanol e brometo de sódio (NaBr) foram obtidos da Sigma Aldrich. Os solutos poliméricos foram comprados da Sigma-Aldrich: PEO (M_w 8000 g.mol⁻¹); PVA (M_w 9000-10000 g.mol⁻¹ 80% hidrolisado; M_w 9000-10000 g.mol⁻¹ 87-89% hidrolisado; M_w 13000-23000 g.mol⁻¹ 98% hidrolisado) e PPO (M_w : 425, 725, 1000, 2000 e 4000 g.mol⁻¹). Todos os reagentes foram usados como recebidos. Água ultra-pura (Millipore Milli-Q, 18.2 M.Ω.cm⁻¹) foi usada em todos os experimentos, exceto aqueles medidos por SANS onde D₂O (Sigma Aldrich, 99.99% pureza) foi usada para aumentar o contraste e igualmente usada para as medidas de Cryo-TEM a fim de reproduzir as condições de medidas feitas pelo SANS.

Métodos

Preparação das amostras: As soluções de micelas gigantes foram preparadas por diluição de soluções estoque de CTAB e NaSal ou NaBr a fim que a concentração final de CTAB/sal fosse: CTAB/NaSal 100 mmol L⁻¹ /100 mmol L⁻¹; e em duas diferentes concentrações CTAB/NaBr 100 mmol L⁻¹/1000 mmol L⁻¹ e 100 mmol L⁻¹/700 mmol L⁻¹. Os solutos foram adicionados as soluções para que a concentração final fosse de 5.00, 10.00 e 20.00 mmol L⁻¹ para os sistemas formados por CTAB/NaSal e 20.00 mmol L⁻¹ para os sistemas formadas por CTAB/NaBr. A concentração dos solutos poliméricos refere-se à concentração de meros nas soluções. Todas as

soluções foram deixadas por pelo menos 3 dias a temperatura ambiente e foram equilibradas a 25.0°C por 12 horas antes que as medidas reológicas fossem feitas.

Experimentos reológicos: Os ensaios de dinâmica e as curvas de fluxo foram conduzidos no reômetro TA Instruments ARES RFS com controle de deformação equipado com sistema de controle de temperatura Peltier (Laboratório da Prof. Dra. Cécile A. Dreiss, King's College London – UK). O sistema de geometria utilizado foi o de placas paralelas com 50 mm de diâmetro, e o gap foi mantido a 0.8 mm. Todos os experimentos oscilatórios foram feitos dentro da região de viscoelasticidade linear que é determinada por medidas de varreduras dinâmicas de deformação (1-3%). Um sistema de solvente-trap foi usado para minimizar perdas do solvente por evaporação. Os experimentos foram feitos a 25°C para os sistemas formados por CTAB/NaSal e 35°C para os sistemas de CTAB/NaBr. As medidas foram feitas em duplicatas ou triplicatas com boa reprodutibilidade, com erro de $\pm 3\%$ dos parâmetros reológicos obtidos através do ajuste dos dados segundo o modelo de Maxwell.

Imagens de microscopia eletrônica criogênica (Cryo-TEM): As medidas de Cryo-TEM foram feitas pelo Professor Dr. Göran Karlsson – Upsala University, Sweden, sendo o equipamento utilizado Zeiss TEM 902A operando a 80 kV no modo de perda de brilho nulo. As imagens digitais foram gravadas com um sistemas de câmeras BioVison Pro-SM Slow Scan CCD. Um sobrefoco de 1-2 μm foi usado para aumentar o contraste. As amostras foram preparadas numa câmara climática, onde a temperatura e a

umidade foram controladas (25°C e 98-99% de umidade). Filmes finos da amostra foram preparados colocando uma pequena gota da amostra em uma grade de cobre com um suporte feito de um filme de polímero picotado, coberto com camadas finas de carbono em ambos os lados. Imediatamente após molhar o filme, as amostras foram vitrificadas mergulhando-as em etano líquido. As amostras foram mantidas a -165°C e protegidas contra as condições atmosféricas durante ambos os processos de transferência para o TEM e as medidas [82]. Muitas imagens de cada amostra foram obtidas, e os exemplos apresentados são consistentes e representativos.

Espalhamento de Nêutrons em Baixos Ângulos (SANS): As medidas de SANS foram conduzidas na linha LOQ da fonte de nêutrons pulsados (Rutherford Appleton Laboratory ISIS, Didcot, UK). O instrumento usa comprimentos de onda incidentes de 2.2 a 10.0 Å, com distância fixa entre amostra-detector de 4.1 m. Isto fornece valores de Q entre 0.007 a 0.28 Å⁻¹. Todas as medidas foram feitas a 25°C em cubetas de quartzo de forma discóide (Hellma) de 1 ou 2 mm de comprimento de caminho do feixe de nêutron, este com diâmetro de 12 mm. Para todos os experimentos, foram acumulados 10µA para os dados de transmissão e 40µA para as medidas de espalhamento das amostras. Todos os dados de espalhamento foram normalizados pela transmissão da amostra, corrigido a linha-base usando uma célula preenchida com D₂O. Finalmente, foi usado um software específico do instrumento para correção devido a não-linearidade e eficiência da resposta do detector. Os dados foram então convertidos para a diferencial de espalhamento da seção transversal em unidades absolutas de cm⁻¹ usando os procedimentos padrões do ISIS [83]

2.1.3) Resultados e Discussão

As medidas reológicas foram feitas pela aplicação de uma pequena deformação senoidal, de forma que a estrutura do fluido não fosse perturbada pela deformação e a tensão resultante é controlada pela taxa de rearranjos espontâneos do sistema. Pela diferença de fase entre o sinal senoidal da tensão e da deformação, os módulos de armazenamento G' e de perda G'' podem ser calculados [29]. A Figura 2.2 mostra a dependência dos módulos G' e G'' para soluções equimolares de 100 mmol L^{-1} CTAB/NaSal, com e sem a adição de 20 mmol L^{-1} dos solutos monoméricos.

De fato, os dados obtidos são ajustados segundo um único elemento do modelo de Maxwell com desvios a altas frequências onde os efeitos de “breathing” [84], influenciam no espectro de relaxação [85-86]. O tempo de relaxação t_R e o módulo no platô G_0 são obtidos segundo o ajuste do modelo de Maxwell (seção 1.4.1). Na ausência de solutos, os valores obtidos foram $t_R = 4.6 \text{ s}$ $G_0 = 55 \text{ Pa}$ (Tabela 2.1).

Os solutos monoméricos afetam diferentemente as propriedades viscoelásticas das soluções. As curvas reológicas obtidas para CTAB/NaSal na presença de etanol e 2-propanol superpõem perfeitamente a curva sem os solutos, mostrando que esses dois solutos não interagem com as micelas. Entretanto, a adição de álcool benzílico e benzeno promovem uma diminuição do tempo de relaxação ($t_R = 1.1$ e 0.5 s , respectivamente, Tabela 2.1), em que é mais significativa com a adição de benzeno, enquanto G_0 permanece constante para todos os sistemas apresentados pela Figura 2.2.

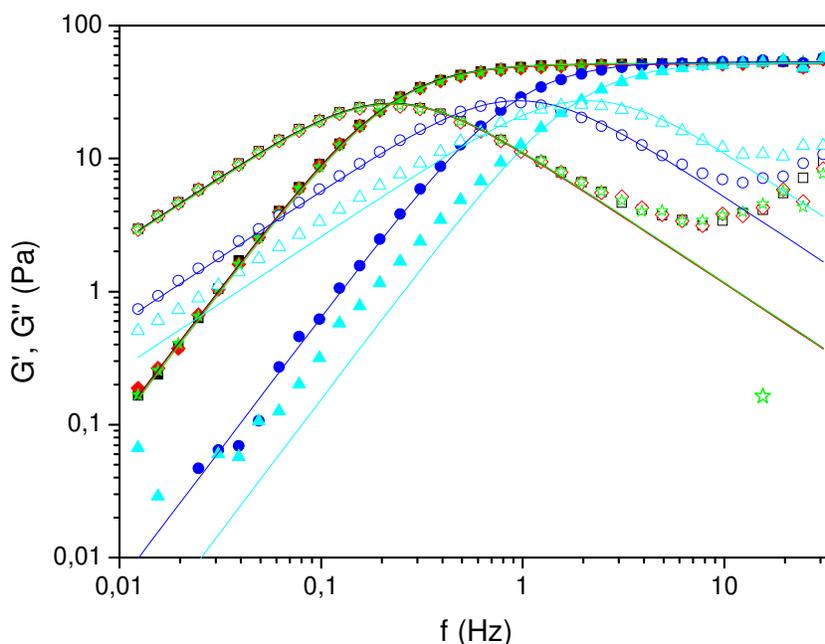


Figura 2.2: Ensaio dinâmico de solução equimolar 100 mmol L^{-1} de CTAB/NaSal (■) e soluções equimolares 100 mmol L^{-1} de CTAB/NaSal contendo 20 mmol L^{-1} de: etanol (◆), 2-propanol (★), álcool benzílico (●) e benzeno (▲). Os dados mostram o módulo de armazenamento G' (símbolos preenchidos) e o módulo de perda G'' (símbolos vazados) em função da frequência a 25°C . A linha é o ajuste obtido usando o modelo de Maxwell.

A Tabela 2.1 contém os valores dos parâmetros reológicos obtidos dos ajustes do modelo de Maxwell dos dados de 20 mmol L^{-1} dos aditivos, como também para duas concentrações mais baixas de solutos (5 e 10 mmol L^{-1}). A Figura 2.3 mostra como exemplo o caso do benzeno, quando adicionado a solução de CTAB/NaSal em concentrações de 5 , 10 e 20 mmol L^{-1} , mostrando que o efeito sobre a reologia dos sistemas é gradual, sendo possível detectar mudanças em baixas concentrações do soluto (5 mmol L^{-1} de benzeno $\sim 0.4\text{g/L}$), onde t_R foi reduzido de 4.6 para 3.2 s .

Tabela 2.1: Valores de G_0 , t_R e η_0 para soluções equimolares de 100 mmol L⁻¹ CTAB/NaSal e soluções equimolares de 100 mmol L⁻¹ CTAB/NaSal contendo solutos monoméricos e poliméricos (5, 10 e 20 mmol L⁻¹). Os parâmetros G_0 e t_R foram obtidos dos ajustes do modelo de Maxwell. Os valores indicados em negritos são aqueles que não se ajustam segundo o modelo de Maxwell.

100 mmol L ⁻¹ CTAB/ 100 mmol L ⁻¹ NaSal									
$t_R = 4.6$ (s) / $G_0 = 55$ (Pa) / $\eta_0 = 45.6$ (Pa.s)									
Sistemas	5 mmol L ⁻¹			10 mmol L ⁻¹			20 mmol L ⁻¹		
	t_R (s)	G_0 (Pa)	η_0 (Pa.s)	t_R (s)	G_0 (Pa)	η_0 (Pa.s)	t_R (s)	G_0 (Pa)	η_0 (Pa.s)
Etanol	4.5	52	46.2	4.5	52	43.0	4.5	51	45.6
2-propanol	4.5	50	45.3	4.2	51	41.0	4.6	54	43.1
Álcool benzílico	3.2	51	33.1	2.1	52	23.5	1.1	54	11.0
Benzeno	3.7	51	38.2	2.3	53	23.9	0.5	53	8.3
PEO 8000	4.3	54	44.2	4.2	55	43.5	4.5	52	41.3
PVA 10k 80%	1.5	55	32.9	1.0	53	15.6	0.6	53	7.1
PVA 10k 87%	2.6	54	31.1	2.0	54	21.0	1.6	51	18.1
PVA 20k 98%	4.1	52	44.1	4.1	53	43.2	3.6	54	42.8
PPO 425	4.0	50	43.4	3.6	50	40.4	3.2	53	34.6
PPO 725	2.8	52	29.8	2.3	50	24.1	1.6	51	16.8
PPO 1000	2.5	52	27.6	1.6	51	17.6	0.8	53	8.7
PPO 2000	0.4	52	4.5	0.1	53	1.2	0.1	46	0.5
PPO 4000	0.2	53	1.3	0.1	49	0.7	0.1	47	0.5

As interações entre os solutos com as micelas (surfatante e contra-íon) e a fase aquosa contínua são fundamentais para o entendimento do comportamento reológico do sistema. Para etanol e 2-propanol, t_R e G_0 praticamente não são alterados devido à alta afinidade desses solutos com a

fase aquosa. Entretanto, alcoóis de cadeia curta podem intercalar entre os surfatantes que constituem as micelas, e em altas concentrações do soluto, mudanças na reologia podem ser detectadas [87].

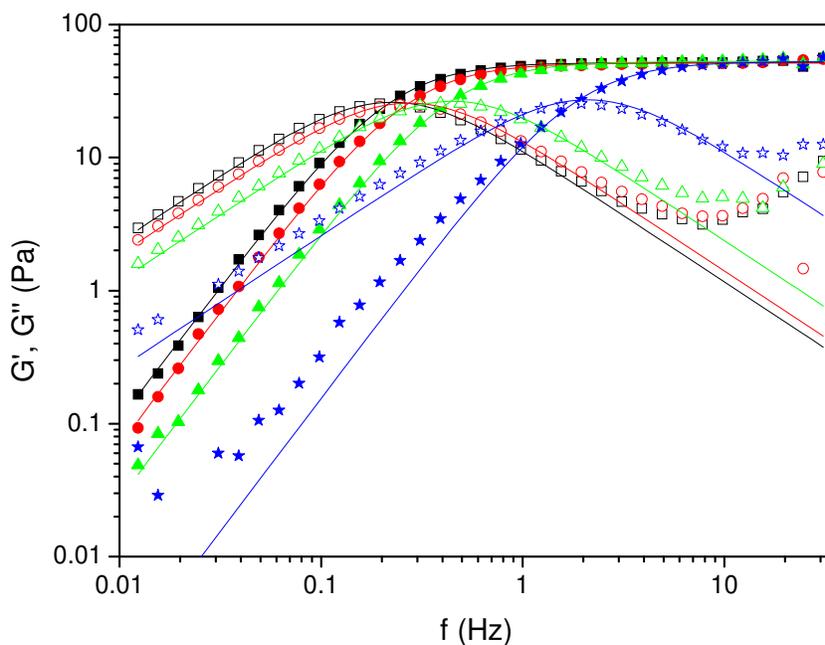


Figura 2.3: Ensaio dinâmico de solução equimolar 100 mmol L^{-1} de CTAB/NaSal (■) e soluções equimolares 100 mmol L^{-1} de CTAB/NaSal contendo diferentes concentrações de benzeno: 5 mmol L^{-1} (●), 10 mmol L^{-1} (▲) e 20 mmol L^{-1} (★). Os dados mostram o módulo de armazenamento G' (símbolos preenchidos) e o módulo de perda G'' (símbolos vazados) em função da frequência a 25°C . A linha é o ajuste obtido usando o modelo de Maxwell.

Os solutos mais hidrofóbicos interagem preferencialmente com as micelas gigantes, sendo encapsulados no núcleo ou localizando entre a interface núcleo/água. Os efeitos sobre a reologia estão qualitativamente em acordo com a escala de hidrofobicidade medida pelos coeficientes de

partição desses solutos entre 1-octanol/água a 25°C ($\log P$), que são: 2.13, 1.10, 0.05 e -0.31 para benzeno, álcool benzílico, 2-propanol e etanol, respectivamente [88].

É interessante notar que ambos os solutos álcool benzílico e benzeno, afetam somente o tempo de relaxação, sugerindo que, como G_0 não é praticamente alterado, a densidade de entrelaçamentos dos sistemas permanece constante. Zhang e colaboradores [89], no estudo de micelas de CTAB/KBr ($10 \text{ mmol L}^{-1}/20 \text{ mmol L}^{-1}$) sugerem que em baixas concentrações, as moléculas de álcool benzílico interagem preferencialmente com a cabeça polar do surfatante na interface da micela, favorecendo a formação de micelas gigantes, enquanto que em altas concentrações, as moléculas penetram no núcleo micelar, quebrando as longas cadeias micelares em micelas cilíndricas menores e eventualmente para micelas esféricas, explicando assim a diminuição na viscosidade do sistema. Prud'homme e colaboradores [90] determinaram o efeito de solventes orgânicos sobre a energia de cisão de micelas gigantes de cloreto de erucil bis(hidroxietil)metilamônio e KCl baseada na dependência dos módulos G' e G'' com a temperatura. Eles concluíram que a energia de cisão (80 kJ.mol^{-1}) e o comprimento de contorno diminuem suavemente com a adição dos solventes etanol e hexano. Entretanto, hexano foi 10 vezes mais eficiente em reduzir a viscosidade do sistema do que o etanol, sendo que as micelas gigantes foram preservadas mesmo com adição de 1.25 mol L^{-1} de etanol.

Por comparação, a influência da dimensão do soluto com mesma funcionalidade é interessante não somente do ponto de vista fundamental, mas também do ponto de vista tecnológico, uma vez que um enorme número de formulações utiliza surfatantes e polímeros. Assim, a influência das mesmas quantidades molares (em relação aos meros dos polímeros) de três

diferentes solutos poliméricos (PEO 8k, PVA 20k e PPO 4k) sobre a reologia de soluções de CTAB/NaSal foram investigadas. A Figura 2.4 mostra a dependência dos módulos G' e G'' em função da frequência f para os sistemas formados por CTAB/NaSal contendo 20 mmol L^{-1} em relação aos meros dos solutos poliméricos. Os valores de t_R e G_0 para as outras concentrações (5 e 10 mmol L^{-1}) estão presentes na Tabela 2.1.

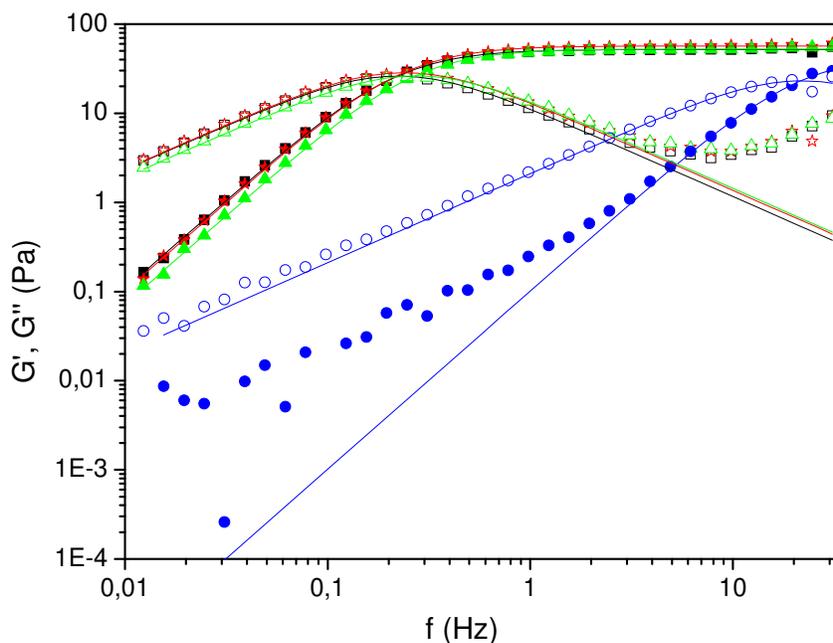


Figura 2.4: Ensaio dinâmico de solução equimolar 100 mmol L^{-1} de CTAB/NaSal (\blacksquare) e soluções equimolares 100 mmol L^{-1} de CTAB/NaSal contendo 20 mmol L^{-1} em relação aos meros de: PEO (\star), PVA 13000-23000 98% de hidrólise (\blacktriangle) e PPO 4000 (\bullet). Os dados mostram o módulo de armazenamento G' (símbolos preenchidos) e o módulo de perda G'' (símbolos vazados) em função da frequência a 25°C . A linha é o ajuste obtido usando o modelo de Maxwell.

Os resultados indicam que a adição de PEO ou PVA, como no caso de etanol e 2-propanol, não tem nenhum efeito sobre a viscoelasticidade dos sistemas. Entretanto, é possível que em altas concentrações, as moléculas de PEO devem promover uma perda das propriedades viscoelásticas dos sistemas por interações que ocorrem com as moléculas de CTAB [91]. A adição de PPO 4k leva a uma diminuição significativa de t_R , e mesmo na mais baixa concentração estudada (5 mmol L^{-1}), o efeito é mais pronunciado do que aquele produzido por 20 mmol L^{-1} de benzeno (Tabela 2.1). Concentrações de PPO acima de 10 mmol L^{-1} resultam numa dramática perda das propriedades viscoelásticas das soluções e os dados não seguem mais o modelo de Maxwell.

Esses resultados estão de acordo com as medidas da viscosidade de repouso (η_0) (Tabela 2.1). A adição dos solutos aromáticos leva a uma significativa diminuição nos valores de η_0 , sendo que nos sistemas com 20 mmol L^{-1} de álcool benzílico e benzeno observamos que η_0 diminui de 45.6 Pa.s para 11.0 e 8.3 Pa.s, respectivamente. O pronunciado efeito do PPO sobre a viscosidade é claramente visível, onde poucas quantidades do polímero ($5 \text{ mmol L}^{-1} \sim 0.3 \text{ g L}^{-1}$) é suficiente para diminuir em aproximadamente 35 vezes o valor de η_0 . Para sistemas que possuem entrelaçamentos, η_0 resulta do tempo finito requerido para uma rede transiente relaxar e sua magnitude depende da densidade de entrelaçamentos. As medidas de η_0 são particularmente úteis em medidas onde G_0 e t_0 são difíceis de ser determinados como é o caso dos sistemas formados por CTAB/NaSal e PPO 4k.

Efeito da massa molar de PPO sobre as micelas gigantes de CTAB/NaSal

O efeito da adição de 20 mmol L^{-1} de PPO com diferentes massas molares M_w , variando de 425 a 4000 g.mol^{-1} , foi estudado e os ajustes segundo o modelo de Maxwell estão apresentados na Tabela 2.1 e Figura 2.5.

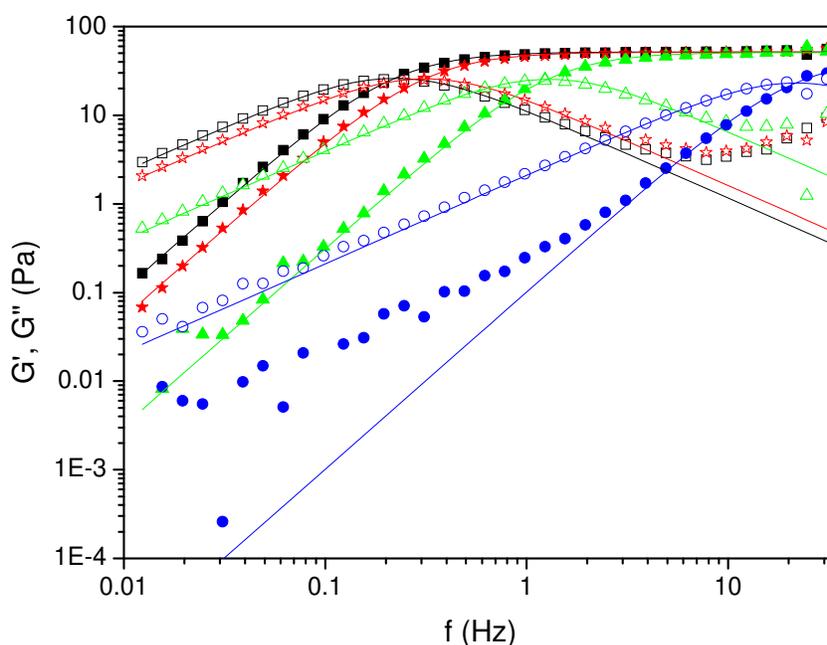


Figura 2.5: Ensaio dinâmico de solução equimolar 100 mmol L^{-1} de CTAB/NaSal (■) e soluções equimolares 100 mmol L^{-1} de CTAB/NaSal contendo 20 mmol L^{-1} em relação aos meros de PPO de diferentes massas molares: PPO 425 (★), PPO 1000 (▲) e PPO 4000 (●). Os dados mostram o módulo de armazenamento G' (símbolos preenchidos) e o módulo de perda G'' (símbolos vazados) em função da frequência a 25°C . A linha é o ajuste obtido usando o modelo de Maxwell.

Observamos um significativo efeito de M_w de PPO na diminuição das propriedades viscoelásticas, com gradual redução de t_R até PPO 2k, onde o comportamento então começa a se desviar do modelo de Maxwell. O módulo no platô, entretanto, não sofre alteração pela adição de qualquer PPO estudado. A dependência de t_R com M_w é mostrada na Figura 2.6 para os sistemas formados por CTAB/NaSal e adições de 5, 10 e 20 mmol L^{-1} de PPO e para 20 mmol L^{-1} de PPO em 100 mmol L^{-1} CTAB/ 1000 mmol L^{-1} NaBr.

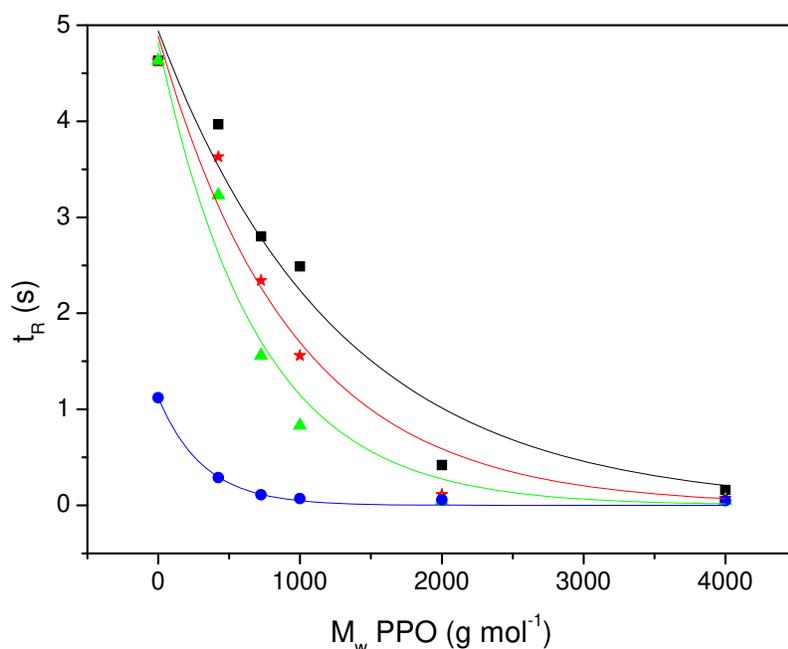


Figura 2.6: Dependência de t_R em relação a M_w de PPO para soluções equimolares de 100 mmol L^{-1} de CTAB/NaSal contendo 5 mmol L^{-1} (■), 10 mmol L^{-1} (★), 20 mmol L^{-1} (▲) e para soluções de 100 mmol L^{-1} CTAB/ 1000 mmol L^{-1} NaBr contendo 20 mmol L^{-1} (●). As linhas representam os ajustes obtidos para decaimento exponencial de primeira ordem.

A dependência de t_R em relação a M_w de PPO segue um comportamento aproximadamente exponencial para todos os sistemas analisados (os sistemas formados por CTAB/NaBr será discutido abaixo). A alta dependência da massa molar M_w de PPO induzindo tempos de relaxação mais curtos é bastante interessante, e, não é de nosso conhecimento nenhum estudo envolvendo variações da massa molar de polímeros hidrofóbicos no controle de propriedades reológicas de sistemas formados por micelas gigantes.

Contudo neste estágio, os mecanismos que levam a redução da viscoelasticidade permanecem não totalmente esclarecidos. É obvio que as espécies hidrofóbicas, benzeno, álcool benzílico e PPO, estão provavelmente interagindo com as micelas gigantes, formando complexos na interface núcleo/água, e assim possivelmente reduzindo a energia de cisão das micelas gigantes e favorecendo a quebra das mesmas, como sugerido por outros estudos [89, 92-93]. Por causa da natureza aromática dos contra-íons de NaSal, uma questão surge: existe ou não algum tipo de interação específica dos solutos aromáticos com os íons NaSal. Isto motivou o estudo de um contra-íon alternativo no lugar do NaSal, neste caso, sistemas de micelas gigantes formadas por CTAB e NaBr, o qual está relatado abaixo.

Efeito dos solutos sobre as micelas gigantes formadas por CTAB/NaBr

O efeito dos mesmos solutos sobre as micelas gigantes de CTAB/NaBr (100 mmol L⁻¹/ 1000 mmol L⁻¹) foi estudado a 35°C, em que nessas condições é observada pronunciada viscoelasticidade [94]. O efeito dos solutos monoméricos está mostrado na Figura 2.7 e os parâmetros

correspondentes obtidos do modelo de Maxwell estão descritos na Tabela 2.2.

Todas as curvas reológicas, exceto para o sistema que contém benzeno, superpõem aos sistemas formados por CTAB/NaBr, mostrando pouco ou nenhum efeito dos aditivos sobre a reologia dos sistemas.

A falta de interação do etanol e 2-propanol, novamente, são atribuídas à alta partição desses solutos na fase aquosa, não sendo surpresa os sistemas apresentarem este comportamento reológico.

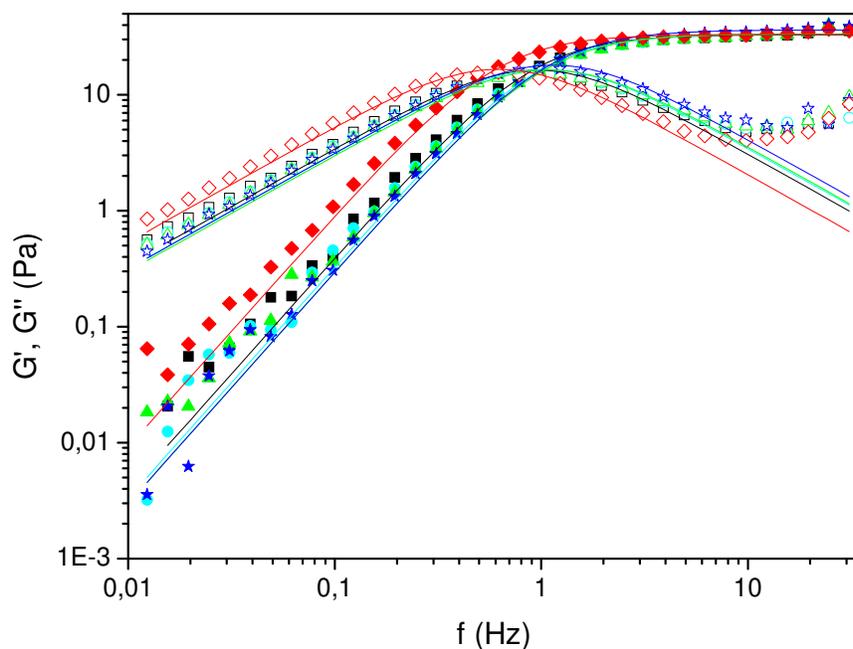


Figura 2.7: Ensaio dinâmico de solução 100 mmol L^{-1} de CTAB e 1000 mmol L^{-1} de NaBr (■) e soluções 100 mmol L^{-1} de CTAB e 1000 mmol L^{-1} de NaBr contendo 20 mmol L^{-1} de: etanol (●), 2-propanol (▲), álcool benzílico (★) e benzeno (◆). Os dados mostram o módulo de armazenamento G' (símbolos vazados) e o módulo de perda G'' (símbolos preenchidos) em função da frequência a 25°C . A linha é o ajuste obtido usando o modelo de Maxwell.

Tabela 2.2: Valores de G_0 e t_R para soluções de micelas gigantes formadas por CTAB/NaBr com 20 mmol L^{-1} de solutos monoméricos e poliméricos. Os parâmetros G_0 e t_R foram obtidos dos ajustes do modelo de Maxwell. Os valores indicados em negritos são aqueles que não se ajustam segundo o modelo de Maxwell.

100 mmol L ⁻¹ CTAB/ 1000 mmol L ⁻¹ NaBr $t_R = 1.1 \text{ (s)} / G_0 = 35 \text{ (Pa)}$		
Amostra	20 mmol L ⁻¹	
	t_R (s)	G_0 (Pa)
Etanol	1.0	33
2-propanol	1.0	33
Álcool benzílico	0.9	36
Benzeno	1.7	33
PEO 8000	1.1	35
PVA 10k 80%	0.1	32
PVA 10k 87%	0.1	34
PVA 20k 98%	0.4	32
PPO 425	0.3	33
PPO 725	0.1	34
PPO 1000	0.1	38
PPO 2000	0.1	37
PPO 4000	0.1	40
100 mmol L ⁻¹ CTAB/ 700 mmol L ⁻¹ NaBr $t_R = 0.5 \text{ (s)} / G_0 = 32 \text{ (Pa)}$		
Amostra	20 mmol L ⁻¹	
	t_R (s)	G_0 (Pa)
Álcool benzílico	0.5	34
Benzeno	0.7	30

Entretanto, surpreendentemente, não é observado nenhum efeito quando se adiciona álcool benzílico a esses sistemas, tendo em vista que

para os sistemas de micelas gigantes de CTAB/NaSal significativa redução nos valores do tempo de relaxação são observadas. Isto sugere que interações específicas com o contra-íon Sal^- estão envolvidas, onde no caso das micelas de CTAB/NaBr, as moléculas de álcool benzílico podem simplesmente incorporar no núcleo das micelas com nenhum efeito observável na reologia da solução.

O comportamento reológico do sistema contendo benzeno é bastante interessante. Apesar de ser um fraco efeito, observamos que o tempo de relaxação torna-se maior nesse sistema, sendo este um efeito oposto àqueles verificados para os sistemas formados por CTAB/NaSal. Zhang e colaboradores verificam efeitos semelhantes a baixas concentrações de álcool benzílico, onde um aumento na viscosidade é observado [89]. De forma semelhante, o benzoato de sódio induz uma transição de micela esférica para micelas cilíndrica pela concentração das mesmas na região polar do surfatante [95]. Assim, as moléculas de benzeno devem ter similar efeito, intercalando na interface núcleo/água, afetando o parâmetro de empacotamento das moléculas do surfatante e levando a um crescimento micelar (conseqüentemente aumentando os valores de t_R).

O mesmo efeito foi observado para a razão de CTAB/NaBr (100 mmol L^{-1} / 700 mmol L^{-1}), Tabela 2.2. O soluto polimérico PEO mostrou efeito similar aos observados para os sistemas de CTAB/NaSal, em que a adição de PEO não promove nenhuma mudança no comportamento reológico da solução. Entretanto os polímeros PVA e PPO provocaram uma maior diminuição da viscoelasticidade dos sistemas quando comparados com os sistemas formados por CTAB/NaSal. O efeito da massa molar do PPO tornou-se mais pronunciado nesses sistemas, onde a curva reológica do sistema com adição de PPO 1k já não é mais ajustada segundo o modelo de

Maxwell, sendo que o tempo de relaxação para os sistemas de CTAB/NaBr segue a mesma dependência exponencial em relação a M_w de PPO observados nos sistemas formados por CTAB/NaSal (Figura 2.6).

Efeito do grau de hidrólise do PVA sobre as micelas gigantes de CTAB/NaSal

PVA, diferentemente da maioria dos polímeros vinílicos, é produzido pela hidrólise do poli-acetato de vinila para remoção dos grupos acetatos. O PVA 20k na Figura 2.4 é 98% hidrolisado, conseqüentemente principalmente hidrofílico. Assim, nosso objetivo foi analisar o efeito do grau de hidrólise estudando duas amostras adicionais de PVA 9-10k com grau de hidrólise de 80 e 87-89%, respectivamente. A Figura 2.8 mostra os dados reológicos obtidos.

A Figura 2.8 mostra que os polímeros onde os grupos acetatos ainda estão presentes são capazes de reduzir os valores de t_R significativamente, sendo que o efeito mais significativo é observado para o mais baixo grau de hidrólise do PVA, ou seja, para o polímero com 80%. Este resultado poderia apontar para uma interação específica entre as micelas gigantes e os grupos acetatos, ou, mais provavelmente tal efeito é devido ao aumento da hidrofobicidade da solução com a diminuição do grau de hidrólise do polímero.

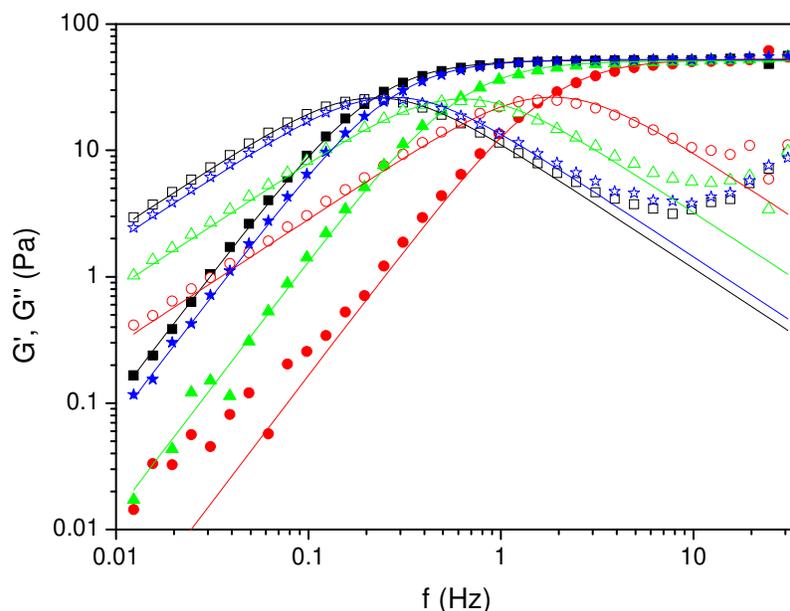


Figura 2.8: Ensaio dinâmico de solução equimolar 100 mmol L^{-1} de CTAB/NaSal (■) e soluções equimolares 100 mmol L^{-1} de CTAB/NaSal contendo 20 mol L^{-1} em relação aos meros de PVA de diferentes massas molares e diferentes grau de hidrólise: PVA 9000-10000 80% de hidrólise (●), PVA 9000-10000 87% de hidrólise (▲) e PVA 13000-23000 98% de hidrólise (★). Os dados mostram o módulo de armazenamento G' (símbolos preenchidos) e o módulo de perda G'' (símbolos vazados) em função da frequência ω a 25°C . A linha é o ajuste obtido usando o modelo de Maxwell.

Estudo estrutural usando medidas de SANS e Cryo-TEM

Foram feitas medidas de SANS e Cryo-TEM a fim de entender as mudanças reológicas observadas com a adição de solutos hidrofóbicos e propor um possível mecanismo de interação dos mesmos com as micelas gigantes. Ambas as técnicas devem possibilitar detectar mudanças

estruturais que ocorrem com as micelas gigantes em micro e nano-escalas. Dada a magnitude dos efeitos observados, em particular com as moléculas de PPO, nós esperávamos obter dados que confirmassem mudanças estruturais ocorridas com as micelas gigantes.

O padrão de espalhamento de nêutrons para soluções de CTAB/NaSal com adição de 20 mmol L⁻¹ de solutos hidrofóbicos e hidrofílicos selecionados estão mostrados na Figura 2.9.

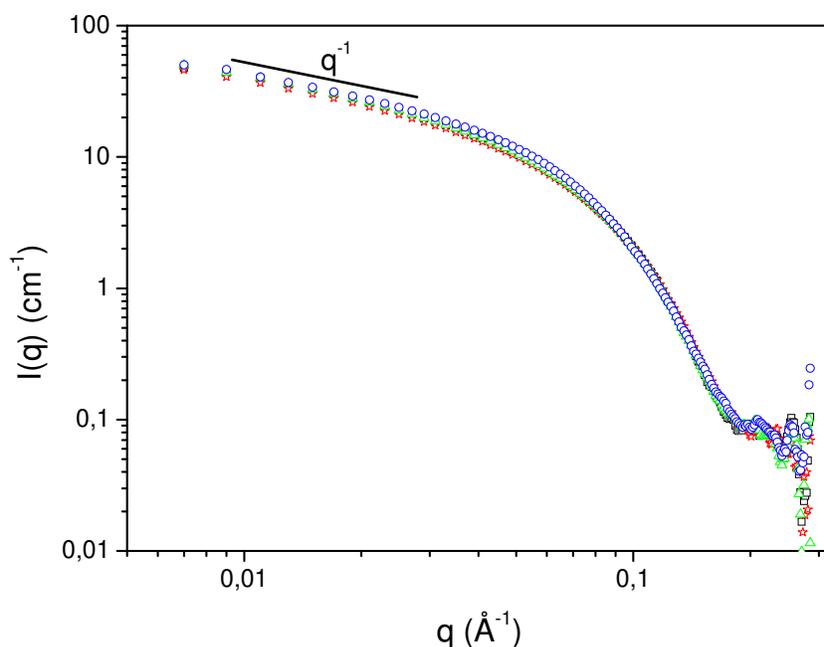


Figura 2.9: Padrão de espalhamento de nêutrons em baixo ângulo para soluções equimolares contendo 100 mmol L⁻¹ CTAB/NaSal (□) e soluções equimolares de 100 mmol L⁻¹ CTAB/NaSal contendo 20 mmol L⁻¹ de: (○) etanol, (△) álcool benzílico, (◇) benzeno, (+) PEO 8000 g.mol⁻¹, (x) PVA 9000-10000 g.mol⁻¹ 80% hidrolizado, (☆) PPO 4000 g.mol⁻¹.

Muito claramente, observa-se que todas as curvas se superpõem perfeitamente, mostrando ausência de qualquer mudança na estrutura da

micela gigante, seja no Raio de Giração R_g (determinado em baixos valores de q), no comprimento de persistência l_p (obtido em valores intermediários de q), ou no comprimento do raio de giração da seção-transversal $R_{g,xs}$ (obtido em altos valores de q). Note que nenhuma mudança deveria ser observada no comprimento de correlação ξ (o que de fato ocorre) uma vez que os valores de G_0 para as soluções não é afetado pela adição de solutos e que nenhuma mudança no comprimento acima de poucas centenas de nanômetros não seriam detectadas por SANS.

Foram realizadas medidas de Cryo-TEM, pois elas oferecem informações sobre as estruturas em grandes escalas de comprimento. As imagens de Cryo-TEM das amostras de CTAB/NaSal sem adição de solutos e com adição de 20 mmol L^{-1} de álcool benzílico, benzeno e PPO 4k estão apresentadas na Figura 2.10.

Essas imagens corroboram com os dados obtidos das medidas de SANS em que as micelas gigantes não tiveram sua morfologia alterada, ou seja, a estrutura das micelas é conservada na presença de todos os solutos. Entretanto, mudanças reológicas drásticas foram observadas e não podem ser atribuídas à diminuição do tamanho da micela ou transições de micelas cilíndricas para micelas esféricas, assim outros mecanismos devem ser propostos para explicar a diminuição nas propriedades viscoelásticas desses sistemas agregados na presença dos solutos estudados.

Um mecanismo que oferece uma explicação para a queda nas propriedades viscoelásticas dos sistemas de micelas gigantes sem mudanças estruturais é o mecanismo de ramificação, do inglês “branching”. A existência de pontos ramificados foi primeiramente argumentada por Porte e colaboradores [96], sugerida por experimentos reológicos [97] e então firmemente estabelecida por técnicas de TEM [73].

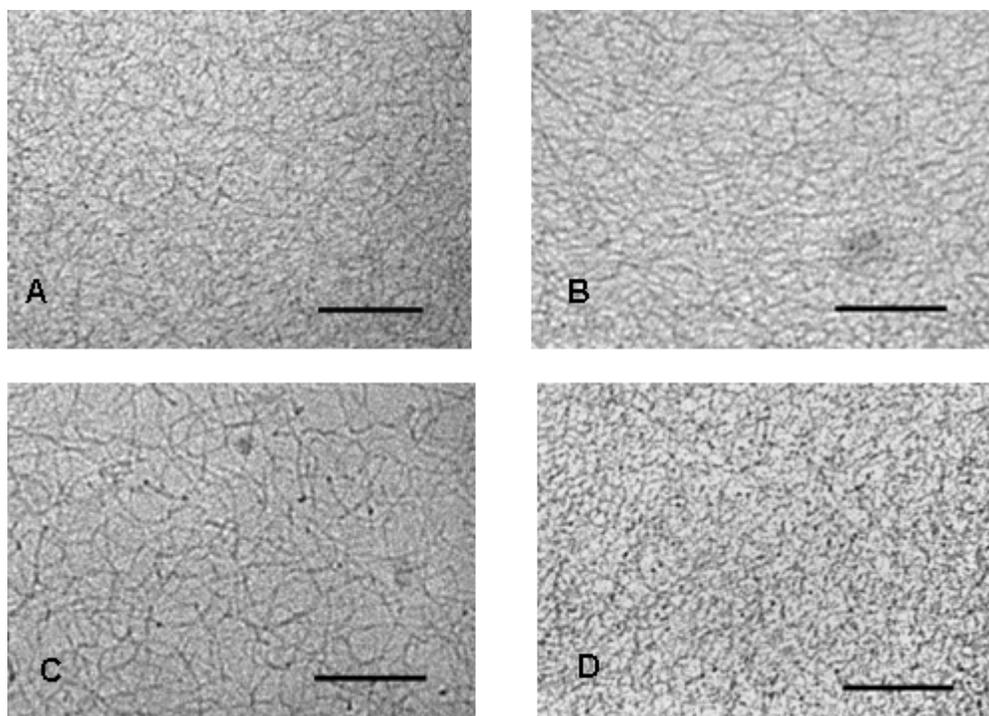


Figura 2.10: Imagens de Cryo-TEM para soluções equimolares de 100 mmol L^{-1} CTAB/NaSal (A) e soluções equimolares de 100 mmol L^{-1} CTAB/NaSal contendo 20 mmol L^{-1} de: álcool benzílico (B), benzeno (C), PPO 4000 g mol^{-1} (D). A escala das barras em todas as imagens é de 50 nm .

A formação de conexões, referidas como pontos ramificados, ocorrem quando a energia de cisão torna-se muito maior do que a energia de formação de um entrelaçamento tridimensional. Os pontos de ramificação podem deslizar ao longo das micelas gigantes e dessa forma fornece um mecanismo adicional de relaxação, e tem sido correlacionado com muitos trabalhos onde se verificam uma diminuição nas propriedades viscoelásticas dos sistemas micelares [14, 98-100].

A ocorrência de pontos ramificados não seria detectada por medidas de SANS. Com Cryo-TEM, embora a presença de junções “3-fold” pudesse a princípio, ser detectada por um exame minucioso das imagens mostradas

na Figura 2.10, a densidade das redes impede uma clara visão. Neste caso, nenhuma comparação quantitativa de pontos ramificados pode ser determinada entre a foto A (nenhum aditivo) e as fotos B, C e D. Por esta razão, é difícil dizer que a ramificação é responsável pelo comportamento reológico observado.

Outro mecanismo de relaxação de tensão é o “modelo de entrelaçamento fantasma” do termo em inglês “ghost-like crossing” [80-81, 101-102]. Neste modelo duas micelas gigantes são capazes de passar uma por entre a outra através de um ponto de entrelaçamento (como “fantasmas”) via fusão entre duas micelas. A ocorrência da cisão nos entrelaçamentos é promovida cataliticamente quando ânions de SaI^- livre no seio da fase colidem com as micelas gigantes nos pontos de entrelaçamentos; conseqüentemente, o tempo de relaxação t_R é diretamente controlado pela concentração do sal livre na solução.

Este mecanismo foi proposto por Goyal para explicar o efeito de estireno sobre as micelas de CTAB/NaSal [103]. É bem estabelecido que o processo de formação de micelas gigantes envolve CTAB e os íons SaI^- na proporção de 1:1 [79-81] com o anel aromático dos ânions SaI^- residindo entre a parte polar das moléculas de CTAB, e os grupos hidroxilas e carboxilas voltados para o seio da fase. Goyal e colaboradores propuseram que o estireno desestabiliza o complexo CTAB/NaSal por uma competição entre os íons SaI^- . Como resultado, a concentração dos íons salicilato livre aumenta, levando a um processo de cisão dos entrelaçamentos de acordo com o “phantom model”, e concomitantemente a uma diminuição do tempo de relaxação.

Em nossos sistemas, este mecanismo é plausível para descrever o comportamento reológico das soluções em que foram adicionados benzeno e

álcool benzílico. Por competição do benzeno com NaSal, e em menor extensão do álcool benzílico com o sal, os íons salicilato são liberados dentro do seio da fase promovendo um novo mecanismo de relaxação. Este mecanismo, que não provoca modificações na estrutura das micelas, deve ocorrer sem mudanças detectadas por SANS e Cryo-TEM. No caso dos sistemas de CTAB/NaBr, a associação dos íons Br^- com a cabeça do surfatante é mais fraca; por esta razão não há competição com as espécies adicionadas e nenhuma liberação de íons no seio da fase. Isto explicaria a ausência de efeito visto com a adição de álcool benzílico (Tabela 2.2). Com a adição de benzeno o aumento do tempo de relaxação (Tabela 2.2) poderia resultar da penetração das moléculas de benzeno entre as regiões polares do surfatante, favorecendo a um melhor empacotamento e crescimento micelar [89].

Os processos de relaxação para os sistemas em que foram adicionados PPO e PVA parcialmente hidrolisado (Tabela 2.1) ainda não foram completamente elucidados. O mesmo efeito foi observado com ambos os contra-íons Sal^- e Br^- , sugerindo que o “phantom model” não pode explicar o comportamento reológico observado para esses sistemas. Sugerimos então que as moléculas de PPO devem associar-se com as moléculas de surfatante de algum modo que elas são extraídas dos agregados em processo dinâmico, assim reduzindo a interação do surfatante com o contra-íon, levando a um rápido processo de relaxação. A forte dependência observada sobre a massa molar do polímero deve estar correlacionada com o aumento no grau de hidrofobicidade do sistema, resultando em um maior número de moléculas de surfatante sendo extraído da micela gigante para os polímeros com maior massa molar em comparação com aqueles de baixa massa molar. Como resultado, para uma concentração fixa de monômeros, o efeito sobre t_R é

mais pronunciado para os polímeros PPO 2k e 4k. No caso do PVA, a maior redução no tempo de relaxação obtido a baixos níveis de hidrólise dos grupos acetato está possivelmente correlacionada com a maior hidrofobicidade do polímero.

Dessa forma, a drástica perda das propriedades viscoelásticas dos sistemas e a concomitante ausência de mudanças estruturais detectadas por SANS e Cryo-TEM leva-nos a propor as seguintes hipóteses: (1) as micelas gigantes diminuem em tamanho, mas essa redução é sobre uma pequena escala (elas continuam muito longas), não detectada por SANS ou Cryo-TEM, e somente a reologia é sensível a essas mudanças; (2) os processos dinâmicos de quebra das micelas são modificados por uma mudança nas interações devido à adição dos solutos, em que não afeta a estrutura das micelas gigantes (comprimento ou flexibilidade). Ambas as hipóteses são interessantes: a primeira porque implicaria que pequenas mudanças estruturais podem levar a mudanças reológicas dramáticas; a segunda porque as micelas gigantes são de fato conservadas, e somente uma alteração nos processos dinâmicos devido às interações intermoleculares leva a diminuição das propriedades viscoelásticas. A primeira hipótese supõe que pequenas mudanças produzidas pelos solutos sobre a estrutura do agregado, que não são detectadas por SANS e Cryo-TEM são amplificadas nas medidas reológicas (que é a soma de todas as perturbações), produzindo significativas diferenças mecânicas. A segunda hipótese pressupõe a existência de mecanismos de relaxação, como por exemplo, o “phantom model” e o modelo de ramificação, entretanto, esses modelos não são capazes de descrever nossos sistemas de forma satisfatória, e dessa forma mais estudos envolvendo esses sistemas devem ser realizados.

2.1.4) Conclusões

Vários solutos monoméricos e poliméricos, hidrofóbicos e hidrofílicos, foram adicionados a sistemas de micelas gigantes formadas por CTAB/NaSal e CTAB/NaBr. Os solutos hidrofílicos, etanol, 2-propanol, PEO e PVA (totalmente hidrolisado), não afetaram a reologia das micelas. Por outro lado, a adição dos solutos hidrofóbicos álcool benzílico, benzeno, PVA parcialmente hidrolisado e PPO levaram a uma significativa diminuição no tempo de relaxação (t_R) e nenhuma mudança nos valores do módulo no platô (G_0) para os sistemas de CTAB/NaSal. O efeito foi mais forte com a adição de PPO e é diretamente correlacionado com o aumento na massa molar do polímero, sendo que t_R diminui exponencialmente com M_w . Nenhum efeito foi observado com a adição de álcool benzílico para as micelas formadas por CTAB/NaBr, a adição de benzeno entretanto aumenta t_R ligeiramente, enfatizando o papel dos íons SaI^- nos efeitos observados. As medidas de Cryo-TEM e SANS mostraram que a mudança drástica nas propriedades reológicas observadas com a adição dos solutos hidrofóbicos não foram correlacionadas com qualquer mudança estrutural das micelas gigantes, e conseqüentemente a ocorrência de baixos valores nos tempos de relaxação da tensão não pode ser explicada pelo encurtamento das micelas ou transições de micelas gigantes para micelas esféricas. O “phantom model” foi proposto para explicar o papel do benzeno e do álcool benzílico na redução de t_R para os sistemas de CTAB/NaSal, uma vez que existe uma competição desses solutos com os ânions SaI^- que estão envolvidos na formação dos agregados promovendo a liberação dos íons salicilato no seio da fase. A possibilidade de um mecanismo semelhante que poderia explicar o

efeito do PPO e PVA não é excluída totalmente, mas como o efeito foi similar para ambos os sistemas CTAB/NaSal e CTAB/NaBr, e fortemente dependente da M_w de PPO e grau de hidrólise do PVA, outros mecanismos de relaxação devem estar envolvidos, apontando para a importância da hidrofobicidade dos polímeros, embora o mecanismo específico deve ser diferente em cada caso.

A mudança drástica nas propriedades reológicas nas soluções de micelas gigantes não está necessariamente correlacionada com mudanças estruturais, como por exemplo, mudança de micelas gigantes para esféricas ou mudança na flexibilidade das mesmas. Por isso, foram propostas duas hipóteses para explicar esse comportamento: (1) as micelas gigantes devem ser ligeiramente mais curtas, mas sobre uma escala de comprimento que é muito pequena e assim não mensurável pelas correntes técnicas estruturais, fazendo com que a reologia seja a única técnica sensível o suficiente para detectar essas mudanças; (2) os processos dinâmicos de quebra e recombinação são modificados por uma mudança nas interações causada pela adição dos solutos, em que nenhum efeito sobre a estrutura dos agregados é observado, esses mecanismos ainda não estão completamente esclarecidos.

2.2) Estudo das soluções de micelas gigantes formadas por CTAB/NaSal em regime diluído

2.2.1) Introdução

Diferentemente do regime semi-diluído, as micelas gigantes em regime diluído estão isoladas umas das outras em solução, de forma que as interações intermoleculares entre as cadeias são mínimas ou nulas. Do ponto de vista reológico, as soluções não possuem os entrelaçamentos característicos dos sistemas de micelas gigantes e os parâmetros G_0 e t_R não são mensuráveis. Se essas estruturas supramoleculares estão em baixas concentrações em solução, os parâmetros relacionados com tamanho e flexibilidade do agregado não podem ser obtidos pelas técnicas convencionais de espalhamento de nêutrons em baixos ângulos (SANS) e espalhamento de raios-X em baixos ângulos (SAXS), uma vez que o contraste entre os agregados e o solvente é baixo. Dessa forma, como seria possível afirmar que a adição de CTAB próximos aos valores da c.mc. (0.8 mmol L^{-1} [104]) e NaSal são capazes de formar micelas gigantes em solução? E se elas são formadas, como seria a dependência das mesmas com relação à temperatura? Os solutos (hidrofílicos e hidrofóbicos) afetariam a estruturação das micelas gigantes da mesma forma que é observado no regime semi-diluído (seção 2.1)?

Uma forma de obter informações a respeito desses sistemas em regime diluído é através do fenômeno de redução de atrito o qual é fortemente dependente do tamanho e flexibilidade dos agregados em solução. Se o tamanho, forma e flexibilidade da micela variam com a temperatura ou

adição de solutos, conseqüentemente irá implicar em maiores ou menores valores de RAH.

Neste contexto, Sabadini e colaboradores [56], através de curvas de fluxo desenvolveram uma técnica simples e bastante precisa para medir a temperatura onde ocorre variação nos parâmetros estruturais de sistemas auto-organizados. Através de medidas de viscosidade aparente em função da temperatura, numa taxa de cisalhamento fixa onde o fluido se encontre em regime turbulento, eles verificaram que soluções diluídas de micelas gigantes em água são capazes de reduzir o atrito hidrodinâmico até certo valor de temperatura (designada por T_C). Após T_C , a viscosidade aparente da solução torna-se igual ou maior do que a do solvente, indicando que os agregados em solução perderam a capacidade em reduzir o atrito hidrodinâmico. Do ponto de vista da RAH, esta perda deve estar relacionada com a desestruturação da micela gigante em tamanhos menores e até mesmo devido à formação de micelas esféricas.

Dessa forma, utilizando a técnica empregada por Sabadini [56], foi estudada a estabilidade térmica de micelas gigantes em regime diluído formadas por CTAB/NaSal em meio aquoso na presença de solutos monoméricos (etanol, álcool benzílico e benzeno) e poliméricos (PEO, PVA e PPO) correlacionando essas medidas com os estudos discutidos na seção 2.1.

2.2.2) Materiais e Métodos

Materiais: Os reagentes CTAB, NaSal, etanol, benzeno e álcool benzílico foram adquiridos da Merck. Os solutos poliméricos foram comprados da

Sigma-Aldrich: PEO (M_w 8000 g.mol⁻¹); PVA (M_w 9000-10000 g.mol⁻¹ 80% hidrolisado) e PPO (M_w 4000 g.mol⁻¹). Todos os reagentes foram usados como recebidos. Água ultra-pura (Millipore Milli-Q, 18.2 M.Ω.cm⁻¹) foi usada em todos os experimentos.

Métodos

Preparação das amostras: Foram preparadas soluções estoques de 5 mmol L⁻¹ de CTAB e 10 mmol L⁻¹ de NaSal. Posteriormente, soluções aquosas dos polímeros PEO 8000 g mol⁻¹, PVA 9000-10000 g mol⁻¹ 80% hidrolisado e PPO 4000 g mol⁻¹ e quantidades desejadas de etanol, álcool benzílico e benzeno foram adicionados aos sistemas formados por diferentes razões de CTAB e NaSal de forma que a concentração dos solutos monoméricos e a dos polímeros (expressa relativamente em relação à quantidade de meros em solução) fosse 20 mmol L⁻¹. As concentrações e proporções de CTAB e NaSal nas soluções foram, respectivamente: 1.2 e 2 mmol L⁻¹ (CTAB/NaSal: 0.6); 2 e 3.33 mmol L⁻¹ (CTAB/NaSal: 0.6); 2 e 2 mmol L⁻¹ (CTAB/NaSal: 1.0); 2 e 1.2 mmol L⁻¹ (CTAB/NaSal: 1.67). Todos os sistemas foram mantidos sob agitação por 24h em temperatura ambiente e deixados em banho termostatizado por 48h a temperatura de 25°C.

Experimentos reológicos: Todos os experimentos reológicos foram conduzidos no reômetro da Haake RheoStress 1 equipado com cilindros concêntricos do tipo “double gap”. Os diâmetros interno e externo do copo foram 17.75 e 21.70 mm, respectivamente, e o diâmetro interno e externo do rotor foram 18.35 e 20.99 mm, respectivamente. As medidas foram feitas com temperaturas entre 25°C e 75°C com precisão de 0.1°C a uma taxa de

aquecimento de 0.8°C/min. A velocidade angular foi fixada a 900 rpm. Foram feitas triplicatas de todas as medidas.

2.2.3) *Resultados e Discussão*

As soluções foram submetidas ao fluxo turbulento em um reômetro contendo cilindros concêntricos. Neste tipo de aparato, a curva de fluxo é obtida pelo cisalhamento da solução variando-se a temperatura em um valor de velocidade angular (Ω) fixa medindo-se o correspondente torque que é uma medida direta do atrito hidrodinâmico. Neste tipo de experimento, consideramos que a densidade de vórtices não varia com o aumento de temperatura e, portanto, os dados obtidos são devidos exclusivamente a presença da estrutura supramolecular em solução. A Figura 2.11 mostra como o torque varia com o aumento de temperatura (25°C a 75°C) a 900 rpm (regime turbulento) para a solução formada por 2 mmol L⁻¹ CTAB e 1.2 mmol L⁻¹ NaSal (CTAB/NaSal: 1.67).

A curva de fluxo da água foi incluída na figura a fim de estabelecer uma curva de referência na interpretação dos dados. Como esperado para a água, é observado um decaimento linear (na faixa de temperatura estudada) com o aumento de temperatura, e isto se deve a diminuição de sua viscosidade. Os valores de torque são mais baixos para a solução de surfatante e sal do que para água pura em baixos valores de temperatura, o que significa que esse sistema possui estruturas capazes de reduzir o atrito hidrodinâmico. Neste caso, mesmo em baixas concentrações de CTAB/NaSal observa-se a formação de micelas gigantes capazes de atenuar os efeitos de turbulência do sistema. A curva de fluxo da solução de micela

gigante é bastante complexa, onde podemos visualizar, pelo menos, três regiões distintas as quais estão representadas por T_1 , T_2 e T_c . Estas regiões devem estar associadas com mudanças estruturais dos agregados.

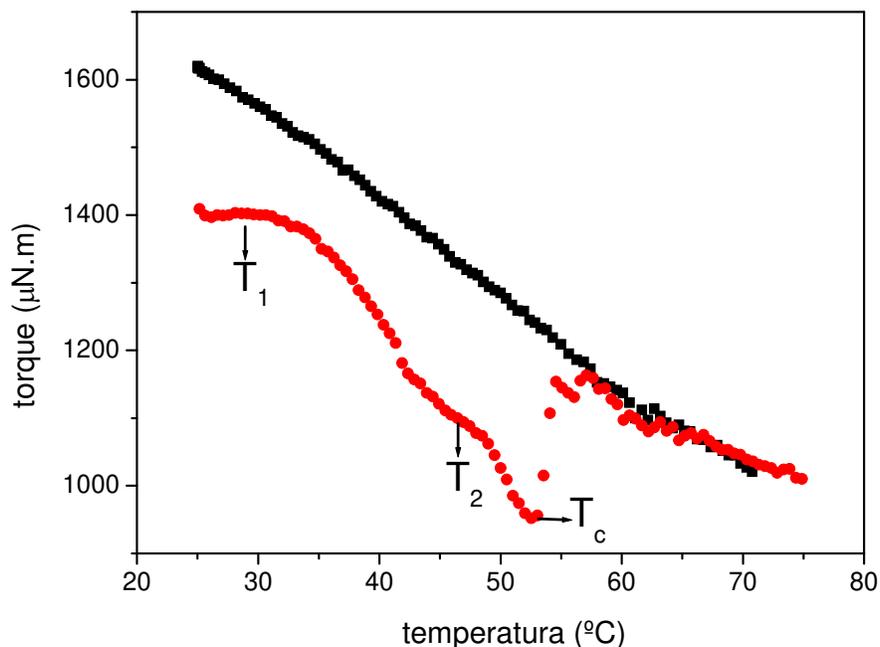


Figura 2.11: Torque em função da temperatura a 900 rpm para sistemas contendo 2 mmol L^{-1} de CTAB e 1.2 mmol L^{-1} de NaSal (●). A curva de fluxo da água pura foi incluída a título de comparação (■).

Na região de baixa temperatura (T_1) observa-se o fenômeno de RAH, entretanto, os valores do torque aplicados permanecem aproximadamente constantes no intervalo de temperatura entre 25 a 35°C, ao invés de diminuírem como é observado para o solvente (água pura). Isso sugere que ocorra a fusão de cadeias, levando ao aumento da viscosidade (que resulta em torques maiores). Após T_1 verifica-se que a capacidade de RAH das micelas gigantes aumenta até a região T_2 , na qual se observa um ombro. Note que entre a região de T_1 a T_2 (35 a 45°C), a inclinação da curva de

fluxo da solução é maior do que a inclinação da curva da água, ou seja, há um incremento positivo na capacidade de RAH com o aumento de temperatura possivelmente devido à quebra das eventuais “cadeias fundidas” formadas na etapa térmica anterior.

Após esta região, verifica-se uma ampla RAH entre as regiões de T_2 até T_C (48 a 53°C). Com o aumento da energia térmica, uma intensa mudança na curva de fluxo da micela gigante é observada em T_C (53°C), o qual é denominado como sendo a temperatura crítica ou a temperatura de transição das micelas gigantes. Após T_C , os valores de torque aumentam abruptamente e tendem a ser iguais ou maiores do que o valor do torque para a água pura e assim não se observa mais o fenômeno de redução de atrito. Nesse caso, atribuímos essa variação abrupta dos valores de torque da solução a uma transição de micelas gigantes para micelas pequenas (eventualmente esféricas).

Um aspecto bastante interessante, ao qual ainda não temos respostas, é a razão para a qual o nível de RAH é máximo um pouco antes da quebra micelar. No caso apresentado na Figura 2.11, observa-se que a redução de atrito hidrodinâmico é de cerca de 20 %.

O esquema da Figura 2.12 resume as diversas regiões da curva de fluxo com os tamanhos dos agregados.

De fato, sistemas de micelas gigantes formados por CTAB e os co-solutos o-iodofenol, sulfonato de fenilbenzimidazone de sódio e 9-antrilalcanóis nas respectivas proporções de 1:1, 3:7 e 25:5 em regime semi-diluído apresentam temperaturas de transição de micelas gigantes para agregados esféricos ou curtos cilindros nas temperaturas de 55°C, 45°C e 45°C, respectivamente [105-107].

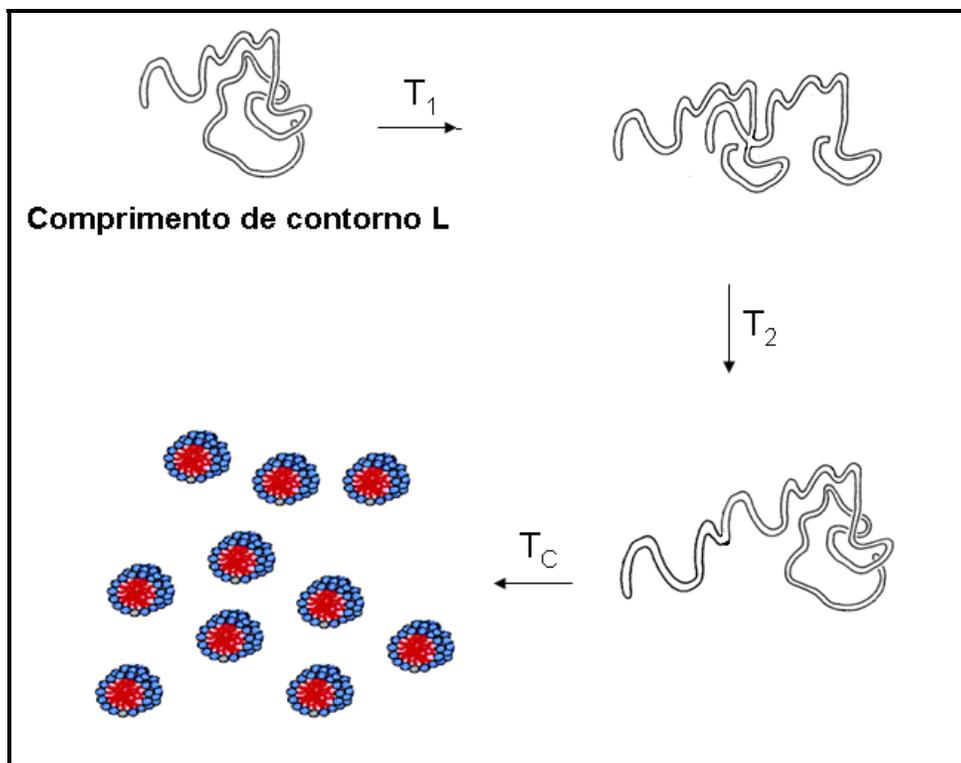


Figura 2.12: Diagrama esquemático das micelas gigantes nas diferentes regiões de T_1 a T_C da curva reológica.

A estabilidade térmica das micelas é fortemente dependente da proporção entre CTAB/NaSal e ligeiramente dependente da concentração dos dois componentes. No entanto, dentro do regime turbulento, a velocidade de rotação do cilindro, e, portanto, do nível de turbulência, pouco afeta a temperatura T_C [56]. Sabadini verificou que quanto menor for a proporção entre CTAB/NaSal, maior é o valor da temperatura T_C onde ocorre a desestruturação das micelas gigantes. A Figura 2.13 ilustra tal comportamento para os sistemas formados por 2 mmol L^{-1} de CTAB com diferentes quantidades de NaSal na proporções de 1.67, 1.00 e 0.60.

Para os sistemas formados pela proporção de 1.67 de CTAB/NaSal, é possível observar as três regiões T_1 , T_2 e T_C na curva de fluxo, como já

discutido anteriormente. O aumento na concentração dos íons Sal^- leva a uma supressão da região T_1 , e apenas a região T_2 e T_C são verificadas nas curvas de fluxo para as soluções com proporção 1.00 e 0.60. O intervalo de temperatura da região T_2 é de 49 a 59°C e 52 a 62°C e os valores de T_C são 64 e 71.5°C para as soluções com razão CTAB/NaSal de 1.00 e 0.60, respectivamente.

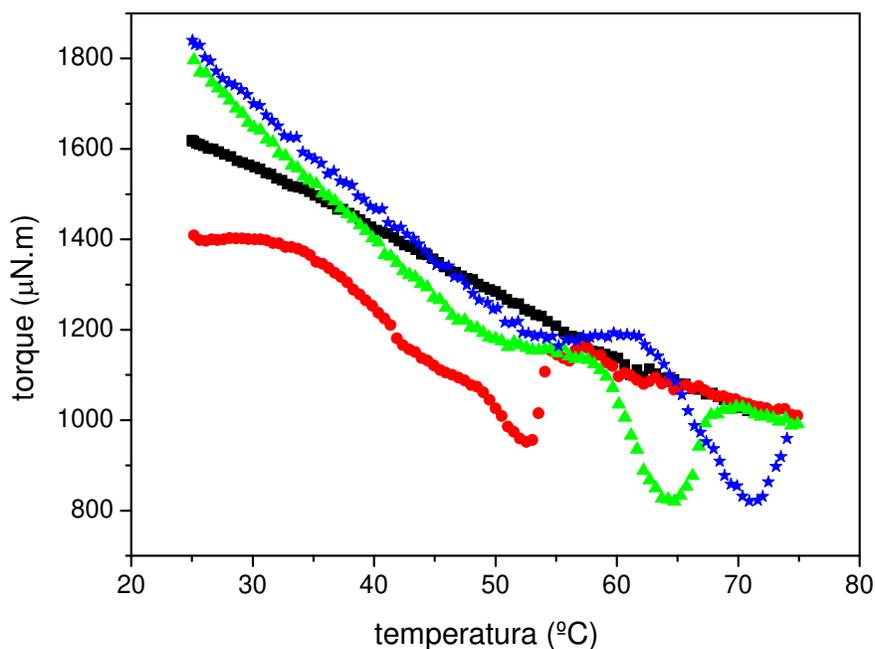


Figura 2.13: Torque em função da temperatura a 900 rpm para sistemas contendo 2 mmol L^{-1} de CTAB e adição de: 1.2 mmol L^{-1} de NaSal, CTAB/NaSal: 1.67 (●); 2 mmol L^{-1} de NaSal, CTAB/NaSal: 1.00 (▲); 3.33 mmol L^{-1} NaSal, CTAB/NaSal: 0.60 (★). A curva de fluxo da água pura foi incluída a título de comparação (■).

Temos que o comprimento de contorno da micela gigante correlaciona-se com a energia necessária para formar duas novas

extremidades devido à cisão de uma cadeia micelar pela equação [14, 62, 84]:

$$\bar{L} \approx \phi^{1/2} \exp[E_{\text{cisão}} - E_{\text{elet}} / 2k_B T] \quad 2.1$$

onde \bar{L} é o comprimento médio de contorno da micela gigante, ϕ é a fração volumétrica do surfatante, $E_{\text{cisão}}$ é a energia de cisão para formar duas novas extremidades e E_{elet} é a contribuição energética devido a repulsão de cargas ao longo da cadeia micelar.

Quanto maior a energia de cisão $E_{\text{cisão}}$, maior será o comprimento de contorno micelar da estrutura supramolecular. Por outro lado, a contribuição da energia eletrostática leva a uma diminuição de \bar{L} . Como esperado, o aumento da temperatura favorece a um encurtamento da micela gigante.

Como exposto anteriormente (seção 2.1), as micelas gigantes de CTAB/NaSal são formadas na proporção de 1:1. Dessa forma, há um excesso de surfatante para os sistemas CTAB/NaSal: 1.67, um excesso dos íons salicilato para a solução com CTAB/NaSal 0.60, e nenhum excesso de ambos os componentes formadores das micelas gigantes é verificado para os sistemas com CTAB/NaSal: 1.00. Assim, o comprimento de contorno das micelas gigantes para os sistemas CTAB/NaSal: 1.67 é afetado pela repulsão entre as moléculas do surfatante (E_{elet}), uma vez que não há íons Sal^- suficientes para blindar as cargas das micelas. Conseqüentemente, mesmo em baixas temperaturas, a energia térmica é suficiente para promover uma quebra das micelas gigantes em pedaços menores, ou seja, altos valores de T implicam em baixos valores de \bar{L} , promovendo a quebra das estruturas em pedaços ainda menores, ou até mesmo a formação de micelas cilíndricas curtas ou esféricas.

A diferença nos valores de T_C para os sistemas em que a componente eletrostática é baixa, ou seja, para os sistemas com CTAB/NaSal 0.6 e 1.00, pode ser explicada considerando que os componentes na micela gigante estão em equilíbrio com seus respectivos monômeros em solução. Assim, o aumento da temperatura favorece o rompimento das micelas, mas o sistema com maior concentração dos íons salicilato (no caso o que tem proporção de 0.6) tem a possibilidade de reincorporar os íons, numa espécie de auto-conserto molecular, explicando a maior estabilidade térmica dessas micelas.

A fim de verificar como a fração volumétrica do surfatante altera a curva de fluxo das soluções de micelas gigantes, estudos mantendo a proporção de CTAB/NaSal: 0.6 foram conduzidos. A Figura 2.14 mostra os resultados obtidos.

O fenômeno de RAH é significativo para a solução de mais baixa concentração de CTAB/NaSal, entretanto, não é possível dizer que a solução com 2 mmol L^{-1} de CTAB não reduz o atrito hidrodinâmico efetivamente uma vez que o número de Reynolds nas duas soluções é diferente, e portanto, o nível de turbulência é diferente para cada solução, sendo maior para a solução mais diluída. Observe que os valores de torque para a solução mais concentrada em baixas temperaturas são maiores do que os valores de torques correspondentes para a água, isso implica que possivelmente nesse sistema as cadeias de micelas gigantes estão entrelaçadas.

O aumento na concentração dos componentes formadores da micela gigante afeta levemente os valores de T_C , ou seja, os valores de T_C para a solução com 1.2 e 2 mmol L^{-1} de CTAB são 67.5 e 71.5 °C, respectivamente. Isso sugere que as interações eletrostáticas são mais relevantes para esses sistemas do que a variação de concentração das moléculas de surfatante.

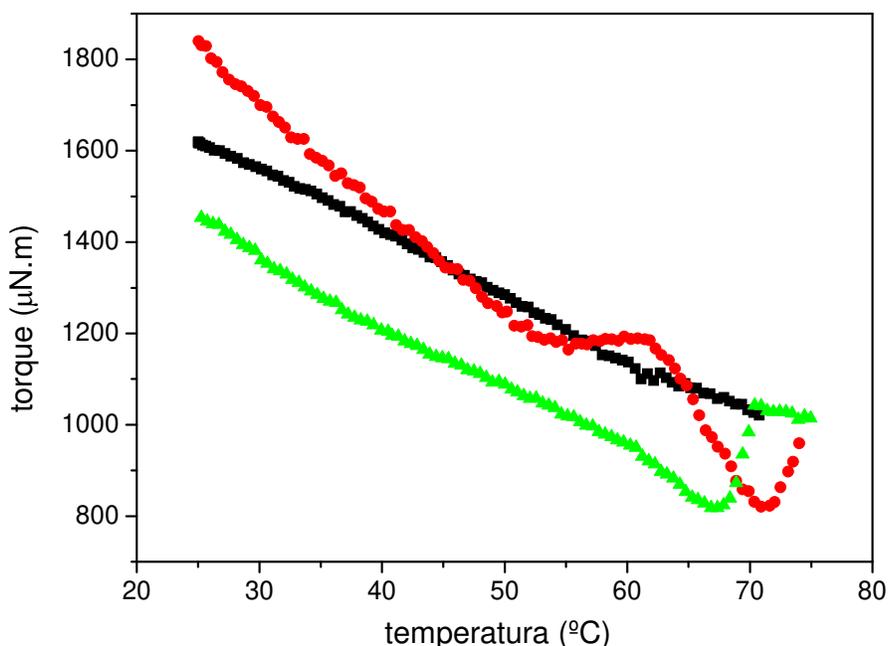


Figura 2.14: Torque em função da temperatura a 900 rpm para sistemas com proporção CTAB/NaSal 0.6: 2 mmol L⁻¹ de CTAB e 3.33 mmol L⁻¹ de NaSal (●); 1.2 mmol L⁻¹ de CTAB e 2 mmol L⁻¹ de NaSal (▲). A curva de fluxo da água pura foi incluída a título de comparação (■).

Efeito dos solutos sobre a estabilidade térmica das micelas gigantes

Como mostrado na seção 2.1, a adição de certos solutos monoméricos e polímeros a sistemas formados por CTAB/NaSal no regime semi-diluído afeta o tempo de relaxação das micelas gigantes sem causar mudanças estruturais dos agregados na escala de comprimento coberta pelas técnicas de SANS e Cryo-TEM [108]. Dessa forma, esta parte do trabalho busca entender como determinados solutos (etanol, álcool benzílico, benzeno, PEO 8k, PVA 9-10k 80% hidrolisado e PPO 4k), escolhidos dentre os que já foram estudados na seção anterior, afetam a estabilidade térmica e estrutural

das micelas gigantes em regime diluído, tendo em vista que nessas condições, o grau de entrelaçamento entre as cadeias micelares é nulo ou mínimo em comparação com o mesmo no regime semi-diluído.

É interessante pontuar que o fenômeno de redução de atrito é uma das poucas medidas que permite, portanto, inferir sobre os processos dinâmicos das cadeias de micelas gigantes nessa faixa de concentração dos componentes formadores do polímero supramolecular.

A Figura 2.15 (gráficos A e B) mostra como o torque varia com o aumento de temperatura para os sistemas formados por quantidades equimolares de 2 mmol L⁻¹ de CTAB/NaSal (proporção 1.00) e com a adição dos solutos.

Os dados obtidos mostram que a adição de álcool benzílico e PVA altera os valores de T_C em relação à solução referência de micela gigante, entretanto, mudanças pouco significativas são observadas para os demais sistemas com a adição dos outros solutos. Para o sistema referência temos um valor de $T_C = 64^\circ\text{C}$ e esse valor diminui para 55°C com a adição de álcool benzílico e 58°C para as soluções contendo PVA. A presença dos polímeros PVA e PPO provoca uma suave inclinação ou o desaparecimento da região de T_2 , enquanto que esse comportamento não é observado para os demais sistemas.

Uma diminuição nos valores de T_C sugere que o soluto interage com os componentes formadores da micela gigante, de forma que as novas interações estabelecidas entre os componentes da fase são mais fracas que as interações entre CTAB-NaSal. A supressão ou o suave declínio da região T_2 sugere que o soluto impede a agregação das cadeias de micelas gigantes.

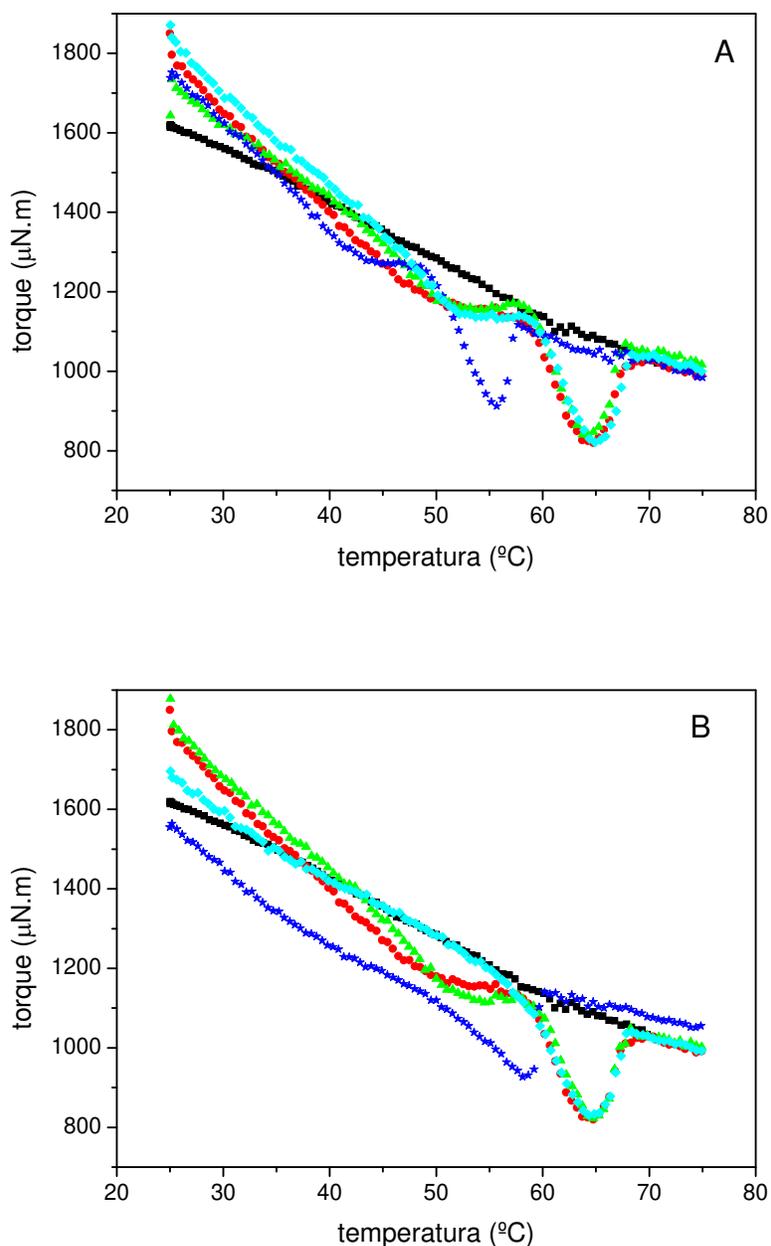


Figura 2.15: Torque em função da temperatura a 900 rpm para sistemas contendo 2 mmol L⁻¹ de CTAB e 2 mmol L⁻¹ de NaSal (●) e com adição de 20 mmol L⁻¹ de solutos. Gráfico A: etanol (▲); álcool benzílico (★); benzeno (◆). Gráfico B: PEO (▲); PVA (★); PPO (◆). A curva de fluxo da água pura foi incluída a título de comparação (■).

O mesmo comportamento apresentado na Figura 2.15 para as soluções contendo os solutos foi verificado para os sistemas com as demais proporções de CTAB/NaSal. Ou seja, nenhuma mudança na curva de fluxo em relação à solução padrão é observada para os sistemas contendo etanol, PEO e benzeno.

A adição de álcool benzílico e de PVA alteram os valores de T_C , e a adição de PVA e PPO modificam a região de T_1 e T_2 . A Tabela 2.3 apresenta os valores de T_C , T_1 e T_2 para os sistemas de micelas gigantes em diferentes proporções e concentrações de CTAB/NaSal com o acréscimo de solutos.

Note que a adição de PVA aos sistemas com proporção CTAB/NaSal: 0.6 provoca uma drástica mudança no padrão da curva de fluxo, dados esses que estão mostrados na Figura 2.16 e Tabela 2.3.

Esses sistemas apresentam comportamento reológico semelhante ao da água, ou seja, a adição de PVA em sistemas com excesso de íons salicilato leva a desestruturação das micelas gigantes. Uma possível explicação para o comportamento verificado com a adição das moléculas de álcool benzílico é que, devido esse soluto estar até 10 vezes mais concentrado na solução do que o NaSal, os mesmos substituem parcialmente os íons salicilato na estrutura da micela gigante. Como as interações entre o álcool benzílico- CTA^+ são menos intensas do que as interações dos íons Sal^- - CTA^+ (uma vez que as interações eletrostáticas não existem para o álcool), a energia de cisão da micela gigante formada por CTA^+ -álcool benzílico é menor do que $E_{cisão}$ das micelas de CTA^+ - Sal^- . Dessa forma, a nova estrutura formada é menos estável termicamente e por isso é necessário um menor valor de energia térmica para romper essas estruturas.

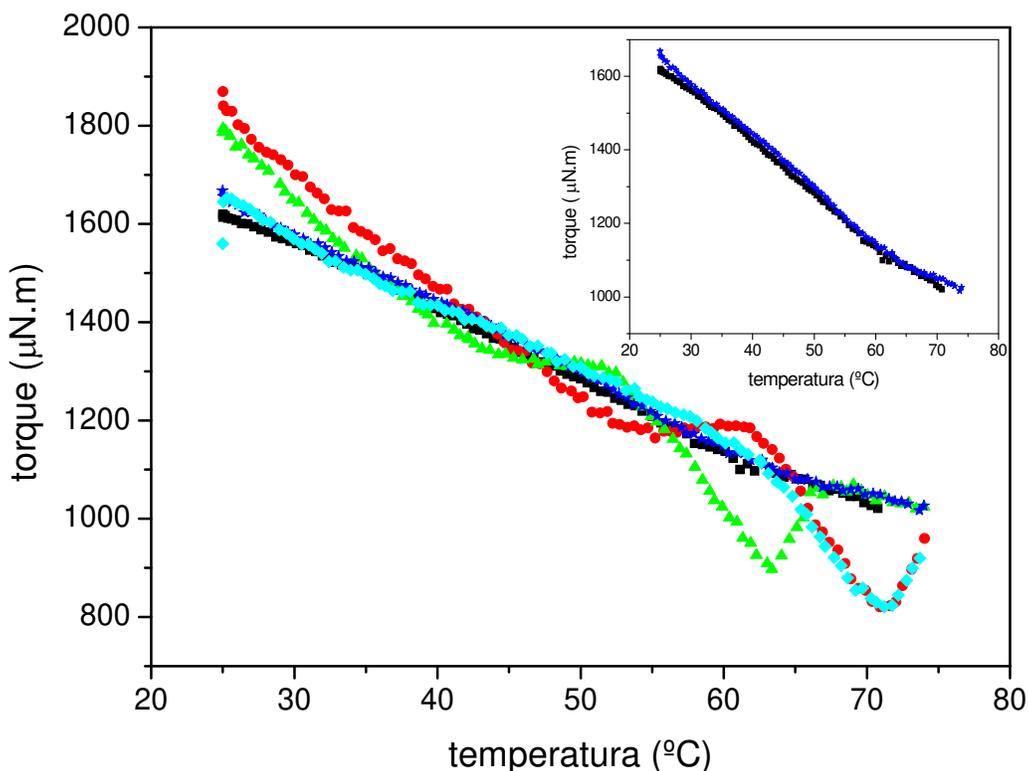


Figura 2.16: Torque em função da temperatura a 900 rpm para sistemas contendo 2 mmol L^{-1} de CTAB e 3.33 mol L^{-1} de NaSal (●) e com adição de 20 mmol L^{-1} de álcool benzílico (▲); PVA (★); PPO (◆). A curva de fluxo da água pura foi incluída a título de comparação (■). No destaque está a curva para o sistema contendo PVA para maior clareza.

No caso em que o soluto adicionado é PVA, acreditamos que a diminuição da temperatura T_C se deve a uma interação específica entre a macromolécula e o surfatante, tendo em vista que o PVA utilizado apresenta um caráter hidrofóbico devido aos grupos não hidrolisados. Entretanto, esse resultado não está completamente elucidado, uma vez que o PPO tem um caráter mais hidrofóbico do que o PVA, e nenhuma mudança nos valores de T_C foram observadas para os sistemas contendo PPO.

Tabela 2.3: Valores das temperaturas das regiões T_1 e T_2 e a temperatura de transição T_C para os sistemas de CTAB/NaSal em diferentes proporções e concentrações com acréscimo de solutos monoméricos e poliméricos

Solutos	Proporções CTAB/NaSal					
	0.60 (1.2 mmol L ⁻¹ de CTAB)			0.60 (2 mmol L ⁻¹ de CTAB)		
	T ₁ (°C)	T ₂ (°C)	T _C (°C)	T ₁ (°C)	T ₂ (°C)	T _C (°C)
Amostra padrão	nd	nd	67.5	nd	52 – 62	71.5
Etanol	nd	nd	67.5	nd	52 – 62	71.5
Álcool benzílico	nd	nd	60.0	nd	43.5 – 51.5	63.5
Benzeno	nd	nd	67.5	nd	52 – 62	71.5
PEO 8k	nd	nd	67.5	nd	52 – 62	71.5
PVA 9-10k 80%	nd	nd	nd	nd	nd	nd
PPO 4k	nd	nd	67.5	nd	nd	71.5
Solutos	Proporções CTAB/NaSal					
	1.00			1.67		
	T ₁ (°C)	T ₂ (°C)	T _C (°C)	T ₁ (°C)	T ₂ (°C)	T _C (°C)
Amostra padrão	nd	49 - 59	64	25 – 35	45 – 48	53
Etanol	nd	49 - 59	64	25 – 35	45 – 48	53
Álcool benzílico	nd	43 – 48	55	25 – 30	38 - 41	45
Benzeno	nd	49 - 59	64	25 – 35	45 – 48	53
PEO 8k	nd	49 - 59	64	25 – 35	45 – 48	53
PVA 9-10k 80%	nd	nd	58	nd	nd	41
PPO 4k	nd	nd	64	nd	nd	53

nd – não detectável

Os resultados apresentados sugerem que as moléculas de PPO apenas quebrem as micelas gigantes (por deslocamento de surfatante da micela

gigante) e não participam da estrutura dos agregados supramoleculares formados.

De fato, Wang e Olofsoon investigaram por medidas de microcalorimetria de titulação isotérmica que as moléculas de PPO 1000 g mol⁻¹ tem forte interação com as moléculas de CTAB, enquanto nenhuma interação é verificada entre as moléculas de PEO e as do surfatante [109]. As moléculas de PVA, por sua vez, além de participarem da quebra das micelas gigantes também estão diretamente envolvidas na formação das mesmas.

2.2.4) Conclusões

Medidas reológicas envolvendo o fenômeno de redução de atrito com variação de temperatura é uma técnica eficiente para avaliar a estabilidade térmica e o tamanho de estruturas supramoleculares em solução diluída. Para os sistemas formados por CTAB/NaSal em solução aquosa, verificamos que uma diminuição na proporção de CTAB/NaSal ocasiona uma maior estabilidade térmica das micelas gigantes em regime diluído, uma vez que maiores valores de T_C são verificados. A temperatura de transição T_C está diretamente relacionada com a energia de cisão envolvida no processo de quebra da cadeia micelar para originar duas extremidades. As regiões de T_1 e T_2 sugerem que as micelas gigantes se fundem, mas ainda são capazes de promover a RAH. A adição de moléculas de PVA e álcool benzílico alteram significativamente a estabilidade térmica das micelas gigantes diminuindo a temperatura T_C onde ocorre a desestruturação do agregado supramolecular. Isso sugere que nos sistemas contendo PVA ocorrem interações específicas entre as moléculas de PVA e do surfatante, e que nos sistemas com adição

de álcool benzílico o mesmo fique no lugar dos íons Sal^- na formação da micela gigante. Dessa forma, ambos os processos diminuem a estabilidade térmica do agregado formado.

É interessante ressaltar que no regime semi-diluído o caráter hidrofóbico dos solutos adicionados (PPO, benzeno, PVA e álcool benzílico) altera significativamente a viscoelasticidade das soluções sem que ocorra nenhuma mudança estrutural das micelas gigantes nas escalas de comprimento das medidas de SANS e Cryo-TEM. No entanto, no regime diluído, a hidrofobicidade dos reagentes químicos não é fundamental para promover a desestruturação térmica das micelas gigantes, uma vez que a adição das moléculas de benzeno e PPO não provocam mudanças nos valores de T_C das soluções. Os solutos hidrofílicos, PEO e etanol, não modificam o comportamento reológico dos sistemas nos dois regimes de concentração estudados, isso porque os mesmos interagem preferencialmente com as moléculas de água, como esperado.

CAPÍTULO 3

Estudos Reológico e de SANS de Estruturas Auto-Agregadas Formados por EHUT em Solvente Orgânico

Um interessante polímero supramolecular é o formado por 2,4-bis(2-etilxilureido) tolueno (EHUT) em solventes de baixa constante dielétrica [110-112]. Essas moléculas, em baixas concentrações e à temperatura ambiente, formam longos filamentos cilíndricos com comprimento de persistência acima de 100 nm e comprimento curvilíneo acima de 400 nm, resultando em sistemas altamente viscoelásticos [113]. A auto-agregação é explicada pela possibilidade das moléculas formarem interações intermoleculares como ligações de hidrogênio e interações do tipo π - π . De fato, Bouteiller e Bellot [113] verificaram através de cálculos computacionais que as moléculas de EHUT se combinam em duas diferentes estruturas supramoleculares, como descritas na Figura 3.1: (i) em baixas temperaturas o EHUT reorganiza-se em longos e rígidos tubos (T) com três moléculas na seção transversal, (ii) em altas temperaturas são formados longos filamentos (F) tendo uma única molécula na seção transversal. Os entrelaçamentos dos longos tubos são responsáveis pelas propriedades viscoelásticas dos sistemas. Por medidas de calorimetria de titulação isotérmica (ITC) e calorimetria exploratória diferencial (DSC) eles determinaram uma temperatura de transição em 42°C em tolueno, e concluíram que abaixo dessa temperatura a forma tubo é predominante enquanto que acima, a população dos agregados de EHUT está essencialmente na forma de filamentos. Eles observaram também que esse

valor de temperatura varia um pouco com o aumento da concentração do EHUT.

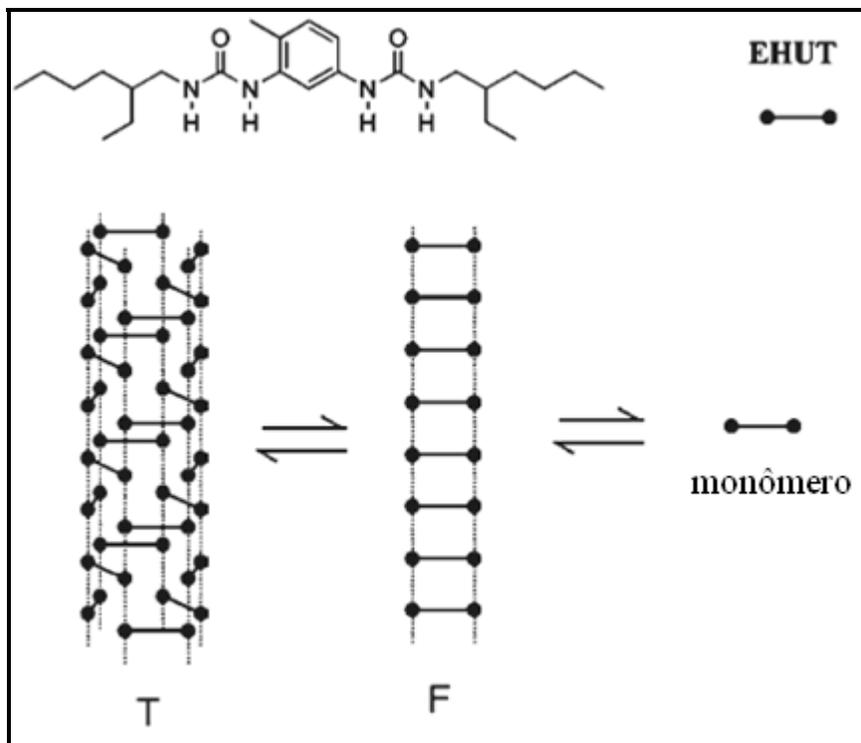


Figura 3.1: Representação esquemática para monômeros de EHUT em equilíbrio com as estruturas para tubos (T) e filamentos (F), sendo que as ligações de hidrogênio estão representadas por linhas pontilhadas conectando as funções uréia que estão representadas por círculos pretos. Adaptado da referência 113.

Este sistema auto-agregativo é bastante interessante para se estudar os efeitos dos mesmos co-solutos estudados com as micelas em meio aquoso, mas agora em fase orgânica. Assim, enquanto a força motriz no caso das micelas gigantes é o efeito hidrofóbico, no caso do sistema EHUT, a força motriz que leva a auto-agregação é a formação de pontes de hidrogênio e interações do tipo π - π em um meio de baixa constante dielétrica. Os estudos

foram realizados em dois regimes de concentração, e este capítulo foi dividido em duas seções, para tratar os dois regimes.

Na seção (3.1) enfocamos como a adição de pequenas quantidades de solutos monoméricos (etanol, álcool benzílico e benzeno) afeta o comportamento reológico e estrutural de sistemas formados por EHUT em octano no regime semi-diluído.

Na seção (3.2) verificamos que as moléculas de EHUT são potenciais redutores de atrito hidrodinâmico em hidrocarbonetos. Utilizamos então esta propriedade para investigar a estabilidade térmica das formas T e F. Também foi avaliado como a adição desses mesmos solutos contendo grupos aromáticos e alcoóis afetam a curva de fluxo do polímero supramolecular.

3.1) Estudo dos sistemas formados por EHUT em octano em regime semi-diluído: Efeito da Adição de Solutos

3.1.1) Introdução

A adição de pequenas quantidades de EHUT em solventes apolares, (tipicamente os sistemas são constituídos de 1% de EHUT e 99% de solvente) promovem alta viscoelasticidade aos sistemas a temperatura ambiente, devido aos entrelaçamentos de longas estruturas com comprimento de persistência superior a 100 nm [113]. O fato de as interações não covalentes estarem envolvidas na formação dos agregados de EHUT implica que há uma constante de equilíbrio entre a cadeia do polímero supramolecular e o monômero. Assim, as cadeias de bis-uréia podem quebrar e recombinar da mesma forma que é observado para os sistemas de micelas gigantes, possuindo praticamente um único modo de relaxação [110].

A força motriz que leva a agregação de EHUT em solventes com baixa constante dielétrica são as ligações de hidrogênio e as interações do tipo π - π [114]. O comprimento da cadeia de EHUT depende de vários parâmetros, dentre os quais nós podemos destacar: a constante de associação entre os monômeros; a concentração de EHUT; o solvente; a temperatura e a adição de aditivos. Bouteiller e colaboradores verificaram que a temperatura de transição da forma T em F depende da constante dielétrica do meio, e que a adição de aditivos carregados leva a desestruturação da forma T e conseqüente diminuição da viscosidade dos sistemas [115-116].

Da mesma maneira como no caso das micelas gigantes (seção 2.1 e 2.2), nosso objetivo neste estudo é avaliar como os solutos etanol, álcool benzílico e benzeno afetam os agregados de EHUT em regime semi-diluído, em outras palavras, estamos interessados em saber como os solutos que podem formar ligações de hidrogênio e interações do tipo π - π interagem com os componentes formadores dos sistemas. Dessa forma, estudos reológicos e de espalhamento de nêutrons em baixos ângulos foram feitos a fim de avaliar como os solutos afetam a viscoelasticidade das soluções e a estruturação dos polímeros supramoleculares de EHUT.

3.1.2) Materiais e Métodos

Materiais: A amostra de EHUT foi fornecida pelo Prof. Dr. Laurent Bouteiller – UPMC Universidade de Paris e os detalhes da síntese foram descritos previamente [110]. Os reagentes octano, octano deuterado (99.9%) usado nas medidas de SANS, etanol, álcool benzílico e benzeno foram adquiridos da Merck e usados como recebidos.

Métodos

Preparação das amostras: Soluções estoques de 20 mmol L^{-1} de EHUT foram preparadas em octano e deixadas por 2 dias a 50°C em banho termostaticado e 24 horas em agitação a temperatura ambiente. Na preparação das soluções contendo 5 e 10 mmol L^{-1} de EHUT foram adicionados etanol, álcool benzílico e benzeno de forma que a concentração final dos solutos fosse de 5 e 20 mmol L^{-1} . As amostras foram agitadas por

48 horas a temperatura ambiente e após foram mantidas em banho termostaticado a 25°C por um período de 3 dias.

Experimentos reológicos: Os ensaios de dinâmica foram conduzidos no reômetro TA Instruments ARES RFS com controle de deformação equipado com sistema de controle de temperatura Peltier (Laboratório da Prof. Dra. Cécile A. Dreiss, King's College London – UK). O sistema de geometria utilizado foi o de placas paralelas com 50 mm de diâmetro, e o gap foi mantido a 0.8 mm. Todos os experimentos oscilatórios foram feitos dentro da região de viscoelasticidade linear que é determinada por medidas de varreduras dinâmicas de deformação (1-3%). Um sistema de solvente-trap foi usado para minimizar perdas do solvente por evaporação. Os experimentos foram feitos a 25°C e as medidas foram feitas em duplicatas ou triplicatas com boa reprodutibilidade, com erro de $\pm 3\%$ dos parâmetros reológicos obtidos através do ajuste dos dados segundo o modelo de Maxwell.

Espalhamento de Nêutrons em Baixos Ângulos (SANS): As medidas de SANS foram conduzidas na linha D11 da fonte de nêutrons do ILL, Grenoble, França. O instrumento usa três distâncias para cobrir o intervalo de q entre 1.25×10^{-3} a 0.3 \AA^{-1} , onde o momento transferido q é definido como sendo o espalhamento puramente elástico $q = (4\pi/\lambda)\text{sen}\theta$, onde θ é o ângulo de espalhamento. Todas as medidas foram feitas a 25°C em cubetas de quartzo de forma discóide (Hellma) de 1 ou 2 mm de comprimento de caminho do feixe de nêutron, este com diâmetro de 10 mm. Para todos os experimentos, foram acumulados $10\mu\text{A}$ para os dados de transmissão e

40 μ A para as medidas de espalhamento das amostras e a linha-base foi corrigida usando uma cela vazia. Finalmente, foi usado um software específico do instrumento para correção devido a não-linearidade e eficiência da resposta do detector. Os dados foram então convertidos para a diferencial de espalhamento da seção transversal em unidades absolutas de cm^{-1} usando os procedimentos padrões do ILL [117].

3.1.3) Resultados e Discussão

A fim de avaliar a viscoelasticidade dos sistemas de bis-uréia, ensaios reológicos em regime dinâmico, apresentados na Figura 3.2, foram feitos para as soluções contendo 5 e 10 mmol L^{-1} de EHUT em octano na faixa de viscoelasticidade linear determinada por medidas de amplitude em uma etapa anterior.

Embora esses sistemas apresentem viscoelasticidade, os mesmos não se comportam perfeitamente como fluidos de Maxwell, diferentemente dos sistemas formados por micelas gigantes que apresentam um único tempo de relaxação [14]. Ou seja, se o tempo característico de quebra é muito mais rápido do que o tempo de reptação, a polidispersidade das cadeias não é importante e o modelo para polímeros supramoleculares reversíveis (modelo de Cates e Candau) prediz que a relaxação da tensão decai exponencialmente, apresentando um único tempo de relaxação em toda a escala de frequência estudada (comportamento segundo as equações de Maxwell). Se a quebra da cadeia é da mesma ordem ou mais lenta que o tempo de reptação, a polidispersidade torna a relaxação da tensão não-exponencial, e o modelo de Maxwell não se aplica a esses sistemas, ou seja,

as cadeias dos polímeros supramoleculares comportam-se como as cadeias de polímeros polidispersos ligados covalentemente, sendo o seu tempo de relaxação da tensão igual ao tempo de reptação. Este segundo caso é provavelmente o observado para o sistema EHUT.

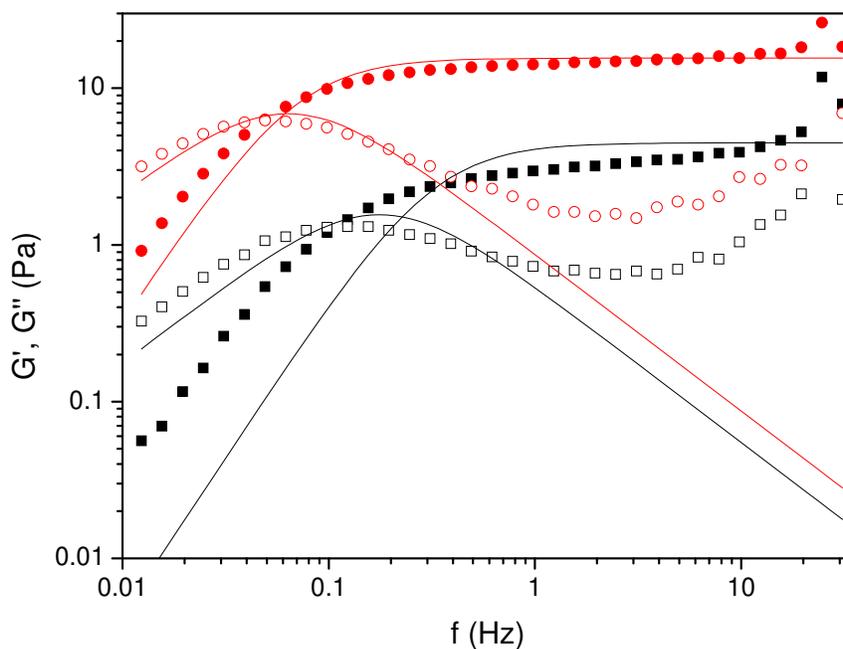


Figura 3.2: Ensaio dinâmico de soluções de EHUT em octano em duas diferentes concentrações: 5 mmol L⁻¹ (■); 10 mmol L⁻¹ (●). Os dados mostram o módulo de armazenamento G' (símbolos preenchidos) e o módulo de perda G'' (símbolos vazados) em função da frequência a 25°C. A linha é o ajuste obtido usando o modelo de Maxwell.

Os valores obtidos para t_R e G_0 de acordo com o modelo de Maxwell para as soluções de 5 e 10 mmol L⁻¹ de EHUT em octano foram: 3.14 s e 4.48 Pa, 14.52 s e 15.55 Pa, respectivamente. Observando a Figura 3.2 podemos dizer que a solução mais concentrada apresenta comportamento

reológico mais próximo aos fluidos de Maxwell em relação à solução de 5 mmol L⁻¹ de EHUT.

Uma forma quantitativa de avaliar o quanto um sistema viscoelástico se comporta como fluido de Maxwell é através de gráficos de Cole-Cole, ou seja, um gráfico do módulo de perda G'' em função do módulo de armazenamento G', o qual segue a seguinte equação [74]:

$$G''^2 + \left(G' - \frac{G_0}{2}\right)^2 = \left(\frac{G_0}{2}\right)^2 \quad (3.1)$$

Este método baseia-se no fato que para sistemas em que a tensão da relaxação é uma função exponencial, o gráfico apresenta um semicírculo, onde o diâmetro do semicírculo é comparado com os valores de G₀. Para decaimentos exponenciais da relaxação da tensão, a razão entre o intercepto e o diâmetro do semicírculo (*m*) é igual a 1, enquanto que para decaimentos não-exponencial esses valores são menores que 1. A Figura 3.3 mostra a representação Cole-Cole para as amostras de EHUT em octano.

Os valores de G₀ obtidos pelo modelo Cole-Cole para as amostras de 5 e 10 mmol L⁻¹ de EHUT foram 3.90 e 15.98 Pa, respectivamente. A razão *m*, ou seja, a inclinação da curva dos pontos experimentais em altos valores de G', é igual a 0.53 e 0.93 para a solução de 5 e 10 mmol L⁻¹, respectivamente. Esses valores sugerem que as estruturas no sistema mais concentrado apresentam um maior caráter de fluido de Maxwell quando comparada com a solução de menor concentração, ou seja, o tempo de quebra e recombinação dos polímeros é mais rápido do que o tempo de reptação das estruturas na solução de 10 mmol L⁻¹ quando comparadas com a solução de 5 mmol L⁻¹ de EHUT em octano.

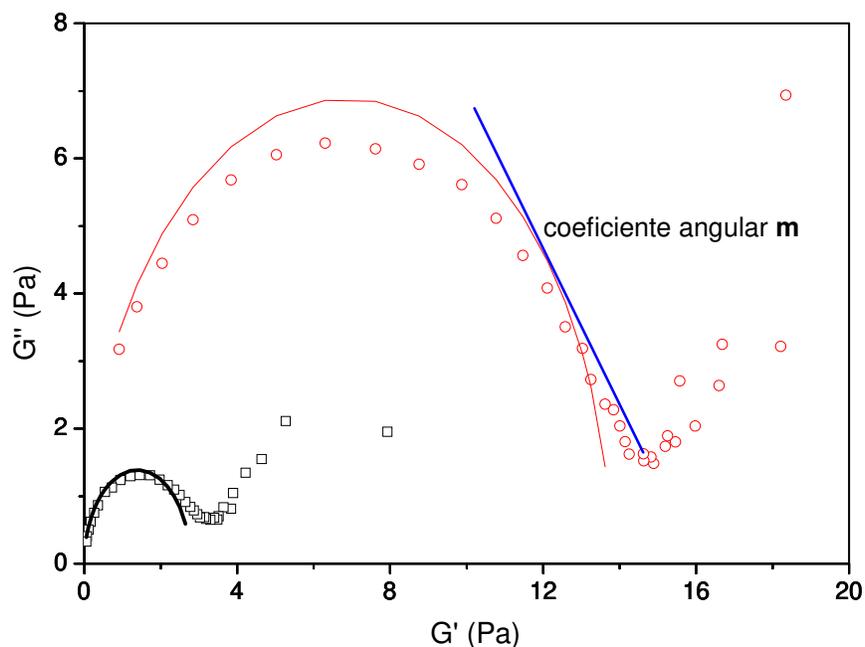


Figura 3.3: Representação Cole-Cole para soluções de EHUT em octano a 25°C em duas diferentes concentrações: 5 mmol L⁻¹ (□); 10 mmol L⁻¹ (○). A linha é o ajuste obtido usando o modelo Cole-Cole.

As curvas de G'' em função de G' mostram um significativo desvio do modelo Cole-Cole, principalmente a altas frequências (região de altos valores de G'), onde uma depressão seguida de um aumento nos valores de G'' é observada. Esse desvio geralmente está associado com processos rápidos de relaxação que são descritos pelos modos de Rouse ou devido a flutuações no comprimento do tubo (do termo em inglês “breathing”) [84].

Temos que o comprimento de correlação é obtido através do módulo G_0 de acordo com a Equação 3.4 abaixo:

$$\xi = \left(\frac{k_B T}{G_0} \right)^{1/3} \quad (3.2)$$

Dessa forma, ξ pode ser estimado diretamente de medidas reológicas. A Tabela 3.1 apresenta os valores dos parâmetros obtidos através dos modelos de Maxwell e Cole-Cole a partir dos dados obtidos para as soluções de EHUT nas duas concentrações.

Efeito dos solutos sobre a viscoelasticidade dos agregados de EHUT

Moléculas que são capazes de interagir com monômeros formadores de estruturas supramoleculares de forma a quebrar esses agregados ou que promovam uma baixa dependência dessas estruturas supramoleculares em relação à concentração dos monômeros são chamadas finalizadores de cadeias de polímeros supramoleculares, ou do termo em inglês “chain stoppers”. A eficiência dessas moléculas consiste em que as interações entre as mesmas e os monômeros do polímero supramolecular devem ser tão fortes quanto às interações estabelecidas entre os monômeros [116].

Dessa forma, avaliamos como os solutos capazes de estabelecer ligações de hidrogênio e interações do tipo π - π com os monômeros de EHUT (neste caso etanol, álcool benzílico e benzeno), podem funcionar como “chain stoppers” para os agregados de bis-uréia em octano a 25°C. Observe que as moléculas de etanol podem estabelecer ligações de hidrogênio com as moléculas de EHUT através do grupo hidroxila, o benzeno através das interações π - π do anel benzênico e o álcool benzílico pelos dois tipos de interação. As Figura 3.4 e 3.5 (Gráficos A e B) e a Tabela 3.1 mostram os resultados reológicos obtidos para as soluções de 5 e 10 mmol L⁻¹ de EHUT com adição dos solutos.

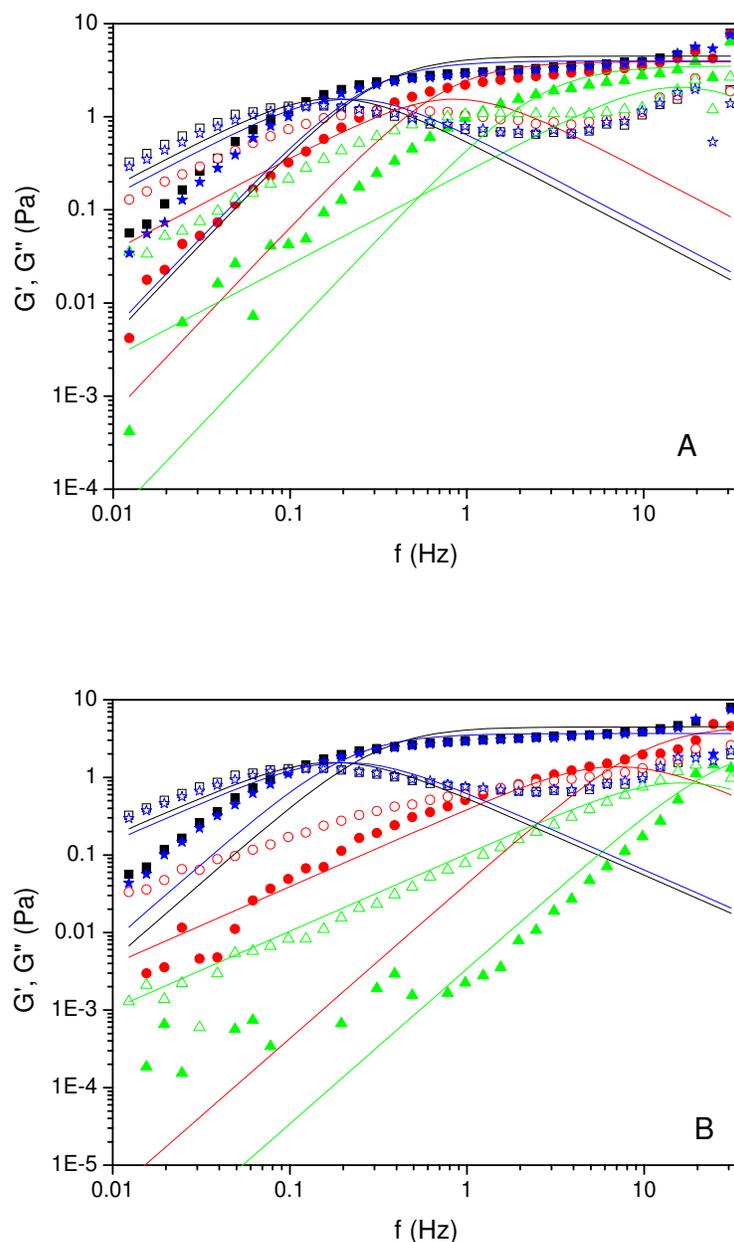


Figura 3.4: Ensaio dinâmico de soluções 5 mmol L^{-1} EHUT em octano (■) e com adição de 5 mmol L^{-1} (Gráfico A) e 20 mmol L^{-1} (Gráfico B) dos solutos: etanol (●); álcool benzílico (▲); benzeno (★). Os dados mostram o módulo de armazenamento G' (símbolos preenchidos) e o módulo de perda G'' (símbolos vazados) em função da frequência a 25°C . A linha é o ajuste obtido usando o modelo de Maxwell.

Tabela 3.1: Valores de G_0 e t_R de acordo com o modelo de Maxwell e valores de m e G_0 de acordo com o modelo de Cole-Cole. Os valores de ξ são dados de acordo com o modelo de Maxwell (a) e o modelo de Cole-Cole (b).

Sistemas	5 mmol L ⁻¹ de EHUT em octano/ 5 mmol L ⁻¹ de soluto				
	Modelo de Maxwell		Modelo Cole-Cole		$\xi^{(a/b)}$ (nm)
	t_R (s)	G_0 (Pa)	m	G_0 (Pa)	
Padrão	3.13	4.48	0.52	3.90	97/101
Etanol	1.29	3.90	0.29	2.60	102/116
Álcool benzílico	0.38	3.51	0.05	2.35	105/120
Benzeno	3.60	3.97	0.43	2.86	101/112
Sistemas	5 mmol L ⁻¹ de EHUT em octano/ 20 mmol L ⁻¹ de soluto				
	Modelo de Maxwell		Modelo Cole-Cole		$\xi^{(a/b)}$ (nm)
	t_R (s)	G_0 (Pa)	m	G_0 (Pa)	
Etanol	0.10	4.61	Não calc.	2.02	96/126
Álcool benzílico	0.03	2.79	Não calc.	1.62	113/136
Benzeno	4.59	3.67	0.49	2.66	103/115
Sistemas	10 mmol L ⁻¹ de EHUT em octano/ 5 mmol L ⁻¹ de soluto				
	Modelo de Maxwell		Modelo Cole-Cole		$\xi^{(a/b)}$ (nm)
	t_R (s)	G_0 (Pa)	m	G_0 (Pa)	
Padrão	14.52	15.55	0.93	15.98	64/63
Etanol	10.56	15.57	0.74	13.69	64/66
Álcool benzílico	2.27	14.05	0.59	12.84	66/68
Benzeno	15.87	16.05	0.87	15.00	63/64
Sistemas	10 mmol L ⁻¹ de EHUT em octano/ 20 mmol L ⁻¹ de soluto				
	Modelo de Maxwell		Modelo Cole-Cole		$\xi^{(a/b)}$ (nm)
	t_R (s)	G_0 (Pa)	m	G_0 (Pa)	
Etanol	1.00	12.67	0.28	10.48	68/73
Álcool benzílico	0.13	9.49	Não calc.	10.77	75/72
Benzeno	15.74	18.89	0.93	15.20	60/64

Não calc. – não foi possível calcular o parâmetro m .

Os resultados mostram que etanol e álcool benzílico diminuem a viscoelasticidade das soluções, sendo que o álcool benzílico é a substância que promove uma maior fluidez do sistema quando comparado com aqueles que contem etanol. Note que o modelo de Maxwell não pode ser usado para descrever esses sistemas, ou seja, a relaxação da tensão se dá de forma não-exponencial. Mesmo que os valores de $t_{\text{quebra}}/t_{\text{reptação}}$ para as cadeias de EHUT não modifiquem significativamente com a adição dos solutos (uma vez que os resultados sugerem que esta relação aumente), as moléculas de etanol e álcool benzílico quebram as longas cadeias de polímeros supramoleculares em diferentes comprimentos de contorno.

Tendo em vista que as moléculas de EHUT possuem um comportamento semelhante à de polímeros em solução, uma maior polidispersidade do polímero supramolecular significa que as cadeias com diferentes tamanhos irão reptar em diferentes tempos. A perda da viscoelasticidade é justificada pela diminuição do tamanho dos agregados de EHUT com a adição dos dois álcoois.

O aumento na concentração de etanol e álcool benzílico promove uma maior perda da viscoelasticidade dos sistemas de EHUT. Isso é bastante razoável uma vez que as ligações de hidrogênio são responsáveis pela estruturação das moléculas de EHUT em solvente orgânico, assim a adição de solutos que possuem grupos hidroxilas em sua composição química deve modificar as interações estabelecidas entre as moléculas EHUT-EHUT e entre EHUT-solvente seja pela mudança na conformação ou tamanho das macromoléculas, entretanto não somente o grupo hidroxila é o responsável por essas mudanças, uma vez que o número de hidroxilas na solução é o mesmo para ambos os solutos.

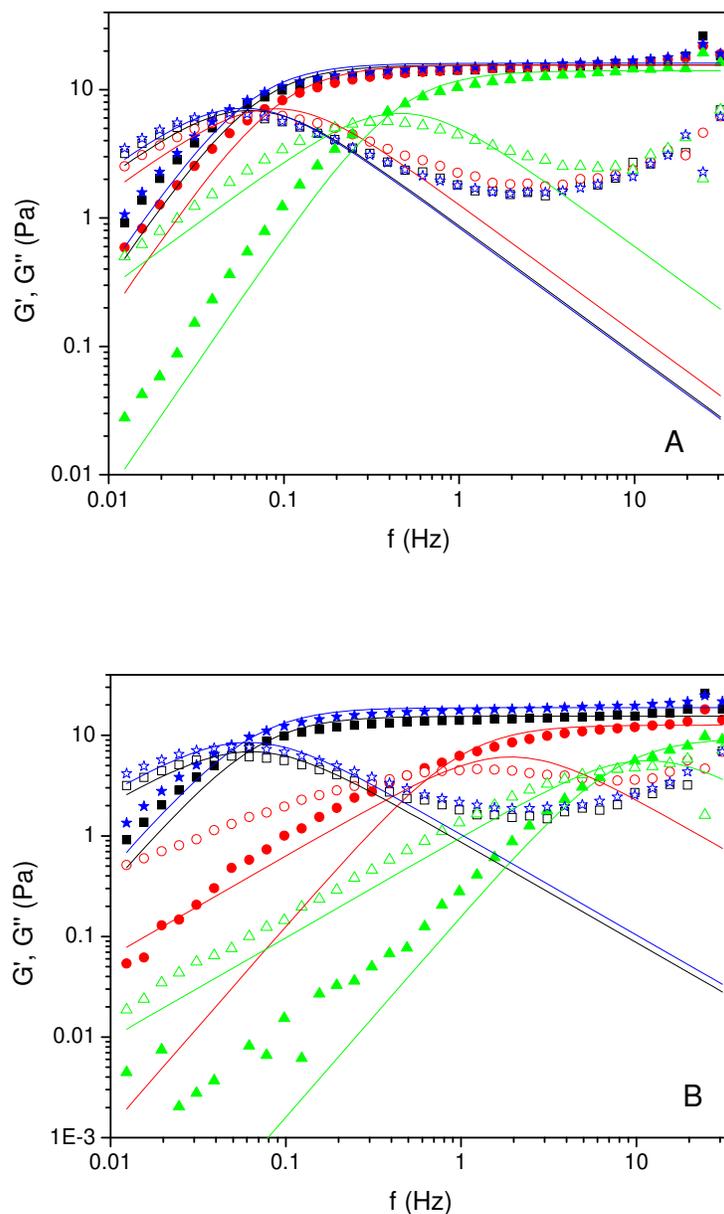


Figura 3.5: Ensaio dinâmico de soluções 10 mmol L^{-1} EHUT em octano (■) e com adição de 5 mmol L^{-1} (Gráfico A) e 20 mmol L^{-1} (Gráfico B) dos solutos: etanol (●); álcool benzílico (▲); benzeno (★). Os dados mostram o módulo de armazenamento G' (símbolos preenchidos) e o módulo de perda G'' (símbolos vazados) em função da frequência a 25°C . A linha é o ajuste obtido usando o modelo de Maxwell.

Provavelmente as interações entre os anéis aromáticos do álcool benzílico e do EHUT explicam o comportamento reológico deste sistema, sugerindo que interações do tipo *stacking* são importantes para a diminuição do comprimento de contorno do polímero supramolecular.

Note que o aumento na concentração de benzeno praticamente não afeta o comportamento reológico do sistema, tendo em vista que o mesmo interage preferencialmente com as moléculas do solvente apolar e dessa forma não modifica as interações estabelecidas entre as moléculas de EHUT.

Como já dito anteriormente, o aumento na concentração de EHUT de 5 mmol L⁻¹ para 10 mmol L⁻¹ melhora o ajuste dos parâmetros obtidos de acordo com o modelo de Maxwell. Da mesma forma que nos sistemas mais diluídos, a adição dos álcoois provoca uma perda da viscoelasticidade das soluções de 10 mmol L⁻¹ de EHUT (Figura 3.5). Entretanto, essa perda das propriedades viscoelásticas é menos acentuada nesses sistemas do que nas soluções de 5 mmol L⁻¹ de EHUT, como esperado.

Observe que os valores do comprimento de correlação, obtidos através das medidas reológicas usando-se os valores de G_0 segundo o modelo de Maxwell e o de Cole-Cole, é da ordem do comprimento de persistência para o EHUT em tolueno [113]. Como esperado, os valores de ξ (Tabela 3.1) são praticamente os mesmos para a solução de 10 mmol L⁻¹ de EHUT e as soluções de 10 mmol L⁻¹ de EHUT contendo 5 mmol L⁻¹ dos solutos, ou seja, nessa configuração tem-se uma menor densidade numérica dos grupos –OH e anéis aromáticos provenientes dos solutos, implicando que a interação entre as moléculas de EHUT são favorecidas.

Estudo estrutural usando medidas de SANS

Uma vez que os solutos álcool benzílico e etanol promovem significativa diminuição na viscoelasticidade dos sistemas, é importante avaliar se ocorrem mudanças estruturais nas cadeias dos polímeros supramoleculares. Dessa forma, medidas de espalhamento de nêutrons em baixos ângulos foram feitas para amostras de 5 e 10 mmol L⁻¹ de EHUT com adição de 20 mmol L⁻¹ dos solutos etanol, álcool benzílico e benzeno (Figura 3.6).

Os dados mostram que a intensidade de espalhamento é caracterizada por uma dependência de q⁻¹ cobrindo uma faixa de mais de uma década. Esses resultados são típicos de espalhamentos de longas estruturas cilíndricas rígidas. De fato, as ligações de hidrogênio diminuem a flexibilidade das cadeias de EHUT [112].

Para cilindros com L >> R, onde R é o raio da seção transversal, a intensidade de espalhamento deve ser assintótica com 1/q em intermediárias regiões de q (1/L < q < 1/R). Nesta região de q podemos usar a seguinte aproximação de I(q):

$$I(q) = \frac{c\pi(\Delta\rho)^2}{N_A\rho_s^2} x \frac{M_L}{q} \exp\left(-\frac{q^2 R_{G,ss}^2}{2}\right) \quad (3.3)$$

onde M_L é a massa por unidade de comprimento, $R_{G,ss}$ é o raio de giração da seção-transversal, c é a concentração de EHUT e $\Delta\rho$ é o contraste. O raio da seção transversal é dado por: $R = \sqrt{2}xR_{G,ss}$.

Observe que, como nos sistemas de micelas gigantes (seção 2.1), as curvas de espalhamento para os sistemas contendo os solutos praticamente se superpõem a da solução padrão.

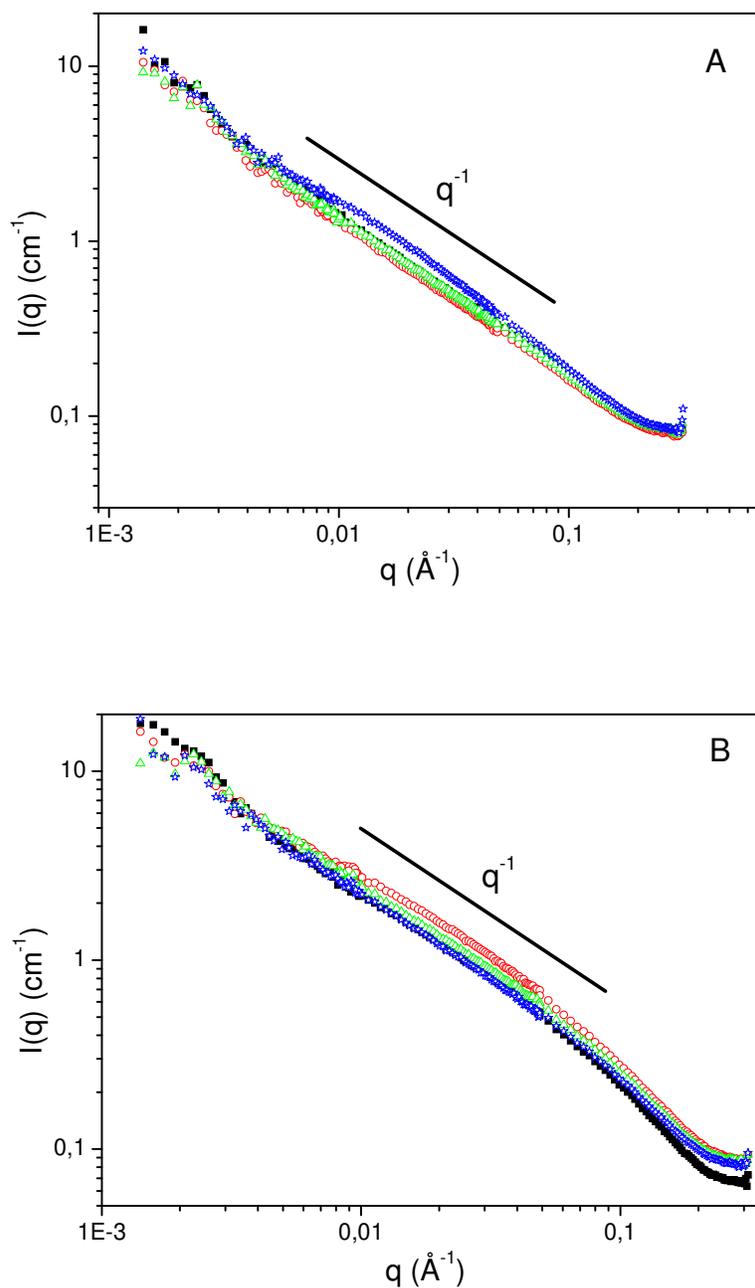


Figura 3.6: Padrão de espalhamento de nêutrons em baixos ângulos para soluções de EHUT em octano a 25°C. Gráfico A: 5 mmol L^{-1} EHUT (\blacksquare) e com 20 mmol L^{-1} de: (\circ) etanol, (Δ) álcool benzílico, (\star) benzeno. Gráfico B: 10 mmol L^{-1} EHUT (\blacksquare) e com 20 mmol L^{-1} de: (\circ) etanol, (Δ) álcool benzílico, (\star) benzeno.

A adição de solutos não altera significativamente a estruturação das cadeias de EHUT nessa faixa de comprimento coberta pelas medidas de SANS. O ajuste das curvas de espalhamento mostra que os valores de $R_{G,XS}$ para os sistemas de EHUT em octano ficaram em torno de 9.10-9.80 Å, logo os valores de R são em torno de 12.9-13.9 Å. Os valores de M_L ficaram entre 0.30-0.38 kg mol⁻¹ Å⁻¹. Esses resultados estão de acordo com aqueles obtidos para EHUT em tolueno [110].

Como nos sistemas de CTAB/NaSal no regime semi-diluído (seção 2.1), a adição dos solutos a soluções de EHUT em octano leva a uma grande perda nas propriedades viscoelásticas dos sistemas, neste caso os solutos etanol e álcool benzílico, entretanto essas mudanças não estão relacionadas com mudanças estruturais no comprimento coberto pelas medidas de SANS.

3.1.4) Conclusões

Devido ao número de ligações de hidrogênio por seção transversal entre os monômeros de EHUT, os mesmos se agregam em solventes apolares formando estruturas que se assemelham às cadeias poliméricas, diferentemente da maioria dos organogéis. Como a agregação é regida por uma constante de formação, os monômeros e as cadeias de EHUT estão em equilíbrio, dessa forma, a quebra e formação dos agregados de EHUT muito se assemelham as soluções de micelas gigantes. Entretanto, devido à alta energia envolvida nas ligações de hidrogênio, temos que o tempo de quebra dessas estruturas é muito alto, e dessa forma, verificamos que a relaxação da tensão é do tipo não-exponencial e os sistemas são polidispersos, uma vez que não se ajustam muito bem segundo o modelo de Maxwell. O gráfico

Cole-Cole permitiu-nos avaliar quantitativamente o quanto às amostras de EHUT se desviam das equações de Maxwell para fluidos viscoelásticos.

A adição de solutos contendo grupos hidroxilas a soluções de EHUT promove uma diminuição nas propriedades viscoelásticas dos sistemas, e esse comportamento é dependente da concentração dos reagentes na fase orgânica, entretanto, nenhuma modificação estrutural das cadeias do polímero supramolecular foi observada. Os resultados obtidos mostram que a adição de etanol e álcool benzílico são eficientes “chain stoppers”, entretanto, esses solutos não são capazes de diminuir a polidispersidade das soluções contendo EHUT em octano.

3.2) Estudo dos sistemas formados por EHUT em solvente apolar em regime diluído

3.2.1) Introdução

Polímeros sintéticos são os agentes redutores de atrito mais utilizados, entretanto, as cadeias poliméricas sofrem degradação mecânica durante o fluxo turbulento [50]. Assim, muitos estudos têm sido conduzidos na investigação de sistemas que se auto-agregam em solução, uma vez que os agregados podem recuperar suas estruturas durante o fluxo [52]. Em água os sistemas mais estudados são aqueles formados por micelas gigantes de CTAB/NaSal [56]. Em solventes orgânicos com baixa constante dielétrica, somente polímeros covalentes como, por exemplo, poli(isobutileno) e poli(estireno) têm sido descritos como agentes redutores de atrito [118].

Nesse projeto nós descobrimos um agente auto-associativo, capaz de promover redução de atrito hidrodinâmico em um solvente hidrocarbônico. As moléculas de EHUT possuem interações intermoleculares bastante complexas, uma vez que ligações de hidrogênio governam sua auto-organização em líquidos com baixa constante dielétrica. Uma vez que o comprimento e flexibilidade dessas macromoléculas devem ser fortemente afetados pelo aumento de energia térmica, estudos que envolvam redução de atrito hidrodinâmico em função da temperatura são ideais para verificar mudanças na estruturação das moléculas de EHUT. Assim, o fenômeno de RAH está diretamente relacionado com os diferentes agregados presentes nos sistemas. Uma das principais vantagens das medidas de RAH é a baixa concentração das macromoléculas. Assim, a estabilidade dos agregados pode

ser estudada em um regime de concentração no qual uma cadeia polimérica tem pouca influência sobre as outras.

3.2.2) *Materiais e Métodos*

Materiais: A amostra de EHUT foi fornecida pelo Prof. Dr. Laurent Bouteiller – UPMC Universidade de Paris e os detalhes da síntese foram descritos previamente [110]. Os reagentes etanol, álcool benzílico, benzeno e tolueno foram adquiridos da Merck e o solvente octano foi comprado da Fluka. Todos os materiais foram usados como recebidos.

Métodos

Preparação das amostras: Solução estoque de 5 mmol L^{-1} de EHUT no solvente de interesse foi mantida sob agitação em banho termostaticado a 50°C por um período de 24h. Após este período, os sistemas estudados foram formados pela diluição da solução estoque, com concentrações variando entre 0.1 a 1 mmol L^{-1} e deixados a 25°C em banho termostaticado por 24h. As soluções contendo os solutos etanol, álcool benzílico e benzeno foram preparadas de forma que a concentração final dos mesmos fosse de 20 mmol L^{-1} a uma solução de 0.4 mmol L^{-1} de EHUT em octano.

Experimentos reológicos: Todos os experimentos reológicos foram conduzidos no reômetro da Haake RheoStress 1 equipado com cilindros concêntricos do tipo “double gap”. O diâmetro interno e externo do copo foram 17.75 e 21.70 mm , respectivamente, e o diâmetro interno e externo do

rotor foram 18.35 e 20.99 mm, respectivamente. A temperatura foi controlada por um banho externo com precisão de 0.1°C. As curvas de fluxo foram obtidas entre 0 a 1198 rpm a 25°C, e os experimentos envolvendo variação de temperatura entre 25 a 75°C foram feitos em duas velocidades angulares fixas: 900 e 1198 rpm.

Experimentos calorimétricos: Os termogramas foram feitos pelo Prof. Dr. Laurent Bouteiller usando um instrumento N-DSC III, como descrito anteriormente [113]. A cela de referência foi preenchida com o solvente puro e a cela contendo a amostra foi preenchida com a solução de bis-uréia (0.3 mL). As celas capilares não foram tampadas e os experimentos foram conduzidos a pressão constante de 6×10^5 Pa. A linha base (solvente em ambas as celas referência e amostra) foi sistematicamente medida em condições idênticas e subtraída das medidas dos sistemas. A temperatura de transição encontrada foi a média das medidas de aquecimento e resfriamento a razão de 1°C/min.

3.2.3) *Resultados e Discussão*

Bouteiller e colaboradores mostraram que o monômero de bis-uréia (EHUT) auto agrega-se em solventes apolares em duas diferentes estruturas supramoleculares: a forma tubo (T) e a forma filamento (F) [113]. Em baixas temperaturas, as moléculas de EHUT agregam-se na forma T e em altas temperaturas, a forma T pode ser convertida na forma F. O grau de polimerização e assim, o comprimento das formas T e F em tolueno foram estimados usando o modelo de simples associação em que os parâmetros

foram empiricamente determinados usando calorimetria de titulação isotérmica (ITC) [113]. De acordo com este modelo e os dados obtidos por Bouteiller, foi verificado que a forma T é o principal agregado de EHUT a 0.1 mmol L^{-1} em tolueno a 20°C , sendo a média do comprimento curvilíneo do polímero supramolecular $\approx 400 \text{ nm}$ ($M_n \approx 10^6 \text{ g mol}^{-1}$). Acima da temperatura de (40°C), a forma F é o principal tipo de agregado presente com média do comprimento curvilíneo $\approx 6 \text{ nm}$ ($M_n \approx 6 \times 10^3 \text{ g mol}^{-1}$).

Embora o entendimento do fenômeno de redução de atrito do ponto de vista molecular é ainda muito limitado, é bem estabelecida a correlação entre a capacidade dos redutores de atrito de atenuar a turbulência com seus tamanhos moleculares. Por exemplo, o efeito é comumente observado para polímeros flexíveis com peso molecular maiores que 10^6 g mol^{-1} [119]. Dessa forma, a forma T tem um requisito fundamental para produzir os efeitos de RAH enquanto que a forma F não seria capaz de atenuar a turbulência. Para verificar a possibilidade de estudar a transição entre as duas estruturas de EHUT a partir do fenômeno de RAH, dois solventes foram considerados neste estudo, o octano e o tolueno. A escolha destes dois solventes se baseia no fato de que nos sistemas formados por tolueno os agregados de EHUT estão bem caracterizados. Já nos sistemas em octano, os estudos neste solvente são relevantes devido a potencial uso dessas moléculas como aditivos que promovem RAH em combustíveis hidrocarbônicos.

EHUT em octano

Primeiramente, as soluções de EHUT em octano foram estudadas por DSC a fim de determinar a concentração e o intervalo de temperatura onde a forma T é predominante sobre a forma F. Na região de concentração de interesse para RAH (regime diluído), a forma T é estável a temperaturas de até 70°C. A Figura 3.7 mostra as curvas de fluxo para sistemas formados de EHUT em octano em concentrações entre 0.1 a 0.5 mmol L⁻¹ (o que corresponde a 0.043 a 0.220 g L⁻¹) a 25°C.

Para um fluido Newtoniano (octano puro no caso), depois da região de fluxo laminar, caracterizada até $\Omega \approx 110$ rpm, um aumento adicional no torque é observado com o aumento da velocidade angular. Acima desse valor formam-se os vórtices de Taylor que consistem de dois vórtices dissipativos que giram em sentidos opostos sobrepostos ao fluxo de Couette. Aumentando a velocidade angular, os vórtices de Taylor tornam-se flutuantes e possivelmente o campo de fluxo torna-se caótico e turbulento se a velocidade é aumentada ainda mais. A maioria dos trabalhos envolvendo RAH é desenvolvida em tubos, em que o fluxo é menos complexo do que aqueles observados em cilindros concêntricos. Entretanto, a técnica usada neste trabalho tem duas vantagens interessantes: a alta exatidão do torque aplicado e o pequeno volume de amostra necessária (aproximadamente 10 mL).

Como observado para as soluções de EHUT em concentrações acima de 0.3 mmol L⁻¹, o padrão da curva de fluxo no regime turbulento muda dramaticamente e valores mais baixos de torque são verificados em comparação com a curva de octano puro (veja o gráfico em destaque da

Figura 3.7). As longas cadeias supramoleculares absorvem a energia dos vórtices e inibem o desenvolvimento da cascata de vórtices.

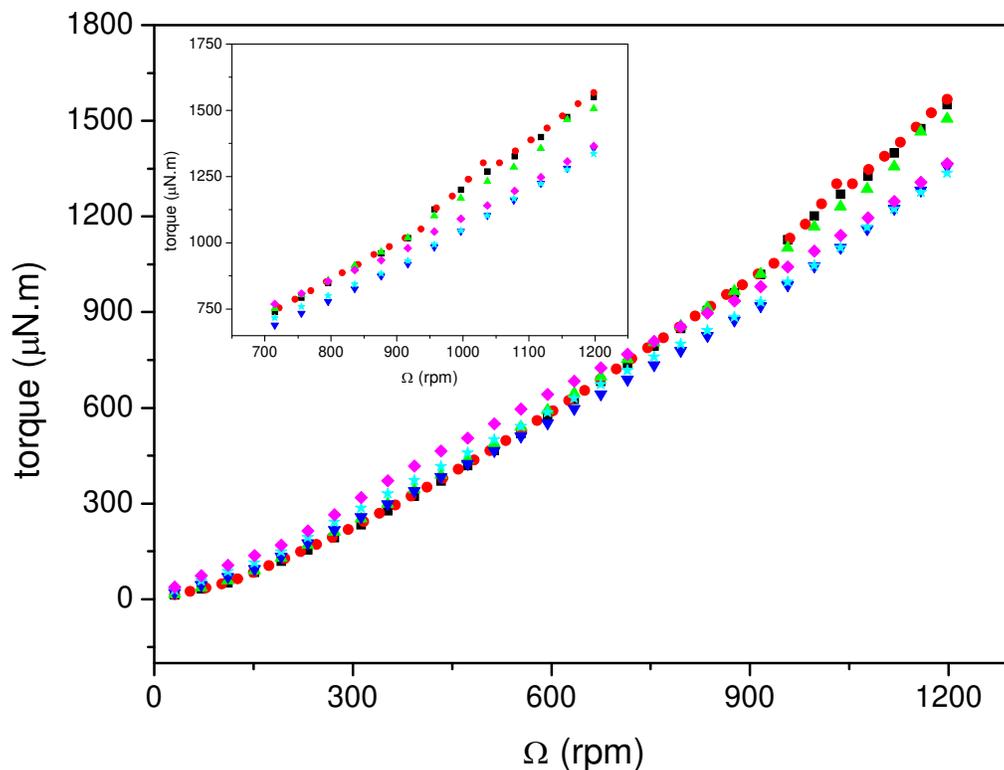


Figura 3.7: Curva de fluxo para os sistemas formados por EHUT em octano (A) e em tolueno (B). As concentrações de EHUT foram: (●) 0.1 mmol L⁻¹; (▲) 0.2 mmol L⁻¹; (▼) 0.3 mmol L⁻¹; (★) 0.4 mmol L⁻¹; (◆) 0.5 mmol L⁻¹. Todos os experimentos foram feitos a 25°C. Para efeitos de comparação temos a curva de fluxo para o solvente puro (■). No destaque está a região expandida que mostra o efeito do RAH com maior clareza.

O torque medido é uma combinação dos efeitos de redução de atrito e viscosidade dos sistemas. Assim, para as concentrações mais altas de EHUT a viscosidade de cisalhamento aumenta por causa da formação de mais

cadeias supramoleculares, com nenhum benefício adicional para os efeitos de redução de atrito. Na região laminar e para concentrações maiores que 0.3 mmol L^{-1} , característica pseudoplasticidade (“shear thinning”) é observada por causa do alinhamento da longa estrutura ao longo do fluxo.

Outro aspecto interessante a ser considerado é o ponto onde se inicia o efeito de RAH, o “onset point”, o qual é definido como o ponto de cruzamento para as curvas de fluxo do solvente e da solução contendo EHUT. Para as concentrações mais altas de EHUT o “onset point” muda para baixos valores de velocidade angular. Para RAH em sistemas poliméricos, essa mudança está correlacionada com o seu maior raio de giração. Como demonstrado por Bouteiller e colaboradores [113], o aumento na concentração de EHUT resulta em um aumento do comprimento curvilíneo da forma T, o qual pode ser responsável pela mudança no “onset point”. Entretanto, para uma comparação precisa, as soluções devem ser comparadas em um mesmo número de Reynolds, o que não pode ser feito diretamente nas curvas de fluxo porque as soluções têm diferentes viscosidades de cisalhamento, resultando em números de Reynolds diferentes numa velocidade angular específica. Adicionalmente, para cilindros concêntricos, os regimes de fluxos nos compartimentos são diferentes. Se o cilindro está em uma região de alta velocidade angular, então a turbulência e o fluxo laminar são observados nos compartimentos de fora e de dentro, respectivamente. Mesmo para um líquido Newtoniano puro, a determinação de número de Reynolds é muito complexa. Entretanto, para soluções de 0.2 e 0.3 mmol L^{-1} de EHUT, a diferença na viscosidade de cisalhamento para ambas as soluções não é muito alta e o “onset point” para ambos os casos é aproximadamente 920 e 510 rpm, respectivamente,

sugerindo a correlação entre o tamanho dos polímeros supramoleculares e o ponto de início da RAH.

A Figura 3.8 mostra as curvas de fluxo dependentes da temperatura para as soluções de EHUT em octano com concentrações variando entre 0.1 a 1 mmol L⁻¹.

Como esperado para o octano, um decaimento aproximadamente linear é observado para o torque aplicado em função da temperatura e o mesmo comportamento é observado para a solução mais diluída de EHUT (0.1 mmol L⁻¹). A curva do octano puro é uma referência para o entendimento dos efeitos produzidos nas curvas de fluxo das soluções pelo aumento de temperatura.

Neste experimento, a estabilidade térmica dos agregados pode ser analisada pelo fato que longas estruturas são capazes de promover RAH. Assim, variações no comprimento curvilíneo da estrutura devido à energia térmica podem resultar na perda da magnitude da RAH.

A dependência térmica do torque pode ser em princípio, descrito considerando-se a combinação da viscosidade de cisalhamento e o efeito da RAH. O resultado para a solução de 0.4 mmol L⁻¹ de EHUT será usado para interpretar as curvas observadas, uma vez que a RAH é claramente verificada (o torque é mais baixo do que aquele observado para o solvente puro).

A RAH pode ser considerada independente da temperatura somente se o comprimento de contorno da estrutura supramolecular não é afetado temperatura. Até certo valor de temperatura, as estruturas da forma T são preservadas e elas atenuam a turbulência do fluxo.

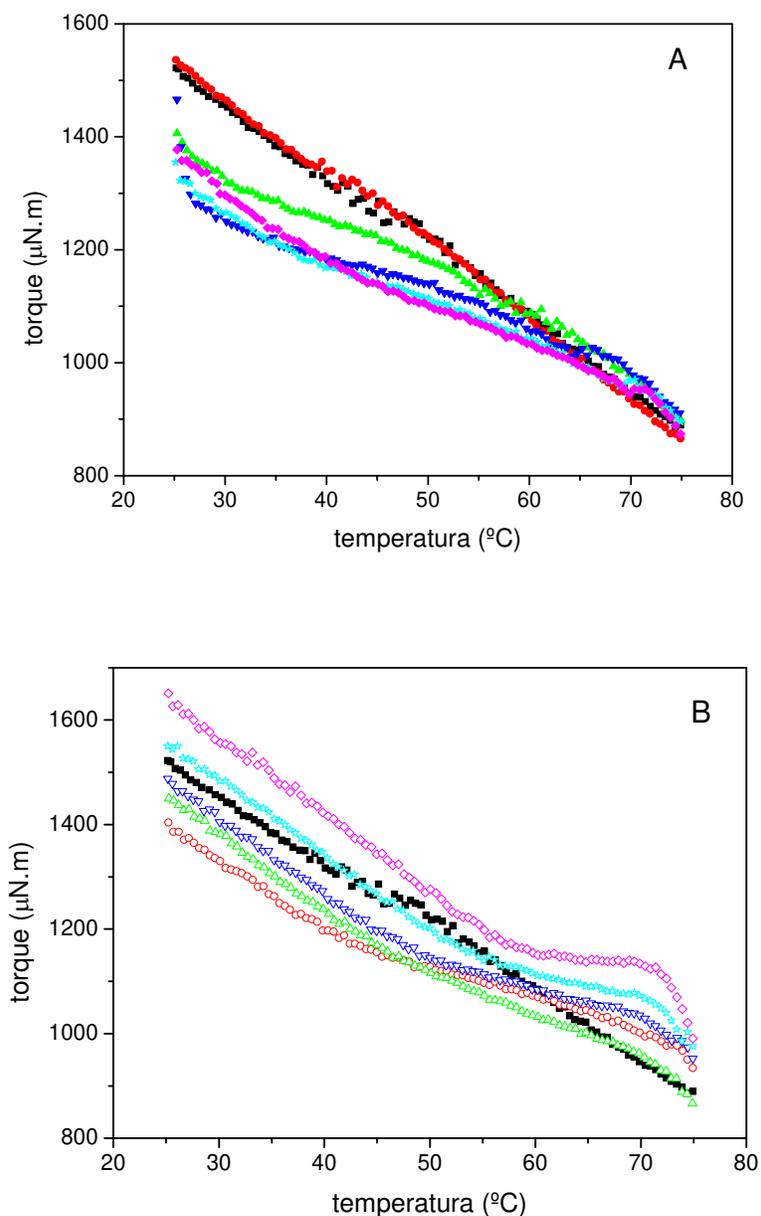


Figura 3.8: Torque em função da temperatura para sistemas formados por EHUT em octano a 1198 rpm. As concentrações de EHUT foram: Gráfico A: (●) 0.1 mmol L^{-1} ; (▲) 0.2 mmol L^{-1} ; (▼) 0.3 mmol L^{-1} ; (★) 0.4 mmol L^{-1} ; (◆) 0.5 mmol L^{-1} . Gráfico B: (○) 0.6 mmol L^{-1} ; (△) 0.7 mmol L^{-1} ; (▽) 0.8 mmol L^{-1} ; (☆) 0.9 mmol L^{-1} ; (◇) 1.0 mmol L^{-1} . Para comparação temos a curva de octano (■).

Para a solução de 0.4 mmol L^{-1} , esta tendência é observada até 37°C e acima deste ponto a eficiência da forma T em promover a RAH é reduzida, o que é caracterizado por uma inflexão na curva. Isto pode ser associado com a progressiva diminuição no comprimento curvilíneo do polímero supramolecular devido às quebras nas ligações de hidrogênio formadas entre as moléculas de EHUT com o aumento da temperatura. Considerando a estrutura molecular de ambas as formas, em princípio a forma F é mais flexível e desta maneira seria melhor do que a forma T, entretanto, conforme demonstrado por Bouteiller e colaboradores [113], o comprimento curvilíneo da forma F (cerca de 6 nm) não é longo o suficiente para promover os efeitos de redução de atrito hidrodinâmico. Este pré-requisito é amplamente atingido pela forma T, que apresenta comprimento curvilíneo da ordem de 400 nm.

Em outro experimento, a velocidade angular foi mantida a 900 rpm, ou seja, em um nível de turbulência mais baixo, e a temperatura foi aumentada mantendo-se o mesmo intervalo. Os resultados para as diferentes concentrações de EHUT estão mostrados na Figura 3.9.

Comparando os diagramas termais das curvas de fluxo a 900 e 1198 rpm, podemos observar que a magnitude da RAH, como esperado, é mais alta para os experimentos conduzidos na mais alta velocidade angular. Entretanto, a temperatura de perda da eficiência de RAH praticamente não depende da velocidade angular. Resultados semelhantes foram observados para os diagramas termais das curvas de fluxo para os sistemas de micelas gigantes de CTAB/NaSal [56].

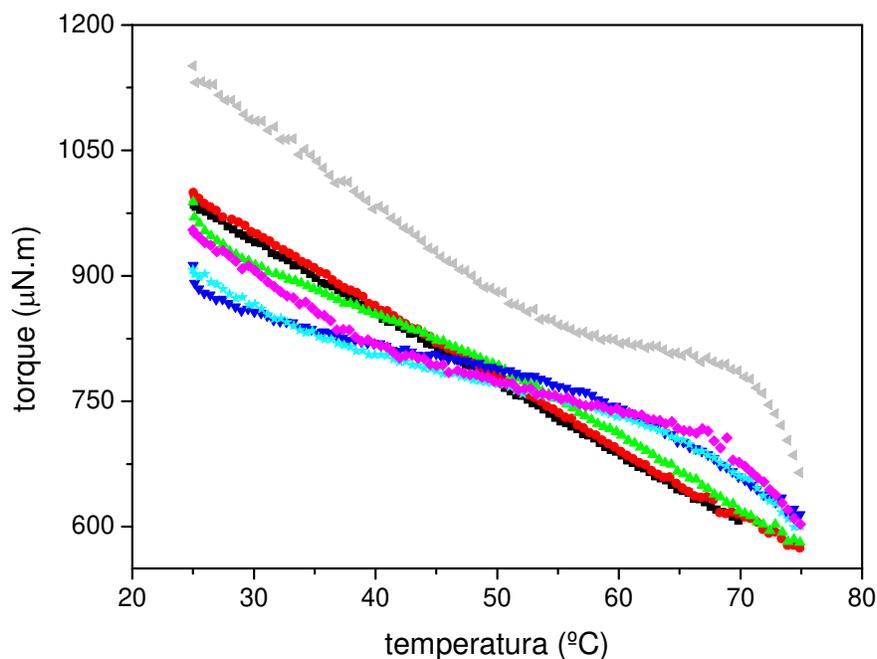


Figura 3.9: Torque em função da temperatura para sistemas formados por EHUT em octano a 900 rpm. As concentrações de EHUT foram: (●) 0.1 mmol L⁻¹; (▲) 0.2 mmol L⁻¹; (▼) 0.3 mmol L⁻¹; (★) 0.4 mmol L⁻¹; (◆) 0.5 mmol L⁻¹; (◄) 1.0 mmol L⁻¹. Para comparação temos a curva de octano (■).

A Figura 3.10 mostra o pseudodiagrama de fase para o EHUT em octano, onde a prevalência das formas T e F foram determinadas por DSC e os efeitos produzidos pela RAH foram considerados.

A mais baixa e mais alta temperatura para os experimentos de RAH foram determinadas considerando-se a inflexão para o torque aplicado. Abaixo dos pontos da primeira inflexão, o nível de RAH é máximo (círculos abertos). Acima destes pontos, há uma região intermediária caracterizada por uma perda progressiva na capacidade das estruturas em reduzir o atrito

hidrodinâmico com o aumento de temperatura. A região acima dos pontos de círculos fechados é definida pela intensa perda de RAH.

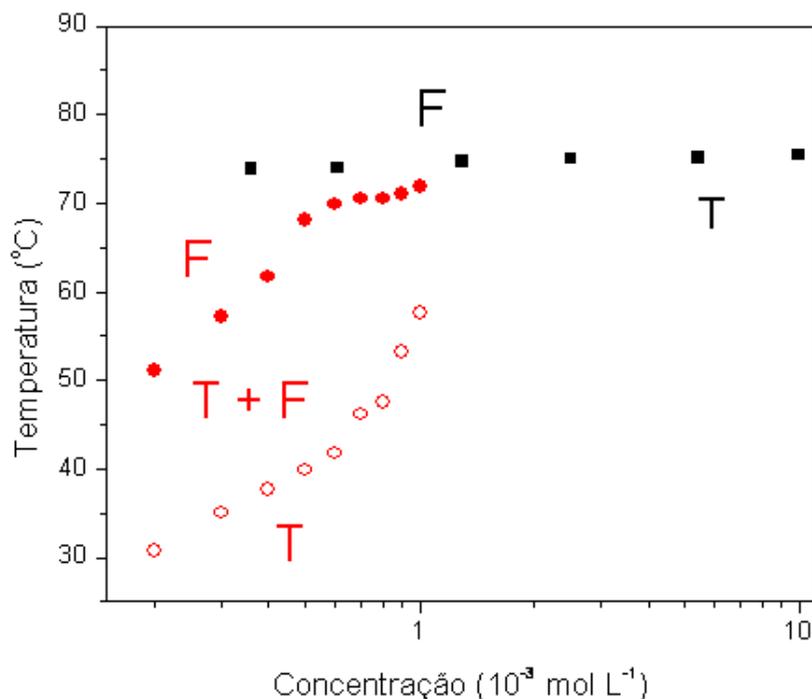


Figura 3.10: Pseudodiagrama de fase de EHUT em octano: medidas de DSC (□). De acordo com o fenômeno de redução de atrito hidrodinâmico a 1198 rpm: RAH é observável para pontos abaixo da curva (○) e nenhum efeito de RAH é observável para pontos acima da curva (●).

A correlação entre os efeitos na perda da capacidade de reduzir o atrito hidrodinâmico e o encurtamento da forma T com o aumento de temperatura é bastante razoável. Entretanto, nenhuma descrição quantitativa foi possível por causa da forte associação das moléculas de EHUT em octano, tornando difícil a medida de parâmetros que possam ser usados considerando-se o modelo de associação. Porém, tais dados existem para os sistemas de EHUT em tolueno, assim, os efeitos de RAH foram caracterizados também em tolueno.

EHUT em tolueno

Como no caso do octano, o efeito de RAH é observado também para os sistemas formados por EHUT em tolueno, como mostrado na Figura 3.11.

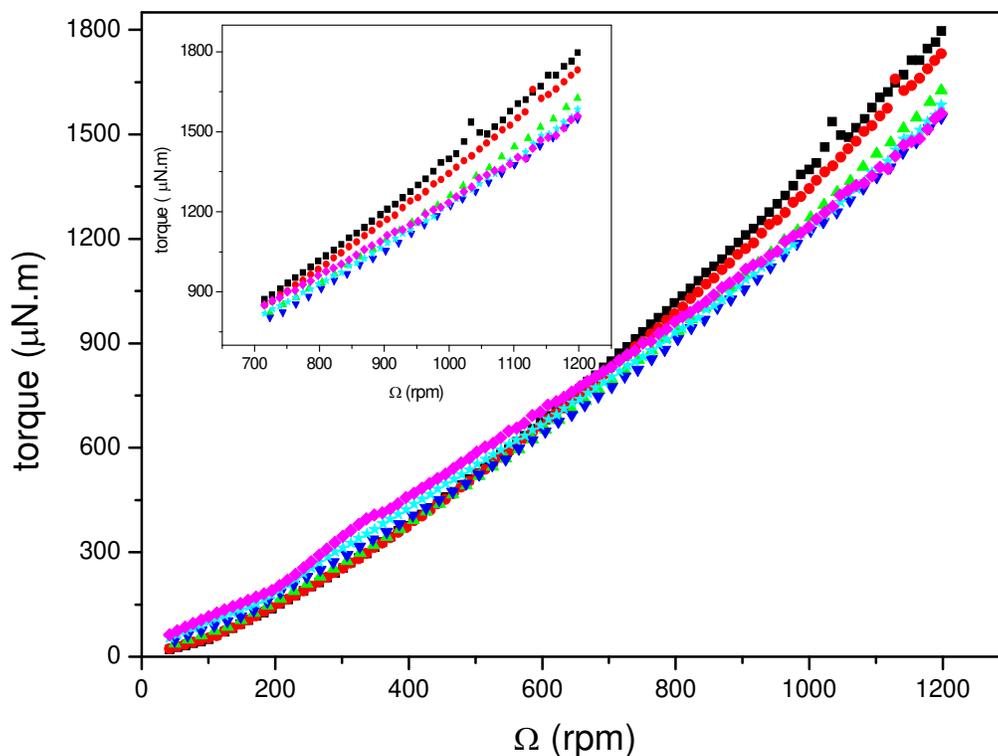


Figura 3.11: Curva de fluxo para os sistemas formados por EHUT em tolueno (A) e em tolueno (B). As concentrações de EHUT foram: (●) 0.1 mmol L⁻¹; (▲) 0.2 mmol L⁻¹; (▼) 0.3 mmol L⁻¹; (★) 0.4 mmol L⁻¹; (◆) 0.5 mmol L⁻¹. Todos os experimentos foram feitos a 25°C. Para efeitos de comparação temos a curva de fluxo para o solvente puro (■). No destaque está a região expandida que mostra o efeito RAH com maior clareza.

Aparentemente, o efeito é mais intenso em tolueno do que em octano, uma vez que o efeito de redução de atrito é observado na solução contendo 0.1 mmol L^{-1} de EHUT.

A constante dielétrica do tolueno é mais alta do que aquela para o octano, dessa forma, as ligações de hidrogênio são esperadas serem mais fracas no tolueno e assim a forma T em tolueno deve apresentar menor comprimento curvilíneo do que em octano. Conseqüentemente, a melhora no efeito de RAH em tolueno não pode ser atribuída a efeitos de comprimento, mas deve estar relacionada com a diferença na solvatação das moléculas de EHUT. Se o tolueno é um melhor solvente para a forma T (no sentido da teoria de Flory para soluções poliméricas), então a conformação da forma T em tolueno é esperada ser mais expandida do que em octano.

As curvas de fluxo, obtidas pela variação da temperatura, mostra um comportamento diferenciado para os sistemas formados por tolueno em relação àqueles formados por octano (Figura 3.12). Um decaimento linear razoável é observado para o torque aplicado com o aumento de temperatura para a curva de fluxo do tolueno.

Em baixas temperaturas observa-se o fenômeno de redução de atrito para as soluções contendo EHUT até aproximadamente 35°C , dependendo da concentração do organogel. Acima de 35°C verifica-se uma diminuição progressiva na RAH, e após 40°C , aproximadamente, as estruturas de EHUT não são capazes de reduzir a turbulência nos sistemas. Isso sugere que a energia envolvida no processo de transição tubo-filamento é menos negativa nos sistemas tendo como solvente o tolueno em relação aos sistemas em octano. Dessa forma se observa uma mudança abrupta no comportamento da curva de fluxo das soluções em tolueno, enquanto que em octano a curva de fluxo tem uma inclinação suave com o aumento de temperatura.

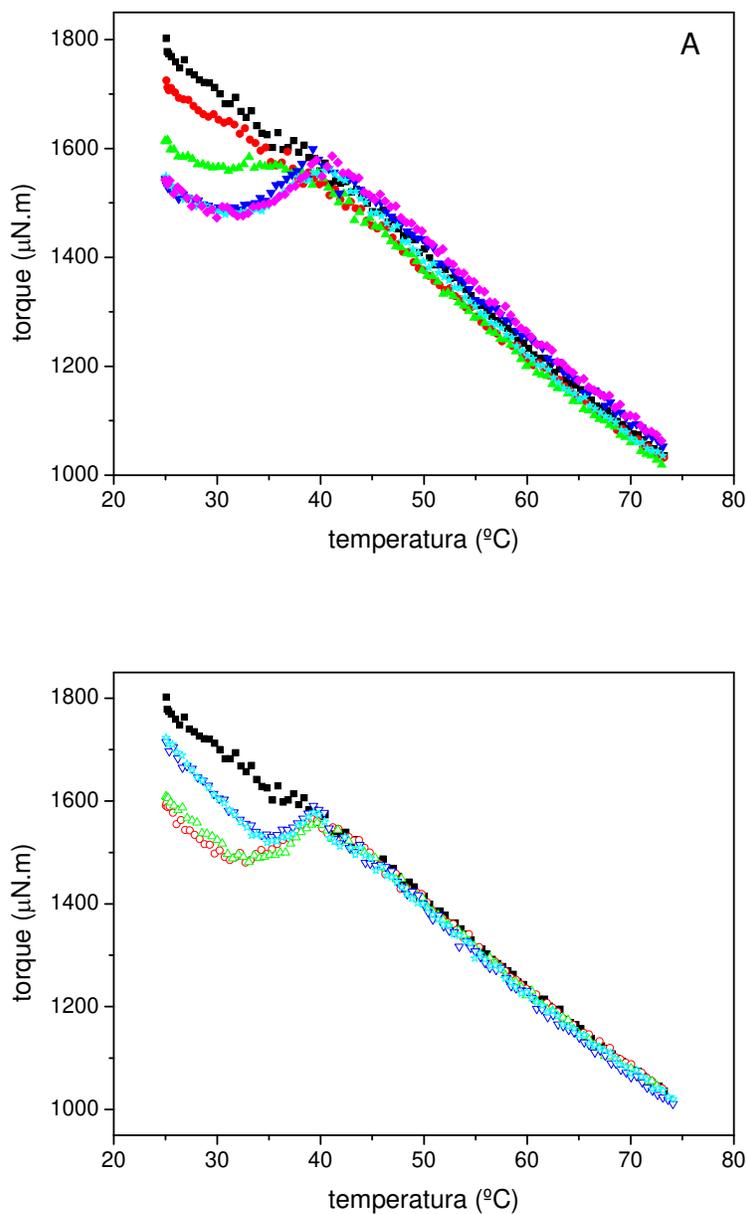


Figura 3.12: Torque em função da temperatura para sistemas formados por EHUT em tolueno a 1198 rpm. As concentrações de EHUT foram: Gráfico A: (●) 0.1 mmol L^{-1} ; (▲) 0.2 mmol L^{-1} ; (▼) 0.3 mmol L^{-1} ; (★) 0.4 mmol L^{-1} ; (◆) 0.5 mmol L^{-1} . Gráfico B: (○) 0.6 mmol L^{-1} ; (△) 0.7 mmol L^{-1} ; (▽) 0.9 mmol L^{-1} ; (☆) 1.0 mmol L^{-1} . Para comparação temos a curva de tolueno (■).

Por medidas de ITC e DSC Bouteiller e Bellot obtiveram uma temperatura de transição em 42°C em tolueno, e concluíram que abaixo dessa temperatura a forma tubo é predominante enquanto que acima dessa temperatura a população dos agregados de EHUT são essencialmente filamentos. Eles também observaram que esse valor de temperatura varia um pouco com o aumento da concentração da bis-uréia [113]. Os resultados de redução de atrito hidrodinâmico foram relacionados com os de Bouteiller na forma de pseudodiagrama como mostrado na Figura 3.13.

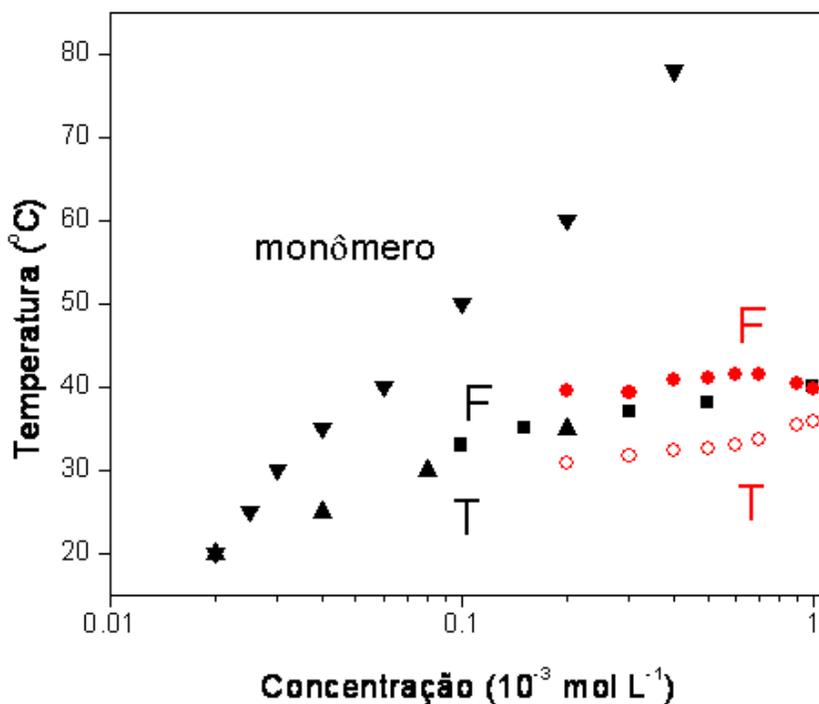


Figura 3.13: Pseudodiagrama de fase de EHUT em octano: medidas de DSC (■) e de ITC (▼, ▲). De acordo com o fenômeno de redução de atrito hidrodinâmico a 1198 rpm: RAH é observável para pontos abaixo da curva (○) e nenhum efeito de RAH é observável para pontos acima da curva (●).

A mudança de tubo para filamento explica os nossos resultados de que com o aumento de temperatura os valores de torque dos sistemas apresentam taxa positiva em relação à temperatura (Figura 3.8 e Figura 3.12). Isto é, o fenômeno de redução de atrito fica menos pronunciado acima de certa temperatura, pois ocorre uma conversão de estruturas capazes de promover a redução de atrito em estruturas menores.

Dos resultados obtidos podemos inferir que a forma tubo (que é a forma responsável pela redução de atrito) é grande e tem certa flexibilidade enquanto que a forma filamento é pequena demais para promover a redução de atrito. Como dito anteriormente, o comprimento curvilíneo das formas T e F são muito diferentes.

Bouteiller e Bellot construíram um diagrama mostrando a predominância das formas e seus comprimentos curvilíneos em função da temperatura. Em adição aos resultados obtidos pelos pesquisadores acima citados, mostramos no mesmo diagrama quais são as faixas de temperatura em que se observa o fenômeno de redução de atrito hidrodinâmico, como mostrado na Figura 3.14.

O efeito de redução de atrito hidrodinâmico ocorre somente no intervalo de temperatura em que os agregados são maiores que 450 nm. A transição da forma T para a forma F implica numa dramática diminuição do tamanho dos agregados em torno de 10 nm.

Dessa forma, a abrupta diminuição no efeito de RAH em tolueno é devido à pequena diferença no intervalo de temperatura de coexistência das duas espécies. Em octano, esta transição ocorre em altas temperaturas e de forma gradual, conseqüentemente constata-se uma suave diminuição nos efeitos de RAH.

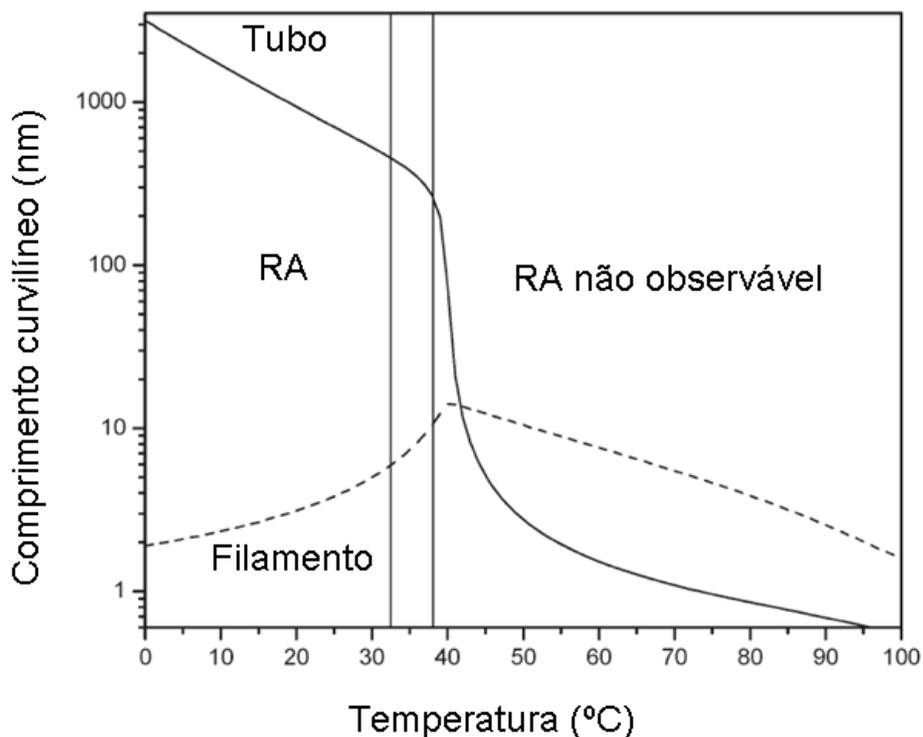


Figura 3.14: Comprimento curvilíneo (nanômetros) das formas T e F para uma solução de 0.5 mmol L^{-1} de EHUT em tolueno em diferentes temperaturas. Os valores são baseados no modelo de associação e os parâmetros obtidos de acordo com a referência 113.

É interessante comparar as transições térmicas para os sistemas auto-agregados em água (micelas gigantes) e nos solventes hidrocarbônicos. Observa-se que a transição é abrupta para as micelas gigantes e mais suave para os agregados de EHUT. É possível que no primeiro caso, ocorra uma mudança estrutural muito grande, isto é, a micela gigante praticamente “explode” em T_C formando estruturas muito menores. No caso dos polímeros de EHUT, é possível que ocorra perdas dos “monômeros” em etapas, de forma que o comprimento curvilíneo não mude abruptamente.

Efeito dos solutos sobre a estabilidade térmica das estruturas de EHUT

Através dos resultados obtidos verificamos que os solutos que alteram o comportamento reológico das soluções de micelas gigantes em regime semi-diluído não necessariamente alteram a estabilidade térmica dos agregados em regime diluído, seção 2.1 e 2.2. Sabemos que adição de álcool benzílico e etanol promovem uma diminuição da viscoelasticidade dos sistemas contendo EHUT em octano sem que ocorram modificações estruturais significativas na escala de comprimento coberta pelas medidas de SANS, seção 3.1. Assim, uma pergunta que surge é: a adição dos solutos etanol, álcool benzílico e benzeno é capaz de modificar as curvas de fluxo em função da temperatura em regime diluído dos sistemas de EHUT em octano, ou seja, a adição desses solutos provoca uma modificação dos agregados de EHUT e conseqüentemente uma mudança nos valores de porcentagem de redução de atrito? A Figura 3.15 mostra as curvas de fluxo obtidas para as soluções contendo 0.4 mmol L^{-1} de EHUT em octano e com adição de 20 mmol L^{-1} dos solutos.

Os dados mostram que a curva de fluxo da solução contendo benzeno praticamente se superpõe a curva da solução de EHUT, sugerindo que as moléculas de benzeno solubilizam-se no solvente, não interagindo com os agregados de bis-uréia.

O fenômeno de redução de atrito não é verificado para os sistemas com adição de álcool benzílico na faixa de temperatura estudada, sugerindo uma forte interação entre as moléculas de EHUT e esse soluto, de forma que o agregado da configuração tubo não é a estrutura mais estável nessas condições.

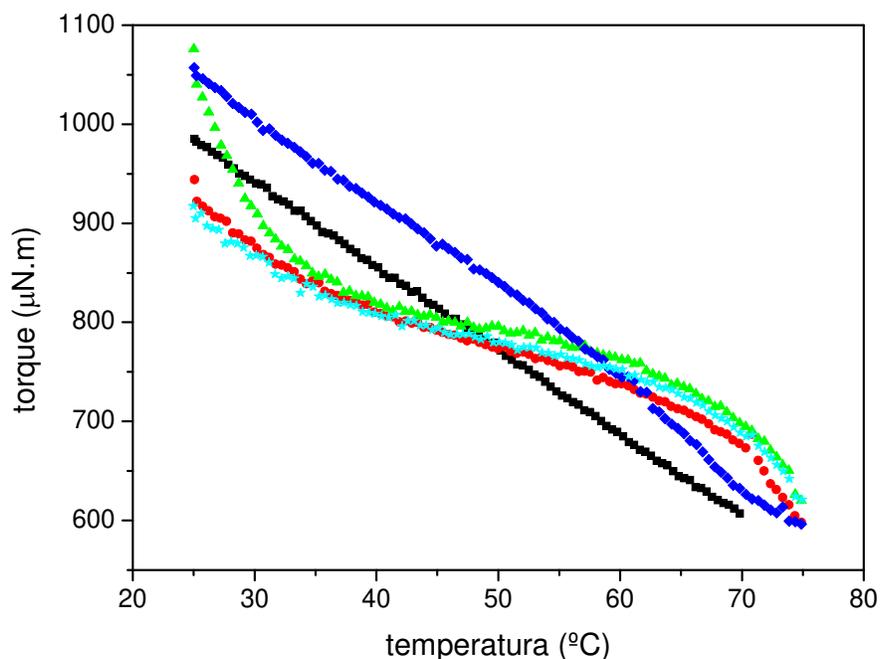


Figura 3.15: Torque em função da temperatura a 1198 rpm para sistemas contendo 0.4 mmol L^{-1} de EHUT (●) e com adição de 20 mmol L^{-1} de: etanol (▲); álcool benzílico (◆); benzeno (★). A curva de fluxo do octano puro foi incluída a título de comparação (■).

Acreditamos que adição de álcool benzílico promova uma quebra das estruturas de EHUT devido às ligações de hidrogênio e interações π - π que podem ser estabelecidas entre esses dois componentes. Mesmo que a interação entre duas moléculas de EHUT seja mais negativa do que a interação formada entre EHUT-álcool benzílico, a alta concentração do soluto, 50 vezes maior do que a concentração de EHUT em solução favorece a formação das mesmas e conseqüentemente uma perda na porcentagem da RAH é verificada.

Para os sistemas contendo etanol observa-se que em baixas temperaturas, 25 a 30°C aproximadamente, os valores de torque são maiores do que os valores de torque correspondente para o octano. Entre as temperaturas de 30 a 35°C, os valores de torque da solução contendo etanol são menores do que os valores de torque para o octano, ou seja, o fenômeno de redução de atrito é verificado nessa faixa de temperatura. Acima de 35°C, a solução contendo etanol praticamente se superpõe a solução de EHUT. Esse resultado sugere que em baixas temperaturas as moléculas de etanol desestruturam a forma T dos agregados de EHUT da mesma forma que é verificada para o sistema contendo álcool benzílico, e, portanto, o fenômeno de redução de atrito não é observado. Acreditamos que o aumento na temperatura leva a evaporação das moléculas de etanol em solução, e dessa forma, as moléculas de EHUT podem se auto-agregar nas formas mais estáveis numa determinada temperatura, no caso há uma mistura das estruturas T e F em solução, e dessa forma uma redução parcial da turbulência do meio pode ser verificada.

3.2.4) Conclusões

Níveis significativos de redução de atrito hidrodinâmico foram observados para sistemas formados por EHUT em octano e em tolueno. O efeito é verificado somente se agregados da forma tubo (T) está presente na solução. Isto porque o polímero supramolecular é suficientemente longo, com comprimento curvilíneo da ordem de centenas de nanômetros. Dessa forma a forma T interage com os vórtices formados (no regime turbulento), reduzindo o torque em relação ao solvente puro numa determinada

velocidade angular. A forma T pode ser convertida na forma F com o aumento de temperatura. Os valores de RAH variam com o aumento de temperatura de forma distinta para os dois solventes estudados, sendo que para as soluções formadas por octano observa-se uma variação gradual, enquanto que para os sistemas formados por tolueno uma variação mais abrupta é observada em torno de 40°C, ou seja, o intervalo de temperatura de transição da forma T para a forma F em tolueno é estreito quando comparado com aquele para os sistemas formados por octano. A adição de álcool benzílico e etanol aos sistemas de EHUT em octano em regime diluído, assim como no regime semi-diluído (seção 3.1), promovem uma desestruturação do agregado de EHUT da forma T, uma vez que em baixas temperaturas o fenômeno de redução de atrito não é observado.

CAPÍTULO 4

Conclusões

Medidas reológicas envolvendo o fenômeno de redução de atrito com variação de temperatura é uma técnica eficiente para avaliar a estabilidade térmica, flexibilidade e tamanho de estruturas supramoleculares em soluções aquosas e orgânicas. As respostas viscoelásticas nos dois domínios de concentração são bastante dependentes das interações entre os componentes do sistema e a alteração do balanço das mesmas provoca modificações reológicas.

Os solutos hidrofílicos, etanol, 2-propanol, PEO e PVA totalmente hidrolisado tiveram pouco efeito sobre a reologia das micelas gigantes de CTAB/NaSal em regime semi-diluído. Entretanto, a adição de solutos hidrofóbicos benzeno, álcool benzílico, PPO e PVA parcialmente hidrolisado levam a uma significativa diminuição no tempo de relaxação (t_R) e na viscosidade de repouso (η_0) das soluções, embora nenhuma mudança em G_0 foi verificada. O efeito é mais pronunciado com a adição de PPO e está diretamente relacionado com a massa molar do polímero. Medidas de Cryo-TEM e SANS mostram que uma drástica mudança na reologia dos sistemas não está relacionada com mudanças estruturais das micelas gigantes. O modelo “ghost-like crossing” explica o papel que o benzeno e álcool benzílico desempenham na redução de t_R para esses sistemas, pela competição com os íons Na^+ . Um mecanismo semelhante não está descartado para explicar os efeitos dos polímeros PPO e PVA parcialmente

hidrolisado nesses sistemas, entretanto outros mecanismos de relaxação devem estar envolvidos.

Para os sistemas formados por CTAB/NaSal em regime diluído, verificamos que uma diminuição na proporção de CTAB:NaSal ocasiona uma maior estabilidade térmica das micelas gigantes em regime diluído. A adição de moléculas de PVA e álcool benzílico alteram significativamente a estabilidade térmica das micelas gigantes diminuindo a temperatura onde ocorre a desestruturação da micela. Nós supomos que nos sistemas contendo álcool benzílico, o mesmo fique no lugar dos íons Sal^- na formação da micela gigante tornando-as menos estáveis termicamente devido ao balanço de interações estabelecidas, entretanto o mecanismo que promove a desestruturação das micelas gigantes quando PVA é adicionado ainda não está completamente elucidado.

A adição de etanol e álcool benzílico aos sistemas formados por EHUT em octano em regime semi-diluído provoca uma diminuição nas propriedades viscoelásticas dos sistemas e tal comportamento é dependente da concentração desses solutos. Isso se deve provavelmente a mudanças nas interações estabelecidas entre as cadeias do polímero supramolecular e os solutos, uma vez que as ligações de hidrogênio desempenham um papel fundamental na estruturação das moléculas de EHUT em solvente orgânico.

As estruturas formadas por EHUT em octano e em tolueno em regime diluído e em baixas temperaturas são capazes de produzir pronunciada redução de atrito hidrodinâmico, e, portanto, devem ser longas e flexíveis. Através de medidas de curva de fluxo com variação de temperatura em regime turbulento foi possível observar as temperaturas de transição da forma tubular para a forma filamento, sendo que esta última não é capaz reduzir o atrito da solução por ser pequena.

CAPÍTULO 5

Referências Bibliográficas

- [1] L. Jiang, K. Wang, M. Deng, Y. Wang, J. Huang, *Langmuir* 24 (2008) 4600.
- [2] W. Cai, G. T. Wang, Y. X. Xu, X. K. Jiang, Z. T. Li, *Journal of the American Chemical Society* 130 (2008) 6936.
- [3] D. J. Shaw, *Introduction to colloid and surface chemistry*, 4^a ed., Butterworth-Heinemann, Oxford, 1992.
- [4] R. A. Rahem, H. Hoffmann, *Rheologica Acta* 45 (2006) 781.
- [5] A. M. Ketner, R. Kumar, T. S. Davies, P. W. Elder, S. R. Raghavan, *Journal of the American Chemical Society* 129 (2007) 1553.
- [6] T. Blochowicz, C. Gögelein, T. Spehr, M. Müller, B. Stühn, *Physical Review E* 76 (2007) 041505.
- [7] J. Jansson, K. Schillén, M. Nilsson, O. Söderman, G. Fritz, A. Bergmann, O. Glatter, *Journal of Physical Chemistry B* 109 (2005) 7073.
- [8] V. Croce, T. Cosgrove, C. A. Dreiss, *Langmuir* 20 (2004) 9978.
- [9] V. Ganesan, H. Brenner, *Physical Review E* 59 (1999) 2126.
- [10] J. Yang, *Current Opinion in Colloid and Interface Science* 7 (2002) 276.
- [11] B. Isare, L. Petit, E. Bugnet, R. Vincent, L. Lapalu, P. Sautet, L. Bouteiller, *Langmuir* 25 (2009) 8400.
- [12] Y. Zhang, Y. Qi, J. L. Zakin, *Rheologica Acta* 45 (2005) 42.
- [13] A. W. Adamson, Al. P. Gast, *Physical Chemistry of Surfaces*, 6^a ed., John Wiley and Sons, Ltd, New York, 1997.
- [14] L. J. Magid, *Journal of Physical Chemistry B* 102 (1998) 4064.
- [15] K. Holmberg, B. Jönsson, B. Kronberg, B. Lindman, *Surfactants and polymers in aqueous solution*, 2^a ed., John Wiley and Sons, Ltd, West Sussex, 2002.
- [16] P. Schurtenberger, R. Scartazzini, L. J. Magid, M. E. Leser, P. L. Luisi, *Journal of Physical Chemistry* 94 (1990) 3695.
- [17] A. Ciferri, *Supramolecular Polymers*, Marcel Dekker, New York 2000.
- [18] A. Vintiloiu, J. C. Leroux, *Journal of Controlled Release* 125 (2008) 179.
- [19] P. F. C. Lim, X. Y. Liu, L. Kang, P. C. L. Ho, S. Y. Chan, *International Journal of Pharmaceutics* 358 (2008) 102.
- [20] W. Chen, Y. Yang, C. H. Lee, A. Q. Shen, *Langmuir* 24 (2008) 10432.
- [21] P. Duan, M. Liu, *Langmuir* 25 (2009) 8706.

- [22] D. W. Knight, I. R. Morgan, *Tetrahedron Letters* 50 (2009) 6610.
- [23] C. Bao, M. Jin, R. Lu, Z. Song, X. Yang, D. Song, T. Xu, G. Liu, Y. Zhao, *Tetrahedron* 63 (2007) 7443.
- [24] O. Simalou, X. Zhao, R. Lu, P. Xué, X. Yang, X. Zhang, *Langmuir* 25 (2009) 11255.
- [25] S. H. Seo, J. H. Park, J. Y. Chang, *Langmuir* 25 (2009) 8439.
- [26] J. W. Chung, B. K. An, S. Y. Park, *Chemistry of Materials* 20 (2008) 6750.
- [27] F. Oosawa, *Biophysical Chemistry* 47 (1993) 101.
- [28] H. A. Barnes, J. F. Hutton, K. Walters F.R.S., *An Introduction to Rheology*, 3^aed., Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam, 1993.
- [29] C. W. Macosko, *Rheology: Principles, Measurements and Applications*, Wiley-VCH, New York, 1994.
- [30] T. Pinault, C. Cannizzo, B. Andrioletti, G. Ducouret, F. Lequeux, L. Bouteiller, *Langmuir* 25 (2009) 8404.
- [31] S. C. Sharma, D. P. Acharya, K. Aramaki, *Langmuir* 23 (2007) 5324.
- [32] M. T. Shaw, W. J. MacKnight, *Introduction to Polymer Viscoelasticity*, 3^a ed., John Wiley & Sons, New Jersey, 2005.
- [33] W. Knoben, N. A. M. Besseling, L. Bouteiller, M. A. C. Stuart, *Physical Chemistry Chemical Physics* 7 (2005) 2390.
- [34] S. H. Tung, Y. E. Huang, S. R. Raghavan, *Journal of the American Chemical Society* 128 (2006) 5751.
- [35] M. E. Cates, S. J. Candau, *Journal of Physics Condensed Matter* 2 (1990) 6869.
- [36] P. G. De Gennes, *Introduction to polymer dynamics*, Cambridge University Press, Cambridge, 1990.
- [37] A. Khatory, F. Lequeux, F. Kern, S. J. Candau, *Langmuir* 9 (1993) 1456.
- [38] B. A. Toms, *Proceedings of the 1st Congress on Rheology*, North-Holland: Amsterdam, 1948.
- [39] F. E. Bailey, J. V. Koleske, *Poly(ethylene oxide)*, Academic Press Inc., New York, 1976.
- [40] M. A. da Silva, N. O. Rocha, C. H. Carvalho, E. Sabadini, *Energy and Fuels* 23 (2009) 4529.
- [41] V. C. Bizotto, M. I. Alkschbirs, E. Sabadini, *Química Nova*, artigo submetido.
- [42] N. S. Berman, *Annual Review of Fluid Mechanics* 10 (1978) 27.
- [43] J. W. Goodwin, R. W. Hughes, *Rheology for chemists-An introduction*, The Royal Society of Chemistry, London, 2000.
- [44] S. E. Morgan, C. L. McCormick, *Progress in Polymer Science* 15 (1990) 507.

- [45] R. C. Little, M. Wiegard, *Journal of Applied Polymer Science* 14 (1970) 409.
- [46] J. L. Lumley, *Annual Review of Fluid Mechanics* 1 (1969) 367.
- [47] G. Ryskin, *Physical Review Letters* 59 (1987) 2059.
- [48] H. C. Hershey, J. L. Zakin, *Chemical Engineering Science* 22 (1967) 1847.
- [49] B. H. Zimm, *Journal of Chemical Physics* 24 (1956) 269.
- [50] V. C. Bizotto, E. Sabadini, *Journal of Applied Polymer Science* 110 (2008) 1844.
- [51] Y. Qi, K. Littrell, P. Thiyagarajan, Y. Talmon, J. Schmidt, Z. Lin, J. L. Zakin, *Journal of Colloid and Interface Science* 337 (2009) 218.
- [52] Y. Zhang, Y. Qi, J. L. Zakin, *Rheologica Acta* 45 (2005) 42.
- [53] Z. Matras, T. Malcher, B. G. Malcher, *Thin Solid Films* 516 (2008) 8848.
- [54] H. Suzuki, T. Itotagawa, Y. S. Indartono, H. Usui, N. Wada, *Rheologica Acta* 46 (2006) 287.
- [55] W. Ge, E. Kesselman, Y. Talmon, D. J. Hart, J. L. Zakin, *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics* 154 (2008) 1.
- [56] R. K. Rodrigues, M. A. da Silva, E. Sabadini, *Langmuir* 24 (2008) 13875.
- [57] K. Gasljevic, E. F. Matthys, *European Journal of Mechanics B/Fluids* 28 (2009) 641.
- [58] E. Sabadini, K. R. Francisco, L. Bouteiller, *Langmuir* 26 (2010) 1482.
- [59] S. M. King, *Modern Techniques for Polymer Characterisation*, Chapter 7, John Wiley & Sons Ltd, New York, 1999.
- [60] R. J. Roe, *Methods of X-Ray and Neutron Scattering in Polymer Science*, Oxford University Press, New York, 2000.
- [61] O. Glatter, O. Kratky, *Small Angle X-ray Scattering*, Academic Press Inc. Ltd., London, 1982.
- [62] L. J. Magid, Z. Han, Z. Li, P.D. Butler, *Langmuir* 16 (2000) 149.
- [63] W. R. Chen, P. D. Butler, L. J. Magid, *Langmuir* 22 (2006) 6539.
- [64] A. Mohammed, Al F. Miller, A. Saiani, *Macromolecular Symposia* 251 (2007) 88.
- [65] Y. Ruff, E. Buhler, S. J. Candau, E. Kesselman, Y. Talmon, J. M. Lehn, *Journal of the American Chemical Society* 132 (2010) 2573.
- [66] J. Dong, A. V. McCormick, H. T. Davis, D. R. Whitcomb, *Langmuir* 26 (2010) 2263.
- [67] M. Kepczeynski, J. Bednar, D. Kuzmich, P. Wydro, M. Nowakowska, *Langmuir* 26 (2010) 1551.

- [68] N. Buzhynskyy, M. Golczak, J. L. K. Him, O. Lambert, B. Tessier, C. Gounou, R. Berat, A. Simon, T. Granier, J. M. Chervalier, S. Mazerès, J. B. Pikula, S. Pikula, A. R. Brisson, *Journal of Structural Biology* 168 (2009) 107.
- [69] V. Croce, T. Cosgrove, C. A. Dreiss, G. Maitland, T. Hughes, G. Karlsson, *Langmuir* 20 (2004) 7984.
- [70] V. Croce, T. Cosgrove, G. Maitland, T. Hughes, G. Karlsson, *Langmuir* 19 (2003) 8536.
- [71] C. Flood, C. A. Dreiss, V. Croce, T. Cosgrove, G. Karlsson, *Langmuir* 21 (2005) 7646.
- [72] F. Schacher, A. Walther, A. H. E. Müller, *Langmuir* 25 (2009) 10962.
- [73] Y. I. González, E. W. Kaler, *Current Opinion in Colloid and Interface Science* 10 (2005) 256.
- [74] D. P. Acharya, H. Kunieda, *Advances in Colloid and Interface Science* 123-126 (2006) 401.
- [75] P. A. Hassan, J. V. Yakhmi, *Langmuir* 16 (2000) 7187.
- [76] V. K. Aswal, *Journal of Physical Chemistry B* 107 (2003) 13323.
- [77] T. Shikata, H. Hirata, T. Kotaka, *Langmuir* 3 (1987) 1081.
- [78] H. Rehage, H. Hffmann, *Journal of Physical Chemistry* 92 (1988) 4712.
- [79] S. J. Candau, R. Oda, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 183-185 (2001) 5.
- [80] T. Shikata, H. Hirata, *Langmuir* 4 (1988) 354.
- [81] T. Shikata, M. Shiokawa, S. Imai, *Journal of Colloid and Interface Science* 259 (2003) 367.
- [82] M. Almgren, K. Edwards, G. Karlsson, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 174 (2000) 3.
- [83] R. K. Heenam, S. M. King, R. Osborn, H. B. Stanley, *Rutherford Appleton Laboratory Report* 1989, RAL-89-128.
- [84] C. A. Dreiss, *Soft Matter* 3 (2007) 956.
- [85] M. S. Turner, M. E. Cates, *Langmuir* 7 (1991) 1590.
- [86] L. M. Walker, *Current Opinion in Colloid and Interface Science* 6 (2001) 451.
- [87] B. Michels, F. Waton, *Journal of Physical Chemistry A* 107 (2003) 1133.
- [88] F. P. Ballistreri, C. G. Fortuna, G. Musumarra, D. Pavone, Scirè S., *ARKIVOC* xi. (2002) 54.
- [89] W. Zhang, G. Li, Q. Shen, J. Mu, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 170 (2000) 59.
- [90] W. Siritwatwechakul, T. LaFleur, R. K. Prud'homme, P. Sullivan, *Langmuir* 20 (2004) 8970.

- [91] S. Suksamranchit, A. Sirivat, A. M. Jamieson, *Journal of Colloid and Interface Science* 304 (2006) 497.
- [92] J. C. Brackman, J. B. F. N. Engberts, *Langmuir* 7 (1991) 2097.
- [93] J. C. Brackman, J. B. F. N. Engberts, *Journal of the American Chemical Society* 112 (1990) 872.
- [94] T. Imae, A. Abe, S. Ikeda, *Journal of Physical Chemistry* 92 (1988) 1548.
- [95] E. M. Piotrovskaya, A. A. Vanin, N. A. Smirnova, *Molecular Physics* 22-24 (2006) 3645.
- [96] G. Porte, R. Gomati, O. El Haitamy, J. Appell, J. Marignan, *Journal of Physical Chemistry* 90 (1986) 5746.
- [97] J. Appell, O. Porte, A. Knatory, F. Kern, S. J. Candau, *Journal de Physique II (France)* 2 (1992) 1045.
- [98] A. Khatory, F. Lequeux, F. Kern, S. J. Candau, *Langmuir* 9 (1993) 1456.
- [99] V. A. Andreev, A. I. Victorov, *Langmuir* 22 (2006) 8298.
- [100] C. Flood, C. A. Dreiss, V. Croce, T. Cosgrove, *Langmuir* 21 (2005) 7646.
- [101] S. Imai, T. Shikata, *Journal of Colloid and Interface Science* 244 (2001) 399.
- [102] S. Yamamoto, S. Hyodo, *Journal of Chemical Physics* 122 (2005) 204907-1.
- [103] N. K. Pokhriyal, J. V. Joshi, P. S. Goyal, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 218 (2003) 201.
- [104] C. Gamboa, H. Rios, L. Sepúlveda, *Journal of Physical Chemistry* 93 (1989) 5540.
- [105] R. Bott, T. Wolff, K. Zierold, *Langmuir* 18 (2002) 2004.
- [106] D. Gräbner, L. Zhai, Y. Talmon, J. Schmidt, N. Freiberger, O. Glatter, B. Herzog, H. Hoffman, *Journal of Physical Chemistry B* 112 (2008) 2901.
- [107] M. Yoneda, K. Endoh, H. Suga, H. Hirata, *Thermochemica Acta* 289 (1996) 1.
- [108] K. R. Francisco, M. A. da Silva, E. Sabadini, G. Karlsson, C. A. Dreiss, *Journal of Colloid and Interface Science* 345 (2010) 351.
- [109] G. Wang, G. Olofsson, *Journal of Physical Chemistry B* 102 (1998) 9276.
- [110] F. Lortie, S. Boileau, L. Bouteiller, C. Chassenieux, B. Demé, G. Ducouret, P. Terech, *Langmuir* 18 (2002) 7218.
- [111] G. Ducouret, C. Chassenieux, S. Martins, F. Lequeux, L. Bouteiller, *Journal of Colloid and Interface Science* 310 (2007) 624.

- [112] T. Shikata, T. Nishida, B. Isare, M. Linares, R. Lazzaroni, L. Bouteiller, *Journal of Physical Chemistry B* 112 (2008) 8459.
- [113] M. Bellot, L. Bouteiller, *Langmuir* 24 (2008) 14176.
- [114] S. Boileau, L. Bouteiller, F. Laupretre, F. Lortie, *New Journal of Chemistry* 24 (2000) 845.
- [115] W. Knob, N. A. M. Besseling, M. A. C. Stuart, *Journal of Chemical Physics* 126 (2007) 024907.
- [116] T. Pinault, C. Cannizzo, B. Andrioletti, G. Ducouret, F. Lequeux, L. Bouteiller, *Langmuir* 25 (2009) 8404.
- [117] R. E. Ghosh, S. U. Egelhaaf, A. R. Rennie, *A computing guide for small-angle scattering experiments*, Institut Max von Laue – ILL, 5^aed, Grenoble, França.
- [118] D. Mowla, A. Naderi, *Chemical Engineering Science* 61 (2006) 1549.
- [119] E. Sabadini, K. R. Francisco, requerimento de pedido de patente PI n° 0900355-0, 2009.

APÊNDICE

Aplicações Tecnológicas: Redução de Atrito Hidrodinâmico etanol/água - PEO como agente redutor de atrito

Em vários processos que envolvem o bombeamento de fluidos é interessante estudar o fenômeno de redução de atrito hidrodinâmico, pois, a adição de agentes redutores de atrito hidrodinâmico pode reduzir a energia no processo. A aplicação da redução de atrito em sistemas de bombeamento de petróleo é um dos exemplos mais significativos, como é o caso do transporte de óleo bruto no oleoduto do Alasca, por cerca de 1300 km [39]. Os sistemas aquosos são os mais estudados. Entretanto, existe um grande interesse na redução hidrodinâmica de atrito em meios orgânicos. Outro sistema de interesse são aqueles formados por etanol, uma vez que no Brasil o bombeamento de biocombustíveis por longos dutos se tornará uma realidade em breve [41]. Assim, verificamos a eficiência de PEO na redução de atrito hidrodinâmico em sistemas formados por etanol/água em diferentes proporções, e este trabalho nos proporcionou um requerimento de patente no Instituto Nacional de Propriedade Industrial INPI [119].

A magnitude da redução de atrito hidrodinâmico, pode ser determinada em qualquer nível de turbulência, dentro da faixa operacional do reômetro. A variação do torque permite determinar a porcentagem de RAH conforme Equação A.1.

$$(\%RA)_{\Omega} = \frac{T_s - T_p}{T_s} \times 100 \quad (\text{A.1})$$

Onde para certa velocidade angular (Ω) T_S e T_P são os torques aplicados ao solvente puro e à solução polimérica, respectivamente.

Uma vez que PEO não se solubiliza diretamente neste solvente, ele foi inicialmente preparado em água, e posteriormente introduzido em etanol. Foram preparadas soluções aquosas de PEO 9×10^5 , 2×10^6 , 4×10^6 , 5×10^6 e 8×10^6 g mol⁻¹ (Aldrich) e mantidas a temperatura ambiente por 24h para intumescimento e dispersão dos polímeros. As soluções foram homogeneizadas e, posteriormente, quantidades desejadas dessa solução foram adicionadas ao sistema de solvente água - etanol. A concentração final dos polímeros foi ajustada entre 0-60 ppm, e as amostras foram mantidas em banho termostatizado por 48 h a 25°C. Todos os experimentos foram feitos usando água deionizada do sistema de filtros da Millipore Milli-Q e etanol P.A. (Merck).

As medidas reológicas foram obtidas no reômetro rotacional (modelo RheoStress 1 da Haake), as curvas de fluxo das soluções foram feitas utilizando como acessório o sistema de cilindros concêntricos tipo “*double-gap*” (modelo DG 43 Ti), com velocidades angulares entre 0 e 1198 rpm e o volume de amostra usado foi de 11,5 mL a 25°C. As medidas de viscosidade e da densidade das soluções foram obtidas respectivamente em viscosímetro de Ostwald (50 e 75) e em picnômetro (10 mL) a 25°C.

Curvas típicas de torque em função da velocidade angular para os sistemas de solvente 1% água/99% etanol contendo diferentes concentrações de PEO 4×10^6 g mol⁻¹ estão ilustradas na Figura A.1.

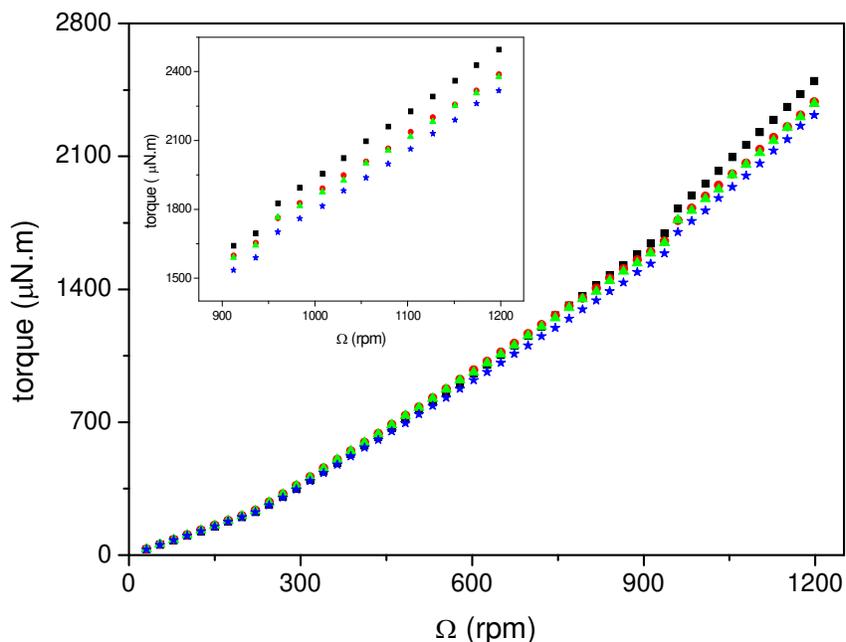


Figura A.1: Curva de fluxo para os sistemas formados por PEO 4×10^6 g mol⁻¹ em 1% água/99% etanol. As concentrações de PEO foram: (●) 12ppm; (▲) 20ppm; (★) 30ppm. Todos os experimentos foram feitos a 25°C. Para efeitos de comparação temos a curva de fluxo para o solvente (■). No destaque está a região expandida que mostra o efeito RAH com maior clareza.

Na região laminar ($\Omega < 250$ rpm) praticamente não se observa diferenças nos valores de torque para os fluidos estudados. As soluções poliméricas são tão diluídas que se comportam como fluido Newtoniano, ou seja, a viscosidade das soluções é independente da velocidade angular (o mesmo que dizer que é independente da taxa de cisalhamento). A partir de determinada velocidade angular (“onset point”), o torque das soluções poliméricas é sempre menor do que a do solvente, como resultado do efeito da redução de atrito [50]. A fim de avaliar o efeito do solvente sobre o fenômeno de redução de atrito, foram medidos o torque em função da

velocidade angular para sistemas contendo 15 ppm de PEO $4 \times 10^6 \text{ g mol}^{-1}$ em diferentes % água/etanol (Figura A.2).

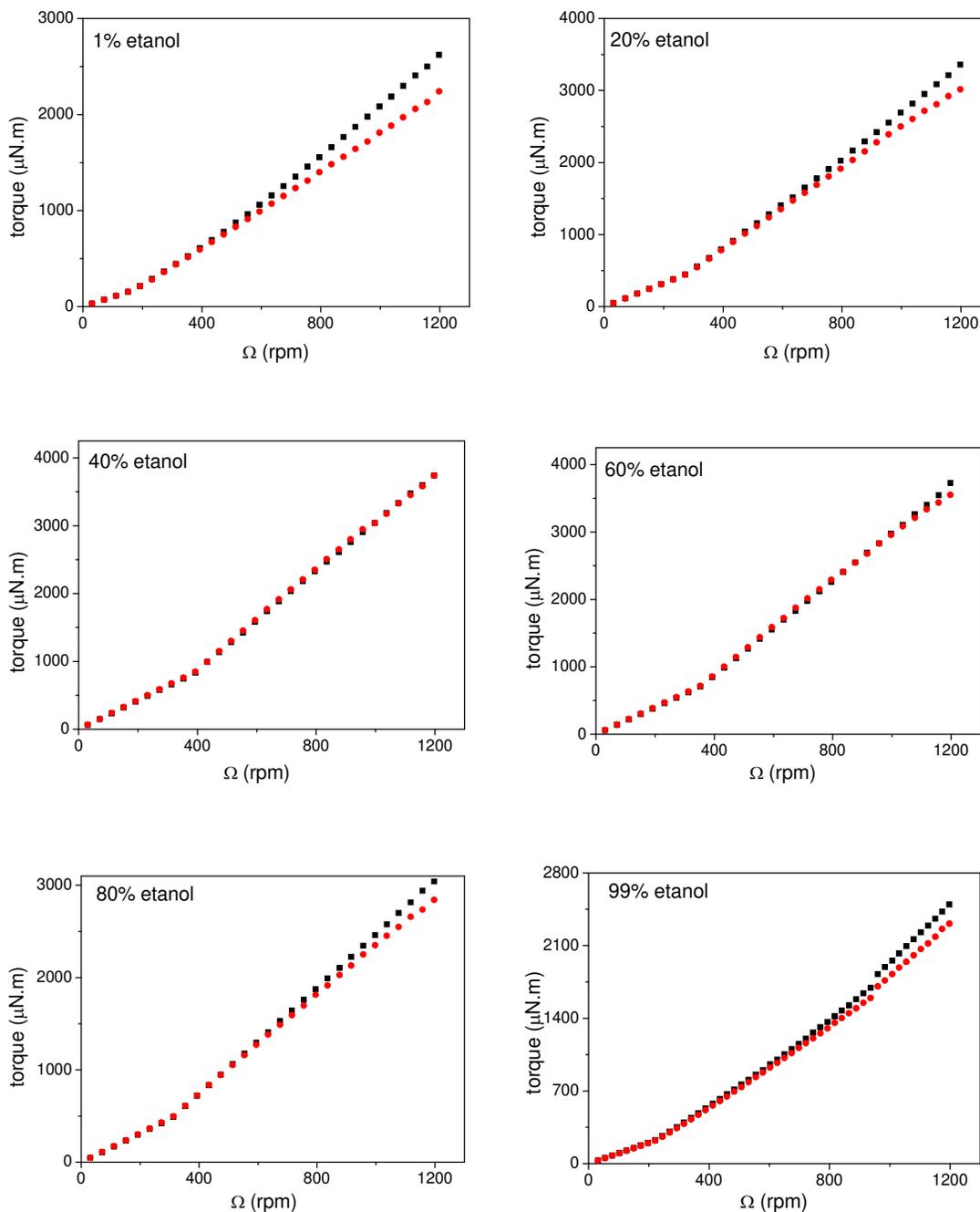


Figura A.2: Torque em função da velocidade angular para misturas de água/etanol (% m/m) em diferentes proporções (■) e para as soluções com 15 ppm PEO $4 \times 10^6 \text{ g mol}^{-1}$ (●) a 25°C .

Observamos pela Figura A.2 que os valores de “onset point” são dependentes das proporções de água/etanol, sendo que o acréscimo de etanol de 1% a 40% aumenta esse valor de 200 rpm até um máximo de 390 rpm aproximadamente, e que há uma diminuição nesse valor, de 390 rpm para 250 rpm, para os sistemas com conteúdos mais elevados de etanol. Comportamento semelhante ao do “onset point” é verificado para os valores de viscosidade na região Newtoniana aumentando-se o conteúdo de água dos sistemas, ou seja, a viscosidade apresenta um valor máximo de 0,0024 Pa s no sistema formado por 60% água/40% etanol, onde não é observado redução de atrito hidrodinâmico. Entretanto, não podemos dizer que o polímero reduz o atrito mais eficientemente numa dada proporção de água/etanol, levando-se em conta apenas os valores de % RAH. Isso porque o número de Reynolds para uma dada taxa de cisalhamento é diferente para cada composição binária, pelo fato de que a viscosidade cinemática da mistura varia com a proporção de água e etanol. Maiores números de Reynolds estão relacionados com maior turbulência. Assim, a densidade e a viscosidade do solvente são determinantes para se estabelecer o regime de escoamento do fluido.

Portanto, para identificar qual parâmetro, viscosidade ou densidade da solução, influencia de forma mais acentuada o fenômeno de redução de atrito, as duas propriedades foram medidas. A Figura A.3 mostra como o volume molar de excesso e a viscosidade das misturas binárias em função da quantidade de água correlaciona-se com a porcentagem de redução de atrito em função da proporção de água para os sistemas com adição de PEO.

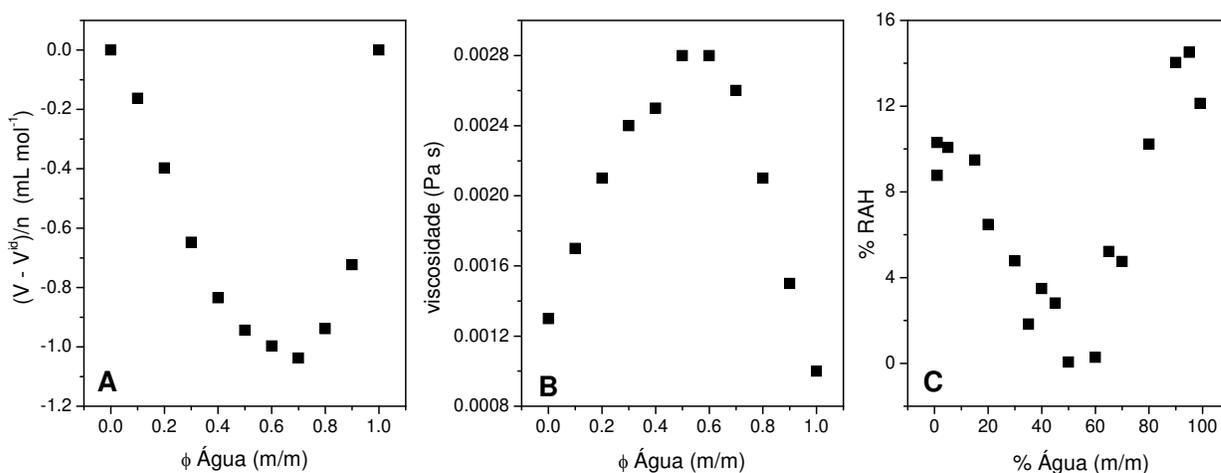


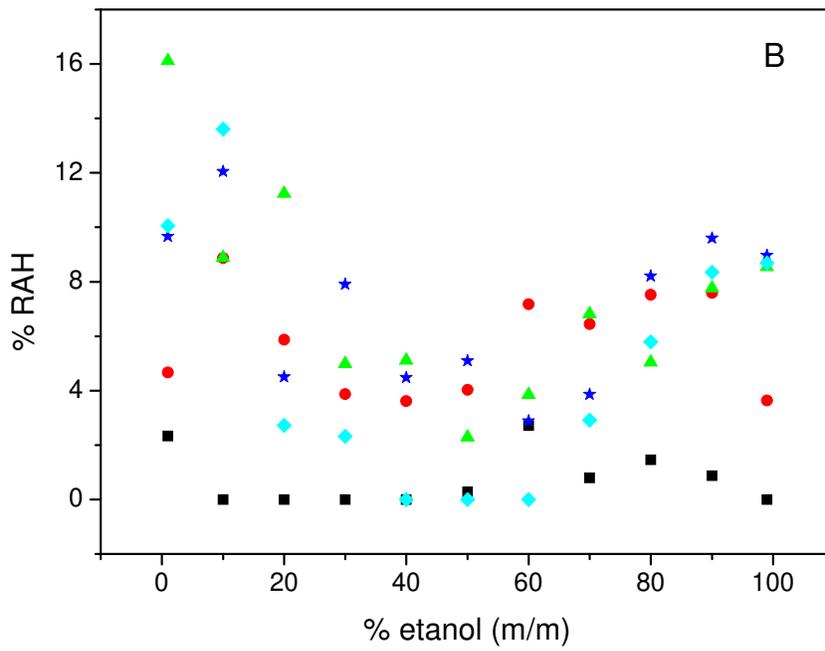
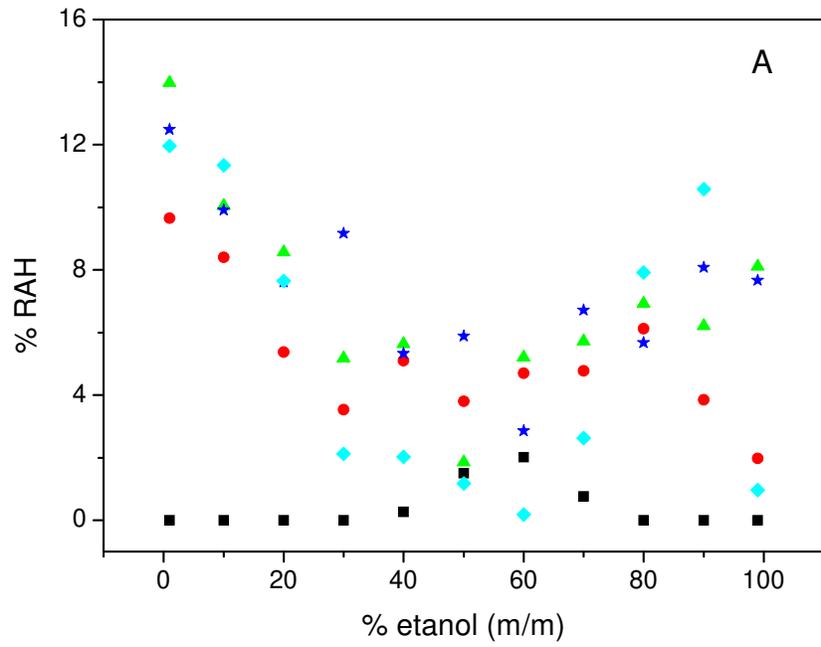
Figura A.3: Volume molar de excesso (Gráfico A) e viscosidade (Gráfico B) em função do conteúdo de água para sistemas formados por misturas binárias de água/etanol, e RAH (Gráfico C) para sistemas contendo 15 ppm PEO 4×10^6 g mol⁻¹ em função da porcentagem de água para sistemas com diferentes proporções de água/etanol. Todas as medidas foram feitas a 25°C.

Os dados acima mostram que o volume molar de excesso, Figura A.3 gráfico A, tem desvio negativo do comportamento ideal em qualquer proporção água/etanol e apresenta um mínimo em 70% de água/ 30% etanol. A intensa interação entre as moléculas dos dois constituintes leva a formação de “clusters”, que resultam em significativo aumento da viscosidade (cerca de 3 vezes em relação à viscosidade dos dois componentes puros), como mostrado na Figura A.3 gráfico B. A máxima viscosidade é observada na proporção de 60% água/ 40% etanol. Como a adição de PEO é da ordem de ppm, a presença do mesmo na solução não altera os valores de volume molar de excesso e viscosidade das amostras em relação ao padrão. A Figura A.3 gráfico C mostra que o valor de porcentagem de redução de atrito

hidrodinâmico das amostras que contem o polímero em função da proporção de água nos sistemas apresenta um mínimo no sistema de solventes 50% água/ 50% etanol.

O número de Reynolds, em tubos, é diretamente proporção à densidade e inversamente proporcional a viscosidade, ou seja, quanto maior for à viscosidade e menor a densidade da solução menor será o número de Reynolds. Os valores de porcentagem de redução de atrito nos mostram que o efeito da viscosidade supera o correspondente aumento da densidade para as misturas de água e etanol próximas de 50 %, pois a magnitude da redução de atrito é menor nestas proporções. Em outras palavras, o aumento na viscosidade dos sistemas faz com que o número de Reynolds em 1198 rpm seja menor nos sistemas formados por 50% água/ 50% etanol em relação às outras soluções, logo esse sistema está num nível de turbulência mais baixo, e, portanto, relativamente à porcentagem de redução de atrito observada é muito menor. A Figura A.4 mostra a eficiência do PEO de diferentes massas molares como redutor de atrito em toda faixa de composição água/etanol.

O fenômeno de redução de atrito não é significativo para o PEO com massa molar de $9 \times 10^5 \text{ g mol}^{-1}$ em nenhuma das concentrações e em nenhuma proporção água/etanol. Entretanto, com o aumento da massa molar de PEO observa-se que os polímeros são eficientes em promover a redução de atrito em determinadas proporções água/etanol. Considerando a Teoria Elástica de De Gennes, a menor eficiência do PEO $9 \times 10^5 \text{ g mol}^{-1}$, é associada com o pequeno tamanho deste polímero, que por não ter o mesmo tamanho dos vórtices gerados, não impede de forma significativa o truncamento da cascata desses vórtices [36].



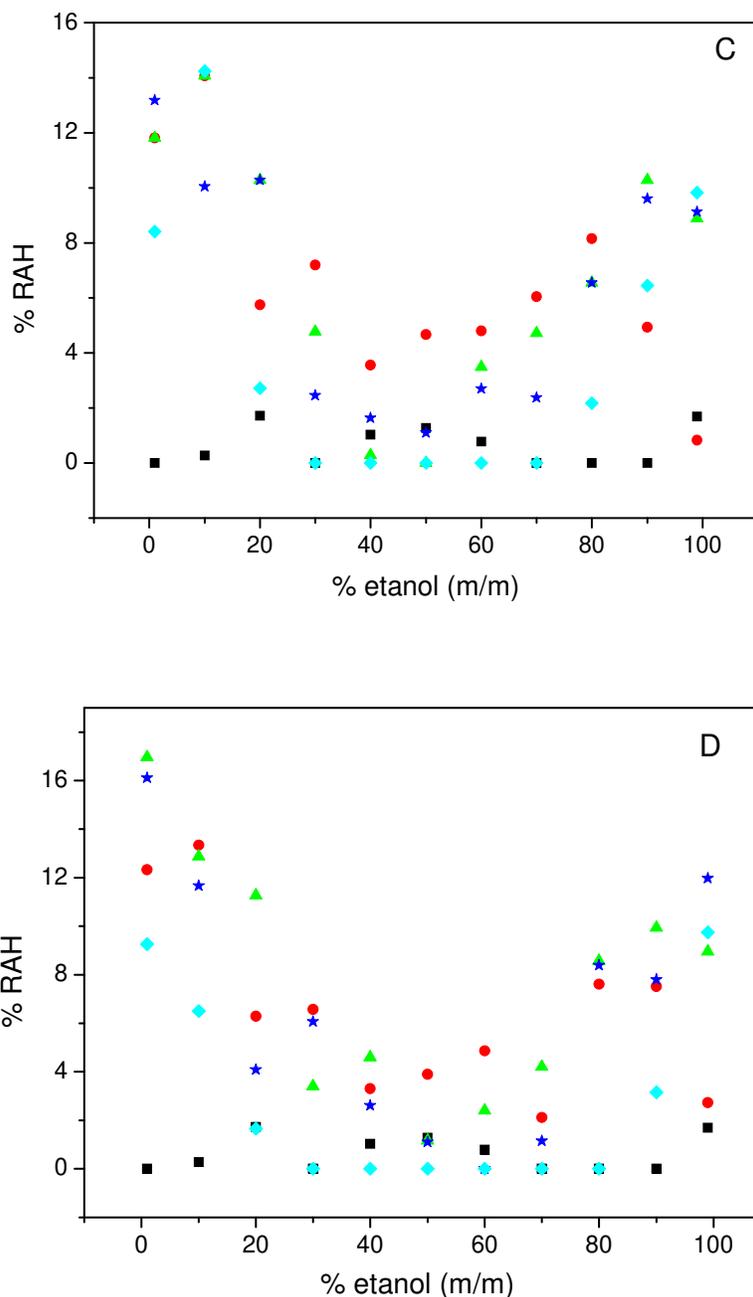


Figura A.4: Porcentagem de RAH em função da % etanol para soluções formadas de água/etanol contendo 5 ppm (gráfico A), 10 ppm (gráfico B), 15 ppm (gráfico C) e 20 ppm (gráfico D) de PEO de diferentes M_w : (■) $9 \times 10^5 \text{ g mol}^{-1}$; (●) $2 \times 10^6 \text{ g mol}^{-1}$; (▲) $4 \times 10^6 \text{ g mol}^{-1}$; (★) $5 \times 10^6 \text{ g mol}^{-1}$; (◆) $8 \times 10^6 \text{ g mol}^{-1}$. Todos os experimentos foram conduzidos a 25°C .

Note que o fenômeno de redução de atrito apresenta menos variação quanto à proporção de água/etanol e concentração do polímero para os sistemas contendo PEO 2×10^6 g mol⁻¹. Para os sistemas contendo PEO com 4×10^6 , 5×10^6 e 8×10^6 g mol⁻¹ observa-se que os valores de % RAH são próximos em toda faixa de concentração para os sistemas com proporção de etanol entre 30 a 80%, entretanto, as soluções de PEO 8×10^6 g mol⁻¹ em comparação aos sistemas com PEO 4×10^6 e 5×10^6 g mol⁻¹ são menos eficientes em promover a redução de atrito.

Uma forma de avaliar a eficiência do polímero em reduzir o atrito hidrodinâmico é averiguar se ocorre alguma mudança na flexibilidade e tamanho do polímero em diferentes proporções água/etanol, assim um parâmetro importante a ser determinado é a viscosidade intrínseca $[\eta]$ da macromolécula nesses solventes.

As medidas de viscosidade foram obtidas através do viscosímetro de Ostwald (50 e 75) a 25°C, sendo apresentadas na Figura A.5 os cálculos de viscosidade específica (η_{esp}) pela concentração em função da concentração de PEO 4×10^6 g mol⁻¹ em diferentes proporções da mistura binária água/etanol.

Da viscosidade específica dividida pela concentração em função da concentração podemos saber a viscosidade intrínseca do polímero num determinado sistema de solvente a partir da seguinte equação:

$$\lim_{c \rightarrow 0} \left(\frac{\eta_{esp}}{c} \right) = [\eta] \quad (A.2)$$

A viscosidade intrínseca, obtida pela Equação A.2 através dos dados da Figura A.5 para o PEO 4×10^6 g mol⁻¹, não varia significativamente com o

aumento no conteúdo de etanol, sendo que os valores de $[\eta]$ estão entre 7 e $9 \times 10^{-4} \text{ ppm}^{-1}$.

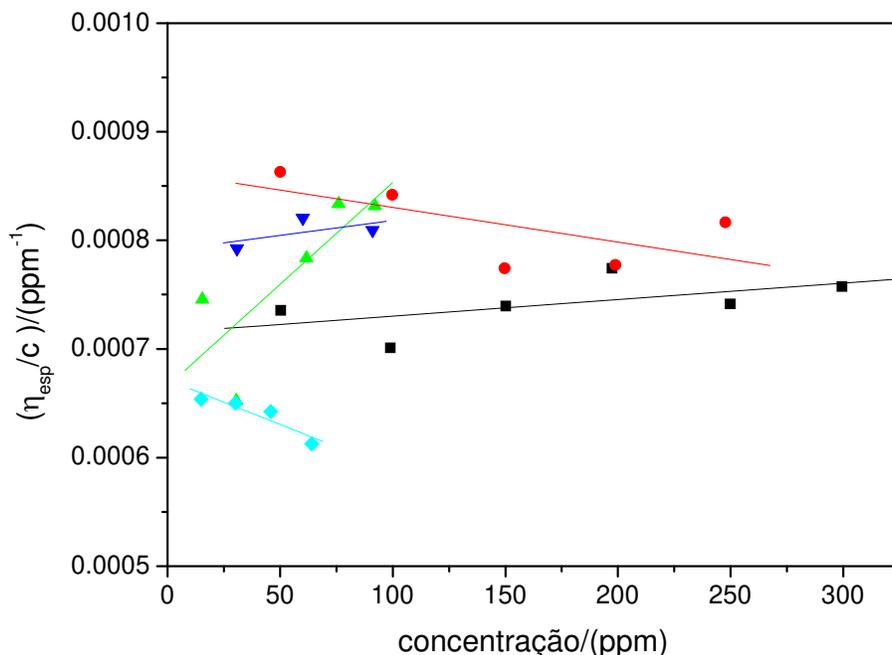


Figura A.5: Viscosidade específica pela concentração em função da concentração do PEO $4 \times 10^6 \text{ g mol}^{-1}$ em diferentes proporções água/etanol: (■) 100% água; (●) 80% água; (▲) 60% água; (▼) 40% água; (◆) 20% água. A temperatura foi fixada em 25°C .

Logo, é razoável afirmar que o polímero continua flexível e mantém o mesmo raio de giração com o acréscimo de etanol, ou seja, as interações estabelecidas entre polímero-água são de mesma magnitude das interações polímero-água/etanol em toda a faixa de proporção do solvente estudada. Podemos concluir que o polímero não perde a capacidade em reduzir o atrito, mas a diminuição nos valores % RAH está associada com baixos números de Reynolds nos sistemas com conteúdo de etanol entre 30% a

80%, isso significa que há um baixo nível de turbulência dos fluidos ocasionando reduzido efeito do fenômeno de redução de atrito.

De fato, nos sistemas formados por 1% etanol/99% água observamos um valor de RAH de aproximadamente 10% para os polímeros com 4×10^6 , 5×10^6 e 8×10^6 g mol⁻¹. Apesar desses valores não serem tão altos, esses sistemas se mostram interessantes, uma vez que no bombeamento de etanol, a taxa de cisalhamento máxima no duto pode chegar a 15000 s⁻¹, enquanto que nos experimentos realizados no reômetro esse valor é de 3900 s⁻¹ (1198 rpm), ou seja, um maior nível de turbulência é alcançado nos dutos e maiores efeitos de RAH podem ser observados [38].

Dessa forma, concluímos que o PEO de alta massa molar é um possível agente redutor de atrito para sistemas formados por misturas binárias de água/etanol. Entretanto, para PEO com massas molares menores do que 2×10^6 g mol⁻¹ nenhum efeito é verificado. O aumento no conteúdo de etanol não causa mudança expressiva na viscosidade intrínseca do polímero de 4×10^6 g mol⁻¹, dessa forma pode-se afirmar que não ocorre mudança no tamanho e flexibilidade da macromolécula e que as interações entre água-polímero são da mesma magnitude que água/etanol-polímero para as diferentes proporções água/etanol. A RAH nesses sistemas é significativa e grandes quantidades de energia poderão ser economizadas usando o PEO como agente redutor de atrito hidrodinâmico em dutos que já estão sendo projetados para o bombeamento de etanol no país.