UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA DE ALIMENTOS
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE ALIMENTOS

CARACTERIZAÇÃO REOLÓGICA DE SOLUÇÕES DE CMC: viscoelasticidade e influência de características da molécula

Dissertação apresentada à Faculdade de Engenharia de Alimentos da Universidade Estadual de Campinas, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do título de Mestre em Engenharia de Alimentos

VALÉRIA DE MATOS ACQUARONE
Engenheira de Alimentos

PROFA. DRA. FLORENCIA CECILIA MENEGALLI
Orientadora

FREDO DE ALMEIDA VITALI
Co-orientador

PARECER

Este exemplar corresponde à redação final da tese defendida por VALÉRIA DE MATOS ACQUARONE e aprovada pela Comissão Julgadora em 10.03.97.

Campinas, 10 de março de 1997

Profª Drª FLORENCIA C. MENEGALLI
Presidente da Banca

Campinas, março de 1997

UNICAMP

UNIDADE BC
N.º CHAMADA:
UNICAMP
Ac75c
V. Ex.
TOMBO BC/ 30291
PROC. 281/97
C [ ] D [X]
PREÇO R$ 11,00
DATA 21/05/97
Nº CPD

CM-00097551-4

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DA F.E.A. - UNICAMP

Ac75c

Acquarone, Valéria de Matos
Caracterização reológica de soluções de CMC: viscoelasticidade e influência de caracteristicas da molécula / Valéria de Matos Acquarone -- Campinas, SP: [s.n], 1997.

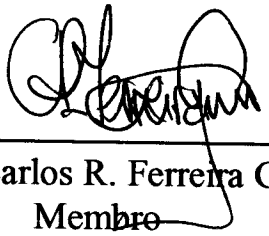
Orientador : Florencia Cecília Menegalli.
Co-orientador: Alfredo de Almeida Vitali.
Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia de Alimentos.

1. Reologia. 2. Propriedades físicas. 3. Polimeros 4. Colóides. I. Menegallii, Florencia Cecília. II. Vitali, Alfredo de Almeida III. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia de Alimentos. IV. Título.

BANCA EXAMINADORA

Profa. Dra. Florencia Cecilia Menegalli
Orientadora

Prof. Dr. Paulo José do Amaral Sobral
Membro



Prof. Dr. Carlos R. Ferreira Grosso
Membro

Dra. Rosiane Lopes da Cunha
Membro

AGRADECIMENTOS

À Profa. Dra. Florencia Cecília Menegalli e ao Dr. Alfredo de Almeida Vitali, pelo incentivo, orientação, dedicação e sugestões durante todas as etapas deste trabalho.

À Profa. Dra. Rosario E. S. Bretas, pelas valiosas sugestões, comentários e correções, que deram um grande impulso na fase inicial do trabalho.

Ao CNPq, pela concessão da bolsa de mestrado.

À FAPESP, pela aquisição do reômetro rotacional usado em parte da pesquisa.

Ao Laboratório de Engenharia de Petróleo da FEM-UNICAMP, pela utilização do reômetro capilar, e um agradecimento muito especial ao Luis Pompeo, por sua grande colaboração na capacitação adquirida, tanto para realização como para interpretação dos testes, e pela agradável companhia nas horas de trabalho.

Ao ITAL pela concessão do equipamento de preparo das amostras na fase inicial do trabalho e dos viscosímetros Cannon-Fenske.

À OXITENO S/A, em especial à engenheira Alexandra Pavanelli, pela doação da matéria-prima.

À minha grande amiga Alessandra, companheira de todas as horas, que tem sido minha dose diária de bom humor há muitos anos.

À nova amiga Rosiane, pelo companheirismo e sugestões durante a realização da pesquisa.

A Susana, Priscila, Ediméia, Marise e Alê, por terem passado comigo muitas noites e domingos de estudo, e terem se tornado grandes amigas.

A toda minha família,
que me apoiou incondicionalmente
em todos os momentos da minha vida.

"Injustice anywhere is a threat
to justice everywhere"

Martin Luther King

ÍNDICE

ÍNDICE DE FIGURAS vii
ÍNDICE DE TABELAS ix
NOMENCLATURA x
RESUMO xiv
ABSTRACT xv
1. Introdução 1
2. Revisão Bibliográfica 4
2.1. Descrição química da carboximetilcelulose sódica 4
2.2. Caracterização reológica de polímeros 7
2.2.1. Cisalhamento em estado estacionário 8
2.2.2. Testes estáticos de *creep* e relaxação 14
2.2.3. Cisalhamento oscilatório a deformações pequenas (viscoelasticidade linear) 17
2.2.4. Modelos constitutivos 23
3. Materiais e métodos 33
3.1. Matéria prima 33
3.2. Testes reológicos 34
3.2.1. Capilar em estado estacionário 35
3.2.2. Rotacional em estado estacionário 35
3.2.3. Capilar em estado dinâmico 36
4. Resultados e discussão 38
4.1. Curvas de escoamento em estado estacionário 38
4.2. Viscosidade intrínseca 45
4.3. Ensaios dinâmicos 52
4.3.1. Efeito da temperatura sobre η_o 55
4.3.2. Método das variáveis reduzidas 57
4.4. Predição de propriedades reológicas em estado estacionário e dinâmico a partir do modelo constitutivo de Bird-Carreau 69
5.Conclusões 78
Apêndice A: Sobreposição de dados para diferentes tempos de hidratação 80
Apêndice B: Princípio de medida do reômetro capilar em estado dinâmico 82
Apêndice C: Curvas de escoamento obtidas em estado estacionário 85
Apêndice D: Princípio de medida da viscosidade intrínseca em viscosímetro capilar Cannon-Fenske 95
Apêndice E: Cálculos para a determinação da viscosidade intrínseca 97
Anexo A: Certificados de análise da matéria-prima 99
Referências Bibliográficas 103

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1. Fórmula estrutural da molécula de celulose 4
Figura 2.2. Obtenção da carboximetilcelulose sódica 4
Figura 2.3. Estrutura idealizada de CMCNa com DS=1 5
Figura 2.4. Curva típica de um teste de *creep* e recolhimento 14
Figura 2.5. Curvas de relaxação de tensões 15
Figura 2.6. Espectro de relaxação para polímeros fundidos 15
Figura 2.7. Respostas de materiais viscosos, viscoelásticos e elásticos em um teste oscilatório 17
Figura 2.8. Representação gráfica dos módulos de armazenamento (G') e de dissipação (G") 19
Figura 2.9. Varredura de deformação em teste dinâmico 20
Figura 2.10. Varredura de freqüência em teste dinâmico 20
Figura 2.11. Espectro mecânico de polímeros fundidos 21
Figura 4.1. Viscosidade aparente em função da taxa de deformação: CMC I - Temperatura=20°C - concentração = 1,0% 40
Figura 4.2. Sobreposição dos dados de viscosidade reduzida e ajuste pelo modelo de Carreau 44
Figura 4.3. Determinação da viscosidade intrínseca para a amostra I 46
Figura 4.4. Determinação da viscosidade intrínseca para a amostra II 46
Figura 4.5. Determinação da viscosidade intrínseca para a amostra III 46
Figura 4.6. Determinação do coeficiente de interação de Huggins: CMC I 47
Figura 4.7. Determinação do coeficiente de interação de Huggins: CMC II 48
Figura 4.8. Determinação do coeficiente de interação de Huggins: CMC III 48
Figura 4.9. Efeito da concentração e do peso molecular na viscosidade 50
Figura 4.10. Varredura de deformação para $\omega = 0,6\ s^{-1}$ 52
Figura 4.11. Varredura de deformação para $\omega = 6\ s^{-1}$ 53
Figura 4.12. Varredura de deformação para $\omega = 60\ s^{-1}$ 53
Figura 4.13. Varredura de freqüência para $\gamma = 0,3$ 54
Figura 4.14. Viscosidade dinâmica versus freqüência a diversas temperaturas 55
Figura 4.15. Influência da temperatura sobre η_o 56
Figura 4.16. Exemplo de varredura de freqüência a temperaturas diferentes 58
Figura 4.17. Módulos de armazenamento e de dissipação reduzidos a uma temperatura de referência de 20°C: CMC I, concentração = 0,5% 59
Figura 4.18. Módulos de armazenamento e de dissipação reduzidos a uma temperatura de referência de 20°C: CMC I, concentração = 1,0% 59
Figura 4.19. Módulos de armazenamento e de dissipação reduzidos a uma temperatura de referência de 20°C: CMC I, concentração = 1,5% 60
Figura 4.20. Módulos de armazenamento e de dissipação reduzidos a uma temperatura de referência de 20°C: CMC II, concentração = 0,5% 60
Figura 4.21. Módulos de armazenamento e de dissipação reduzidos a uma temperatura de referência de 20°C: CMC II, concentração = 1,0% 61
Figura 4.22. Módulos de armazenamento e de dissipação reduzidos a uma temperatura de referência de 20°C: CMC II, concentração = 1,5% 61
Figura 4.23. Módulos de armazenamento e de dissipação reduzidos a uma temperatura de referência de 20°C: CMC III, concentração = 0,5% 62
Figura 4.24. Módulos de armazenamento e de dissipação reduzidos a uma temperatura de referência de 20°C: CMC III, concentração = 1,0% 62

Figura 4.25. Módulos de armazenamento e de dissipação reduzidos a uma temperatura de referência de 20°C: CMC III, concentração = 1,5%..... 63
Figura 4.26. Efeito do peso molecular no módulo de armazenamento: conc. = 0,5%..... 64
Figura 4.27. Efeito do peso molecular no módulo de armazenamento: conc. = 1,0%..... 65
Figura 4.28. Efeito do peso molecular no módulo de armazenamento: conc. = 1,5%..... 65
Figura 4.29. Efeito da concentração no módulo de armazenamento: CMC I..... 66
Figura 4.30. Efeito da concentração no módulo de armazenamento: CMC II..... 66
Figura 4.31. Efeito da concentração no módulo de armazenamento: CMC III..... 67
Figura 4.32. Efeito de recolhimento de uma solução viscoelástica..... 68
Figura 4.33. Ilustração do efeito de Weissenberg de uma solução viscoelástica..... 68
Figura 4.34. Determinação dos parâmetros para o modelo constitutivo de Bird-Carreau 69
Figura 4.35. Predição pela equação constitutiva de Bird-Carreau para as componentes da viscosidade complexa e para a viscosidade aparente: CMC I, concentração = 0,5%..... 72
Figura 4.36. Predição pela equação constitutiva de Bird-Carreau para as componentes da viscosidade complexa e para a viscosidade aparente: CMC I, concentração = 1,0%..... 72
Figura 4.37. Predição pela equação constitutiva de Bird-Carreau para as componentes da viscosidade complexa e para a viscosidade aparente: CMC I, concentração = 1,5%..... 73
Figura 4.38. Predição pela equação constitutiva de Bird-Carreau para as componentes da viscosidade complexa e para a viscosidade aparente: CMC II, concentração = 0,5%..... 73
Figura 4.39. Predição pela equação constitutiva de Bird-Carreau para as componentes da viscosidade complexa e para a viscosidade aparente: CMC II, concentração = 1,0%..... 74
Figura 4.40. Predição pela equação constitutiva de Bird-Carreau para as componentes da viscosidade complexa e para a viscosidade aparente: CMC II, concentração = 1,5%..... 74
Figura 4.41. Predição pela equação constitutiva de Bird-Carreau para as componentes da viscosidade complexa e para a viscosidade aparente: CMC III, concentração = 0,5%..... 75
Figura 4.42. Predição pela equação constitutiva de Bird-Carreau para as componentes da viscosidade complexa e para a viscosidade aparente: CMC III, concentração = 1,0%..... 75
Figura 4.43. Predição pela equação constitutiva de Bird-Carreau para as componentes da viscosidade complexa e para a viscosidade aparente: CMC III, concentração = 1,5%..... 76
Figura A1. Sobreposição de dados com tempos de hidratação diferentes: Amostra III - concentração 1% - temperatura = 20°C..... 81
Figura B1. Ilustração de ensaio dinâmico em reômetro capilar..... 84
Figura C1. Curvas de Escoamento para CMC I 0,5%..... 86
Figura C2. Curvas de Escoamento para CMC I 1,0%..... 87
Figura C3. Curvas de Escoamento para CMC I 1,5%..... 88
Figura C4. Curvas de Escoamento para CMC II 0,5%..... 89
Figura C5. Curvas de Escoamento para CMC II 1,0%..... 90
Figura C6. Curvas de Escoamento para CMC II 1,5%..... 91
Figura C7. Curvas de Escoamento para CMC III 0,5%..... 92
Figura C8. Curvas de Escoamento para CMC III 1,0%..... 93
Figura C9. Curvas de Escoamento para CMC III 1,5%..... 94

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 3.1. Características da matéria-prima..... 33
Tabela 3.2. Dimensões dos capilares usados nos testes dinâmicos..... 36
Tabela 4.1. Constantes k e n do modelo da lei da potência..... 40
Tabela 4.2. Dados de parâmetros da lei da potência extraídos da literatura para soluções de CMC..... 42
Tabela 4.3. Viscosidade intrínseca e coeficiente de interação de Huggins..... 48
Tabela 4.4. Constantes de ajuste de η_o com a temperatura pela cinética de Arrhenius.... 56
Tabela 4.5. Valores de η_o (Pa.s) em diferentes temperaturas..... 57
Tabela 4.6. Parâmetros para a equação constitutiva de Bird-Carreau..... 76
Tabela E1. Cálculos de η_{red} para CMC I..... 97
Tabela E2. Cálculos de η_{red} para CMC II..... 97
Tabela E3. Cálculos de η_{red} para CMC III..... 97

NOMENCLATURA

ΔP:	Gradiente de pressão (Pa)
A:	Coeficiente linear de log. η_{sp} vs. log. c[η] da eq. 4.2.8
a:	Constante da eq. 4.2.9
a_T:	Fator de deslocamento de escala para o método das variáveis reduzidas
A_W:	Tensão inicial de escoamento de Weltman
B:	Coeficiente angular de log. η_{sp} vs. log. c[η] da eq. 4.2.8
B_W:	Coeficiente de quebra de estrutura de Weltman
c:	Concentração em peso (%)
c*:	Concentração crítica (g/ml)
c**:	Segunda concentração crítica (g/ml)
C:	constante de calibração viscosímetro Cannon-Fenske
CMC:	Carboximetilcelulose sódica
DS:	Grau de substituição
EP.III:	Espessante- Carboximetilcelulose e seu sal sódico
ET.XLII:	Estabilizante- Carboximetilcelulose e seu sal sódico
f:	freqüência (Hz)
G'':	Módulo de dissipação de energia (Pa)
G''r :	Módulo de dissipação reduzido (Pa)
G':	Módulo de armazenamento (Pa)
G'r:	Módulo de armazenamento reduzido (Pa)
G°_N:	módulo de platô (Pa)
G*:	módulo de cisalhamento complexo (Pa)
g:	Aceleração da gravidade (m/s^2)
G:	Módulo de relaxação de tensões (Pa)
h:	Altura da coluna hidrostática (m)

i,j: Contadores inteiros

J: Função *Creep compliance* (Pa^{-1})

K: Constante de Mark-Houwink $(mol/g)^{\alpha}$. (ml/g)

k: Índice de consistência ($Pa.s^n$)

k': Viscosidade plástica (Pa.s)

k_H : Constante de interação intermolecular de Huggins

L: comprimento (m)

M: Peso molecular (g/mol)

n: Índice de comportamento

r: Raio (m)

T: Temperatura (° C)

t: Tempo (s)

V: Volume (m^3)

$\dot{V}$: Vazão volumétrica (m^3 /s)

$\bar{v}$: Velocidade média (m/s)

LETRAS GREGAS

$\alpha 1$, $\alpha 2$, $\lambda 1$, $\lambda 2$: Parâmetros do modelo constitutivo de Bird-Carreau

β : Taxa de deformação generalizada

δ : Angulo de defasagem (rad)

ϕ: Ângulo de defasagem entre tensão de cisalhamento e deformação

γ : Deformação

$\dot{\gamma}$: Taxa de deformação (s^{-1})

γ_o : Amplitude máxima de deformação

$[\eta]$: Viscosidade intrínseca (ml/g)

η'': Elasticidade dinâmica (Pa.s)

$\eta''r$: Elasticidade dinâmica reduzida (Pa.s)

η': Viscosidade dinâmica (Pa.s)

$\eta'r$: Viscosidade dinâmica reduzida (Pa.s)

η_{ap} : Viscosidade aparente (Pa.s)

η^*: Viscosidade complexa (Pa.s)

η: Viscosidade (Pa.s)

η_o : Viscosidade newtoniana máxima (Pa.s)

η_{red} : Viscosidade reduzida

η_{sp} : Viscosidade específica

λ_e : Tempo de equilíbrio necessário para eliminar a tixotropia (s)

ν : Viscosidade cinemática (cS)

ρ: Densidade (kg/m^3)

σ : Tensão de cisalhamento (Pa)

σ': Componente viscosa da tensão de cisalhamento complexa (Pa)

σ'': Componente elástica da tensão de cisalhamento complexa (Pa)

σ^*: Tensão de cisalhamento complexa (Pa)

τ : Tempo de relaxação (s)

ω: freqüência (s^{-1})

ÍNDICES:

∞: referente à região de alta taxa de deformação

α: Expoente de Mark-Houwink

e: Sobrescrito: valor estimado a partir de outras temperaturas

e: Subscrito: relativo a elasticidade

i, j: Contadores inteiros

o:	Referência
p:	Solução polimérica
r:	Reduzido com a temperatura
s:	Solvente
T:	Temperatura
v:	Relativo a viscosidade
W:	Referente aos parâmetros de Weltman

RESUMO

Foram determinadas as propriedades reológicas em estados estacionário e dinâmico de soluções de amostras comerciais de CMC. As curvas de escoamento de nove amostras (três viscosidades intrínsecas: 6400, 8300, 18600 ml/g e três concentrações em peso: 0,5, 1,0 e 1,5%) foram obtidas em um reômetro de cone e placa a 20°C, fazendo-se três rampas logarítmicas de cisalhamento crescente e decrescente. As soluções mostraram um comportamento pseudoplástico e os parâmetros índice de consistência, k, e índice de comportamento, n, foram calculados. As curvas mostraram uma leve dependência com o tempo. Os dados de viscosidade aparente reduzida, eliminando os efeitos de concentração e peso molecular, foram sobrepostos em uma única curva, e o modelo de Carreau foi ajustado aos dados experimentais. Os espectros mecânicos das nove amostras foram obtidos em ensaios dinâmicos feitos em um reômetro capilar nas temperaturas de 5 a 40°C. As faixas de viscoelasticidade linear foram identificadas em varreduras de deformação. Os dados foram reduzidos à temperatura de referência de 20°C, usando o "método das variáveis reduzidas" e sobrepostos em curvas condensadas. Os espectros não revelaram platôs de elasticidade, indicando que os emaranhamentos são formados e destruídos pela deformação, num fenômeno totalmente físico, e não são devidos a interações químicas mais fortes. A dependência do ponto de emaranhamento com a concentração e o peso molecular é discutida. Foram obtidos espectros típicos de comportamento de soluções diluídas e semi-diluídas e a sobreposição de $\eta_{ap}(\dot{\gamma})$ e $\eta'(\omega)$ foi possível conforme prevê a regra de Cox-Merz.

A viscosidade newtoniana máxima, η_o, mostrou uma dependência do tipo Arrhenius com a temperatura e as "energias de ativação para o escoamento" forma calculadas.

O modelo constitutivo de Bird-Carreau foi usado para predizer a viscosidade aparente, η_{ap}, a viscosidade dinâmica, η', e a viscosidade elástica dividida pela freqüência, η''/ω. O modelo ajustou bem os dados experimentais de η_{ap} e η', mas subestimou os valores de η''/ω a baixas freqüências. A viscosidade intrínseca, $[\eta]$, foi determinada usando um viscosímetro Cannon-Fenske a 20°C. O *coil overlap parameter*, $c[\eta]$, se correlacionou bem com a viscosidade específica η_{sp} e a transição da região diluída para a semi-diluída se deu a uma concentração crítica $c^* \approx 4/[\eta]$, correspondendo a $\eta_{sp} \approx 4$.

ABSTRACT

The steady and dynamic shear rheological properties of commercial CMC solutions were measured. The flow curves of nine samples (three intrinsic viscosities [η]: 6400, 8300 and 18600 ml/g and three concentrations by weight: 0,5, 1,0 and 1,5%) were obtained with a cone-plate rheometer at 20°C in three log-ramps increasing and decreasing shearing. All the samples showed power-law flow behaviour with n<1 (shear-thinning) and the parameters consistency index, k, and flow index, n, were determined. It was observed a slight time-dependence. A master curve was plotted for the apparent viscosity and the Carreau model was fitted.

The mechanical spectra of the same samples were obtained with a capillary rheometer in the temperature range of 5 to 40°C. The linear viscoelastic ranges were determined in strain sweep tests. Master curves were plotted with both storage and loss moduli at a reference temperature of 20°C using an empirical method, known as the "method of reduced variables". These curves did not show elastic plateaus, indicating that the entanglements formed are based on physical aggregation rather than chemical binding. The dependence of the entanglement point on concentration and molecular weight was discussed. Typical diluted and semi-diluted solution-like mechanical spectra were obtained, with good Cox-Merz superposition of $\eta_{ap}(\dot{\gamma})$ and $\eta^*(\omega)$.

The Bird-Carreau constitutive model was used to predict the steady shear viscosity, η_{ap}, the dynamic viscosity, η', and the elastic viscosity divided by frequency, η''/ω. The model was able to predict experimental data for η_{ap} and η', but η''/ω was not successfully simulated in the low frequency region.

The temperature dependence of the zero-shear rate viscosity, η_o, was described as an "Arrhenius dependence" and the "activation energies for flow" were calculated.

The transition from dilute to semi-dilute solution behaviour was studied. These experiments were performed at 20°C with a capillary Cannon-Fenske viscometer. The intrinsic viscosities, [η], of the three samples were determined. The coil overlap parameter, c[η], correlated well with the zero-shear rate specific viscosity (η_{sp}). The critical concentration c^* was aproximately 4/[η], when $\eta_{sp} \approx 4$.

1. INTRODUÇÃO

Este trabalho pretende dar uma contribuição ao estudo da funcionalidade dos alimentos. A funcionalidade é definida como a resposta dos alimentos a forças aplicadas durante as etapas de preparação, processamento, armazenamento e consumo. O estudo dos alimentos com enfoque molecular é feito com o emprego de várias técnicas físicas e químicas independentes, para investigar como as propriedades e as interações moleculares podem aumentar a funcionalidade. Um dos caminhos para essa investigação é o desenvolvimento de modelos constitutivos capazes de predizer propriedades a partir do conhecimento da estrutura molecular. Esse campo tem despertado grande interesse atualmente, pois é a chave para a substituição de ingredientes em formulações de produtos e para a otimização de processos. Para isso, é necessário relacionar as propriedades reológicas às propriedades funcionais dos alimentos (Kokini *et al.*, 1993).

Recentemente foi feito um estudo (Robert, *et al.*, 1996) sobre o impacto do processamento de alimentos na economia dos Estados Unidos, e os setores de maior efeito direto e indireto no crescimento social e econômico foram os de produtos cárneos, laticínios, produtos enlatados e congelados, produtos de panificação e alimentos prontos. Hidrocolóides estão presentes na formulação e alimentos de todos esses segmentos, e o reconhecimento da grande importância econômica desses produtos coincide com um aumento dos estudos publicados nos últimos anos sobre soluções de hidrocolóides e de suas interações com outros componentes dos alimentos.

É apontada por diversos autores (Abdelrahim *et al.*, 1994 e 1995, Kokini *et al.*, 1993 e Ma e Barbosa, 1993 entre outros) a necessidade de se estudar soluções-modelo para determinação de sinergias ou antagonismos em misturas, ou de se determinar os efeitos das condições de processamento dos produtos sobre as propriedades dos hidrocolóides.

Infelizmente não há levantamentos de dados tão detalhados para o processamento de alimentos no Brasil, mas se sabe que os hidrocolóides estão presentes na maioria das formulações principalmente como espessantes, incorporadores de ar, gelificantes ou estabilizantes de emulsão.

O produto escolhido para esta pesquisa foi a Carboximetilcelulose Sódica (NaCMC), que está presente na formulação de alimentos em diversas áreas, como sorvetes, bebidas, embutidos e pratos prontos e que é o quinto agente espessante mais usado nos Estados Unidos

(Oxiteno, 1995). Ela foi desenvolvida na Alemanha durante a Primeira Guerra Mundial para substituir a gelatina como espessante de alimentos (Keller, 1986). Muitos dos hidrocolóides usados no processamento de alimentos são obtidos de fontes naturais, como sementes, extratos de algas, exudados de plantas e outras fontes. Quase todos esses materiais são polissacarídeos ou misturas deles. A NaCMC pertence a uma categoria de gomas de derivados químicos de gomas naturais, no caso, da celulose. As principais fontes de celulose usada para a produção de CMC são a polpa de madeira e um sub-produto da indústria de algodão , o línter.

Segundo Phillips *et al.* (1982) que analisaram o aspecto econômico da produção dessa categoria de gomas, modificações de materiais naturais baratos como celulose e amido dão gomas sintéticas que mantêm muitas das características das gomas naturais. Elas têm a vantagem do baixo custo, do não-sazonamento, da especificidade das aplicações e de disponibilidade regional. A celulose é o maior constituinte da maioria das plantas e é uma matéria-prima natural abundante, mas, embora sua modificação química possa levá-la aos produtos finais desejados, o custo de processamento deve ser baixo o suficiente para que essa classe de gomas possa ser competitiva.

O uso da NaCMC, como aditivo no Brasil, é permitido como estabilizante (código de rotulagem ET.XLII) e como espessante (código EP.III), nas concentrações de 0,1% a 1,5% em peso, sendo que na maioria dos alimentos o limite máximo é de 0,5% no produto a ser consumido (ABIA, 1992).

Todos os artigos citados ao longo deste trabalho que tratam de carboximetilcelulose referem-se à carboximetilcelulose sódica (NaCMC), mas é comum usar a abreviação CMC de forma simplificada, o que será adotado também aqui.

Nos capítulos seguintes serão mostradas apenas definições essenciais para a compreensão do tratamento de dados, sendo que descrições mais longas foram colocadas em apêndices para facilitar a leitura. Os principais trabalhos que serviram como base para o desenvolvimento desta pesquisa serão comentados na revisão bibliográfica e os dados experimentais serão apresentados e discutidos em seções separadas para tornar mais clara a discussão, embora todos eles façam parte do mesmo objetivo geral, de caracterização das soluções a partir de testes reológicos, e os resultados de ítens diferentes estejam relacionados.

Os principais objetivos deste estudo foram:

1. Determinar as propriedades reológicas de soluções comerciais de CMC em cisalhamento estacionário (curvas de escoamento) e dinâmico (espectros dinâmicos);

2. Verificar a validade dos modelos de Carreau e de Bird-Carreau para os dados de viscosidade aparente em função da taxa de deformação e para as componentes da viscosidade dinâmica complexa em função da freqüência;

3. Correlacionar a influência da temperatura sobre a viscosidade newtoniana máxima (η_o) através da correlação de Arrhenius;

4. Determinar a viscosidade intrínseca [η], usada como parâmetro de diferenciação entre amostras de pesos moleculares diferentes;

5. Verificar a transição do regime diluído para o semi-diluído, detectando diferenças conformacionais na molécula através do parâmetro c[η] e sua influência na viscosidade newtoniana;

6. Verificar a validade da regra de Cox-Merz entre dados de cisalhamento estacionário, $\eta_{ap}(\dot{\gamma})$ e dinâmico, $\eta'(\omega)$;

7. Estudar e aplicar o "Método das Variáveis Reduzidas" nos dados obtidos em ensaios dinâmicos;

8. Observar a influência da concentração e do peso molecular sobre o comportamento das soluções nos espectros mecânicos.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Descrição química e física da carboximetilcelulose sódica

A molécula de celulose pode ser simplificadamente descrita como uma cadeia longa e alinhada de β-D-glucopiranoses, como pode ser visto na figura 2.1. O grau de polimerização (número de unidades de monômeros ligados por ligações β-1,4) varia entre 100 e 3500, o que caracteriza a celulose como um polímero de alto peso molecular. As moléculas se alinham formando fibras, e algumas regiões altamente ordenadas têm estrutura cristalina, devida às ligações de hidrogênio. As regiões cristalinas variam de tamanho e representam áreas de grande força mecânica e alta resistência a ataques de reagentes químicos e de enzimas hidrolíticas. As características físicas e químicas da celulose são altamente dependentes da quantidade de regiões cristalinas.

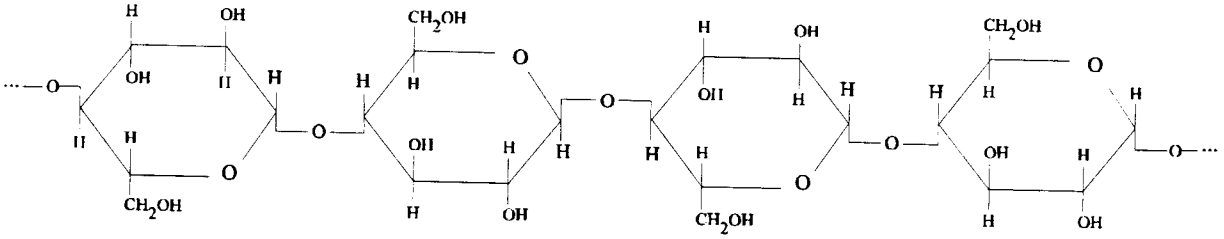


Figura 2.1: Fórmula estrutural da molécula de celulose

A obtenção da CMC é feita pelo tratamento da celulose por hidróxido de sódio e reação com monocloroacetato de sódio, como mostra a figura a seguir:

$$R\text{-}OH + NaOH \longrightarrow R\text{-}ONa + H_2O$$

$$R\text{-}ONa + Cl\text{-}CH_2\text{-}COONa \longrightarrow R\text{-}O\text{-}CH_2\text{-}COONa + NaCl$$

Figura 2.2: Obtenção da carboximetilcelulose sódica

O grau de substituição (DS) é definido como o número médio de grupos hidroxílicos por monômero substituídos por grupos carboximetílicos ($-CH_2COO^-$). Cada unidade básica de glicose anidra ($C_6H_{10}O_5$) na estrutura da celulose tem três grupos hidroxílicos (-OH) capazes de reagir com o monocloroacetato sódico, que estão localizados nas posições 2, 3 e 6. Assim, teoricamente, poderiam ser substituídos três grupos hidroxílicos por monômero, o que daria um grau de substituição (DS) igual a 3.

A distribuição dos grupos carboximetílicos não é uniforme, depende da facilidade de acesso dos reagentes à cadeia de celulose. Numa mesma molécula podem existir regiões mais densamente substituídas que outras. Nas regiões cristalinas as cadeias estão ordenadas e as interações com reagentes são dificultadas, enquanto nas regiões amorfas estão os sítios mais reativos da cadeia.

A maioria dos produtos comerciais têm um intervalo de 0,4<DS<1,2. Para a indústria de alimentos, o grau de substituição máximo usado é de 0,9 por fornecer faixas de viscosidade e de textura interessantes para o processamento. A figura 2.3 a seguir representa a estrutura de uma cadeia idealizada de CMC com DS de 1.

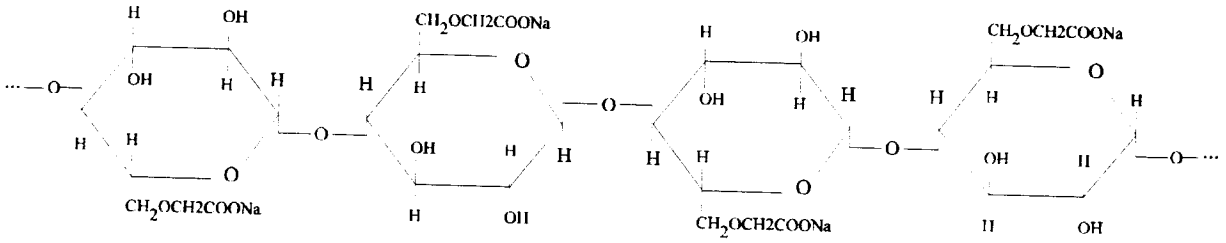


Figura 2.3: Estrutura idealizada de CMCNa com DS = 1

Assim como as outras gomas de celulose, a CMC é solúvel em água quente ou fria e insolúvel em solventes orgânicos. A CMC sódica é capaz de absorver até 50 vezes o seu peso de água (Phillips *et al.*, 1986). Quanto maior o grau de substituição, o grau de polimerização e a temperatura, maior será sua solubilidade em água (Caraschi, 1993). A uniformidade de distribuição dos substituintes carboximetílicos na cadeia do polímero também afeta a propriedade de solubilidade dessa goma.

A CMC é ainda solúvel em misturas de água e solventes miscíveis em água, como álcool e acetona. Soluções de CMC a baixas concentrações chegam a tolerar 50% de etanol ou 40% de acetona.

Combinações de variáveis como grau de substituição, grau de polimerização e uniformidade de substituição produzem uma grande variedade de tipos de CMC com propriedades diferentes, cada uma com um fim tecnológico específico.

Soluções diluídas de CMC têm pH ao redor de 7. Quase todos os grupos carboximetílicos estão na forma de sal e, portanto, há muito pouco ácido livre em solução. (Keller, 1982). Quanto à estabilidade ao pH, as soluções têm viscosidade aparente estável em

uma faixa de pH de 5 a 10, com melhor estabilidade em pH próximo ao neutro. Abaixo de pH 3, os grupos carboximetílicos estão na forma ácida, e esses compostos precipitam, já que são insolúveis. Existem tipos especiais de CMC produzidos especificamente para suportar ambientes de baixo pH. O pK da CMC está na faixa de 4,2 a 4,4 e varia com o grau de substituição.

Devido à sua natureza fortemente hidrofílica, a CMC é muito mais tolerante à presença de sais de metais alcalinos na solução que outros hidrocolóides, como a carragena, alginatos e pectina. (Keller, 1982). Isso é uma vantagem no caso de não se desejar interações com alimentos ricos em cátions como o cálcio, por exemplo. O efeito da adição de sais depende do tipo de sal, da quantidade adicionada, do pH da solução, do DS e da uniformidade de substituição nas cadeias de CMC.

CMC forma soluções com sais contendo cátions monovalentes, e o aumento na viscosidade da solução depende da quantidade de sal adicionada. CMC com alto DS são mais tolerantes à presença de sal. Cátions divalentes como Ca^{2+}, Mg^{2+} e Fe^{2+} podem produzir turbidez na solução e cátions trivalentes como Fe^{3+} e Al^{3+} podem induzir gelificação, precipitar ou turvar a solução.

Phillips *et al.* (1986) descrevem os principais efeitos de interação e sinergia da CMC com outros componentes presentes nos alimentos como proteínas, açúcares e outros polímeros. Esses autores descrevem os seguintes efeitos:

A CMC é um polieletrólito aniônico que reage com proteínas, muitas vezes melhorando suas propriedades funcionais. Por exemplo, a proteína de soja pode tornar-se solúvel no ponto isoelétrico quando em solução com CMC. O mesmo ocorre com a caseína, onde a solução torna-se altamente viscosa. Também é observado aumento de viscosidade nas misturas de CMC com gelatina. A medida de viscosidade é uma maneira de se observar o efeito da reação entre CMC e proteínas solúveis em água. Esse efeito se deve a um mecanismo de ação iônico entre o polímero iônico e a proteína, somado à existência de ligações de hidrogênio e de forças de van der Waals e depende de pH, concentração, tipo de gelatina e presença ou não de sais.

Os mesmos autores citam ainda que existe efeito sinérgico na viscosidade de soluções aquosas de CMC quando se adiciona açúcar, mas muitos autores enfatizam que não se trata de

interação química e que o principal mecanismo responsável por esse aumento de viscosidade é simplesmente a concentração e, portanto, diminuição da quantidade de água livre na solução. Porém, existem também ligações de hidrogênio entre o polímero, a água e o açúcar, embora essas interações não sejam apontadas como causadoras principais dessa sinergia. A presença de açúcar na solução também provoca aumento de tixotropia (dependência da viscosidade com o tempo de cisalhamento).

A presença de CMC em solução diminui a temperatura de gelatinização do amido, e ela também tem efeito sinérgico na consistência de soluções de misturas com outros polímeros não iônicos como hidroxipropilcelulose, guar e locuste. Esse tipo de sinergia é maior quando ambos os polímeros têm grandes regiões não substituídas nas cadeias. CMC é compatível com outros polímeros iônicos, como a carragena, embora não mostre efeito sinérgico com eles.

Um bom exemplo de uso de CMC como ingrediente para aumentar a funcionalidade dos alimentos é o trabalho de Mittal e Barbut (1993), que avaliaram composição, características viscoelásticas, textura, propriedade de hidratação, cor e atributos sensoriais de molhos com baixo teor de gordura, substituindo a gordura por água e goma. Esse trabalho ilustra a correlação entre a reologia e o desenvolvimento de produtos.

2.2. Caracterização reológica de polímeros

Uma caracterização reológica completa de polímeros, pode ser realizada através de ensaios em estado estacionário, dinâmico e estático. Cada um deles fornece um tipo de informação específica. Na verdade, os parâmetros obtidos dos testes estacionários e estáticos podem ser calculados a partir dos testes dinâmicos de maneira analítica (Ferry, 1980, Bird *et al.*, 1987 e Barnes *et al.*, 1989), ou por métodos aproximados (Rohm e Weidinger, 1993 e Ninomiya e Ferry, 1959).

As propriedades reológicas também podem ser preditas por modelos constitutivos. Holdsworth (1993) fez uma revisão bastante completa dos modelos constitutivos empregados para produtos alimentícios e dos dados de propriedades reológicas de alimentos já publicados. Nesse trabalho, o autor aborda as equações de predição para fluidos não-newtonianos, dependentes do tempo ou viscoelásticos e as influências da temperatura e da concentração, mas dá pouca ênfase ao aspecto molecular. Kokini *et al.* (1995) apresentam uma revisão que trata especificamente de alimentos viscoelásticos e apresentam os modelos constitutivos mais

usados para descrever o comportamento reológico desses materiais em viscoelasticidade linear e não linear, levando em conta parâmetros da estrutura química das moléculas.

Uma revisão de cada um dos assuntos acima é apresentada nos ítens a seguir.

2.2.1. Cisalhamento em estado estacionário

Como o uso de CMC no processamento de alimentos é muito grande, especialmente desde o grande crescimento da indústria de alimentos de conveniência nos Estados Unidos na década de 60, há cerca de 40 anos atrás a viscosidade de soluções de CMC já era estudada. Os trabalhos de deButts, *et al.* (1957), Kiratsous *et al.* (1962), Farkas e Glicksman (1967), Balmaceda *et al.* (1973), Krumel e Sarkar (1975) e de Rao e Kenny (1975) ilustram bem a evolução dos trabalhos na área.

A realização desses testes pode ser feita de duas maneiras: aplicando uma taxa de deformação ao fluido e observando como resposta a variação da tensão de cisalhamento necessária para deformar o fluido à velocidade aplicada, ou então aplicar a tensão de cisalhamento e observar a taxa de deformação resultante dessa aplicação de tensão. Com isso, se mede a resistência do material ao escoamento através da razão entre tensão de cisalhamento, σ, e taxa de deformação, $\dot{\gamma}$. Se essa razão for constante, ou seja, se a viscosidade não depender de $\dot{\gamma}$, diz-se que o fluido é newtoniano. Caso a relação ente σ e $\dot{\gamma}$ não seja linear, pode-se utilizar diversos modelos desenvolvidos para fluidos não-newtonianos e caracterizar a resistência ao escoamento através das constantes desses modelos. Várias geometrias são comumente usadas para a realização desses testes, cada uma com sua faixa de aplicação, como cilindros concêntricos, cone-e-placa, placas paralelas ou capilares.

Os dados obtidos em estado estacionário são extremamente úteis em cálculos de tubulação, dimensionamento de equipamentos e desenvolvimento e otimização de processos (Moresi e Spinosi, 1980). Basta realizar os testes nas faixas de taxa de deformação de interesse para se obter a curva de escoamento do fluido naquelas condições, determinar os parâmetros reológicos dos modelos constitutivos e aplicar nas equações de cálculo de engenharia.

Assim como a maioria dos hidrocolóides, a CMC tem um comportamento não-Newtoniano. Esse comportamento geralmente é pseudoplástico devido ao fato de que as moléculas de cadeia longa tendem a se orientar na direção do fluxo. Quando a tensão de

cisalhamento aumenta, a resistência ao escoamento (viscosidade aparente) diminui consideravelmente. Quando a tensão de cisalhamento é menor, a viscosidade aparente é alta porque, com a orientação aleatória das moléculas, a a resistência da solução ao escoamento aumenta.

Além das informações tradicionalmente obtidas das curvas de escoamento, como adequação a um modelo de escoamento e avaliação da influência de fatores (temperatura, concentração, presença e tamanho de partículas em suspensão, etc.) sobre as propriedades reológicas (Holdsworth, 1993, Rao e Rizvi, 1991), a reologia em estado estacionário também é uma importante ferramenta para obter informações sobre a estrutura de um polímero, de sua conformação e sua interação com outros componentes do sistema.

Os testes realizados em estado estacionário, com soluções diluídas, dão informações específicas para a caracterização de polímeros, como o volume hidrodinâmico de uma molécula, o que é obtido através do parâmetro chamado viscosidade intrínseca $[\eta]$ e que permite obter informação de maneira indireta sobre seu peso molecular. A viscosidade intrínseca é comumente usada no estudo de alterações conformacionais de polímeros pela simplicidade de medida. Ela fornece o volume hidrodinâmico efetivo de uma macromolécula isolada e seu valor depende da massa molecular, da estrutura e da conformação do polímero e da qualidade do solvente. A dimensão de $[\eta]$ é de volume por unidade de massa, e por isso ela é tambem chamada de "volume hidrodinâmico efetivo específico", que é uma denominação mais coerente com o sentido físico desse parâmetro. Porém, o uso do nome "viscosidade intrínseca" já é consagrado e será adotado neste trabalho.

Pode-se também ter informação a respeito do grau de interação entre as moléculas, e a maneira mais tradicionalmente usada para isso é através da teoria de Huggins ou de Kramer (Morris *et al.*, 1981). Neste trabalho se utilizou a teoria de Huggins. O parâmetro obtido das relações propostas por Huggins (1942) é a constante k_H, que reflete quanto a viscosidade do sistema deve aumentar ou diminuir devido a interações entre cadeias vizinhas, com a concentração (Elfak *et al.*, 1977). Quando k_H tende a zero, considera-se que não há interações intermoleculares (Caraschi, 1993).

Para se correlacionar os dados de viscosidade intrínseca com a massa molecular de polímeros se utiliza relações empíricas, sendo que a mais utilizada delas é a de Mark-Houwink:

$$[\eta] = KM^{\alpha} \qquad (2.1)$$

onde M é a massa molecular média, e K e α são parâmetros característicos de cada polímero.

Os valores de K e de α são função da temperatura, mas normalmente se espera que o valor de α esteja entre 0,5 e 0,8 (Mitchel, 1979, citado por Chou e Kokini, 1991). Um exemplo de uso dessa relação para polímeros em alimentos é o trabalho de Anger e Berth (1986), que determinaram as constantes da relação de Mark-Houwink para pectinas com diferentes graus de esterificação. A pectina também é um polímero iônico e ramificado, e nesse trabalho os autores encontraram que os valores de K e de α não dependiam do grau de esterificação. Outra conclusão desse trabalho que deve ser mencionada é o fato de que apenas as amostras de peso molecular abaixo de 100.000 obedeceram à relação com $K=9{,}55.10^{-2}$ e $\alpha=0{,}73$. Para pesos moleculares mais altos, entre 10^5 e 10^7, a relação não foi observada. Deckers e Oolieman (1986) obtiveram também para pectina um expoente $\alpha=0{,}79$, próximo ao de Anger e Berth. Doublier e Launay (1981) encontraram um expoente de 0,98 para guar e locuste. Caraschi (1993) apresenta dados de $[\eta]$, e de pesos moleculares de amostras de CMC produzidas com diferentes graus de substituição, mas a correlação de Mark-Houwink não chegou a ser feita porque a determinação do peso molecular por cromatografia de exclusão por tamanho ainda não estava completamente confiável.

Um parâmetro importante para se avaliar os efeitos de interação entre as moléculas que causam mudanças conformacionais com o aumento da concentração é a concentração reduzida, chamada de *coil overlap parameter*, $c[\eta]$. Plotando dados de viscosidade específica, η_{sp}, definida no item 4.2, contra concentração, c, em escala log-log, observa-se um aumento da inclinação acima de uma concentração crítica c^* (Morris *et al.*, 1981). Pode-se sobrepor dados de diversos polímeros para avaliar diferenças conformacionais. Abaixo da concentração crítica as moléculas se apresentam como espirais isoladas, caracterizando o que se chama de soluções diluídas. O valor de c^* indica o ponto onde as cadeias em espiral se sobrepõem, marcando a transição para o chamado regime semi-diluído. O termo "solução concentrada" geralmente é reservado para polímeros fundidos, em que a quantidade de polímero predomina sobre o solvente. Por isso, para soluções de baixa concentração, usa-se o termo "semi-diluído".

Launay *et al.* (1986) mostraram que analisando a curva de η_{sp} versus c com a escala ampliada, é possível observar uma região de transição entre os regimes diluído e semi-diluído,

e nesse caso aparece uma segunda concentração crítica c^{**}. Valores típicos das inclinações das retas são de 1 a 1.4 para $c<c^{*}$, 2 a 2,5 para $c^{*}<c<c^{**}$ e 4 a 5 para $c>c^{**}$.

Para se fazer as determinações dos dados experimentais em estado estacionário são usados diferentes princípios de medida. Viscosidade de soluções newtonianas são facilmente obtidas em viscosímetros capilares, como o de Ostwald, Cannon-Uberlohde, que permite fazer diluições sucessivas e Cannon-Fenske, que está descrito no Apêndice D. Curvas de escoamento são tradicionalmente feitas em reômetros rotacionais, que têm como geometrias mais comuns cilindros concêntricos, cone-e-placa e placas paralelas. A descrição desses sistemas é feita em Steffe (1992) e em Rao e Rizvi (1991). Tais curvas também podem ser obtidas em reômetros capilares, como feito por Vitali e Rao (1982). Fito *et al.* (1983) fez um estudo comparativo entre um reômetro capilar e um rotacional usados para caracterização reológica de soluções de CMC e concluiu que a Lei da Potência pode ser aplicada nos dois casos, mas com pequenas diferenças entre os valores das constantes.

O cálculo de taxa de deformação, $\dot{\gamma}$, a partir da rotação em reômetros rotacionais ou da vazão em capilares é feita para fluidos newtonianos. A correção da taxa de deformação para fluidos não-newtonianos é descrita em Steffe (1992), Rao e Rizvi (1991) e em Bird *et al.* (1987). Quando o *gap*, espaço entre as placas ou diferença de raios dos cilindros, é pequeno, a correção é mínima (Barbosa *et al.*, 1996). Quando há necessidade de se trabalhar com *gap* maior pela existência de partículas, por exemplo, a correção é considerável. Recomenda-se trabalhar com gap 10 vezes maior que a partícula de maior diâmetro (Prentice, 1984), mas muitas vezes no trabalho com suspensões isso é impossível.

Existem trabalhos anteriores importantes feitos em estado estacionário, tanto para verificar efeito de condições de processamento sobre a reologia quanto para avaliação da estrutura molecular que serviram de base para o desenvolvimento desta pesquisa e que devem ser citados.

Rao *et al.* (1981) realizaram testes em estado estacionário para verificar o efeito do tratamento térmico nas propriedades de escoamento de soluções de guar e de CMC comerciais. Este é um dos raros trabalhos realizados em condições de processamento asséptico. Foram usadas soluções a 1% de concentração para determinação dos parâmetros do modelo pseudoplástico. O sistema de medida usado foi de cilindros concêntricos. Foi observado que o tratamento térmico afeta as constantes reológicas e a configuração molecular,

pois a viscosidade intrínseca e os coeficientes de interação diminuíram nas amostras tratadas, indicando que antes do tratamento as moléculas têm uma configuração mais estendida. Para a determinação da viscosidade das soluções diluídas foi usado um viscosímetro Cannon-Ubbelhode.

Pessoa e Filho (1991) estudaram o comportamento de soluções de NaCMC comercial brasileira (Ultraquímica - RJ) de alto peso molecular médio (M = $1{,}41.10^6$ g/mol) em função da concentração e do grau de substituição. O peso molecular foi estimado a partir da viscosidade de soluções diluídas, as concentrações estudadas foram de 0,25 a 1,25% e os graus de substituição de 0,7 a 1,2. A viscosidade aparente das soluções foi avaliada com um viscosímetro Brookfield e reogramas foram obtidos a altas taxas de deformação (414 a 16560 s^{-1}) usando um reômetro Hercules Hi-Shear. A partir desses resultados, foram selecionados os tipos de CMC mais indicados para determinadas aplicações, analisando principalmente o efeito do cisalhamento na estrutura (tixotropia) das diferentes amostras.

Caraschi (1993) produziu, purificou e caracterizou nove amostras de CMC com pesos moleculares e graus de substituição diferentes obtidas a partir de bagaço de cana. O estudo viscosimétrico em soluções diluídas foi feito com um viscosímetro capilar Cannon-Uberlhode.

Abdelrahim *et al.* (1994) usaram reogramas obtidos em estado estacionário para avaliar os efeitos da concentração e da temperatura na reologia de CMC comercial, justificando que, embora CMC seja largamente usada como fluido carreador em simulação de processos assépticos, há falta de dados na literatura com temperaturas acima de 40°C. As amostras de CMC tinham DS em torno de 0,65 a 0,85 e peso molecular médio de 2.10^5. Foram usadas 4 concentrações entre 0,5 e 2% em peso e 7 temperaturas entre 30 e 90°C. O sistema de medida usado foi de cilindros concêntricos com taxas de deformação de até 500 s^{-1}. Com exceção da solução a 0,5% a 90°C, que mostrou comportamento newtoniano, em todas as situações o modelo que melhor se ajustou foi o pseudoplástico. Os índices de consistência e de comportamento foram relacionados exponencialmente à temperatura e à concentração através de modelos de ajuste empíricos. O índice de consistência mostrou melhor correlação que o índice de comportamento. Diversos trabalhos indicam que a relação do índice de comportamento não é bem ajustado exponencialmente com a temperatura (Vitali e Rao, 1984, Holdsworth, 1993).

A continuação desse trabalho foi publicada no ano seguinte, quando Abdelrahin e Ramaswamy (1995) estudaram a reologia de CMC em condições de alta pressão e alta temperatura. Para medida de quebra de estrutura devida ao cisalhamento, as soluções foram cisalhadas a 500 s^{-1} por 20 minutos e a análise da tixotropia foi feita correlacionando os parâmetros de suscetibilidade à quebra de estrutura do modelo de Weltman à temperatura e à concentração. Segundo esse modelo, os parâmetros A e B de Weltman (A_w=f(T,c) e B_w=f(T,c)) representam respectivamente a resistência inicial ao escoamento e a quebra de estrutura com o tempo de cisalhamento. Ambos os valores aumentam com a concentração e diminuem com a temperatura.

Dolz-Planas *et al.* (1988) estudaram a quebra de estrutura do gel de CMC-celulose microcristalina. Foi observada a histerese entre as curvas de cisalhamento crescente e decrescente. Com essa diferença foi calculada a área de tixotropia. A taxa de quebra da estrutura foi definida como a velocidade de decréscimo da área de tixotropia com o tempo de cisalhamento.

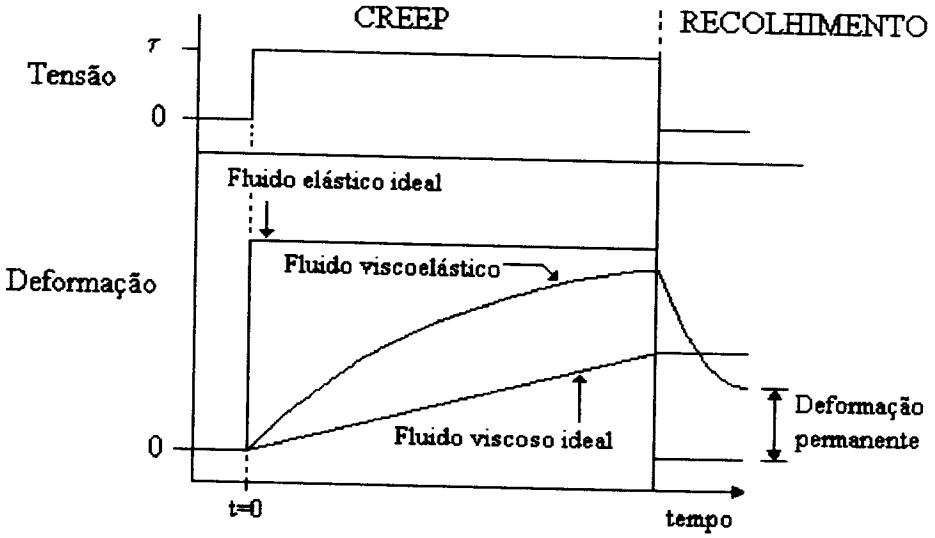
Musaev *et al.* (1988) estudaram o comportamento reológico de soluções de CMC concentradas a 6% em soluções a 6% de NaOH, com diferentes formas de preparação, e avaliaram o efeito da temperatura sobre a viscosidade newtoniana máxima (η_0) das soluções de acordo com a cinética de Arrhenius, obtendo uma energia de ativação de 2,99 kJ/mol.

Elfak *et al.* (1977) deram enfoque à viscosidade intrínseca para comparação entre as configurações das moléculas de gomas guar e locuste em solução aquosa. Esses polímeros são galactomananas não iônicas e têm fórmulas estruturais e pesos moleculares parecidos (guar entre 200 000 e 300 000 e locuste 310 000). As viscosidades newtonianas das soluções a 6 diluições diferentes foram tomadas em reômetro rotacional. Foi encontrado que a goma guar tem configuração mais estendida (maior [η]) que a locuste em solução diluída, apresentando menor coeficiente de interação intermolecular. Essa maior interação soluto-solvente no caso da guar ocorre por causa de suas ramificações serem distribuídas mais uniformemente, fato que também justifica a maior facilidade em se dissolver guar, em comparação à locuste. Foi avaliado o efeito da adição de glicose e de sacarose a essas soluções e, para as duas gomas, a viscosidade intrínseca diminuiu e o coeficiente de interação molecular aumentou. Segundo os autores, esses resultados mostram que os açúcares restringem a hidratação das gomas e aumentam as interações polímero-polímero, e que não há evidências de interação açúcar-goma

diretamente. Portanto, a influência de açúcares adicionados a essas soluções de gomas é indireto.

2.2.2. Testes estáticos de *creep* e relaxação

Num teste de creep, uma tensão instantânea é aplicada à amostra e mantida constante, e a resposta de deformação é observada ao longo do tempo. Reduz-se então instantaneamente a tensão a zero e se observa a recuperação, onde é alcançada uma deformação de equilíbrio estacionária. Esse teste só é possível em reômetros de tensão controlada, e é útil para simular situações onde a tensão de cisalhamento aplicada sobre o produto é constante, como por exemplo em aplicações ou nivelamento de coberturas. A figura 2.4 ilustra o comportamento de um fluido viscoelástico em um teste desse tipo nas duas condições, creep e recolhimento, e compara com os comportamentos idealizados de um sólido elástico, que não flui, e de um líquido puramente viscoso, em que não há recolhimento durante a aplicação de tensão devido ao armazenamento de energia.



Adaptada de: Steffe, J.F. (1992). Rheological Methods in Food Process Engineering.

Figura 2.4: Curva típica de um teste de *creep* e recolhimento

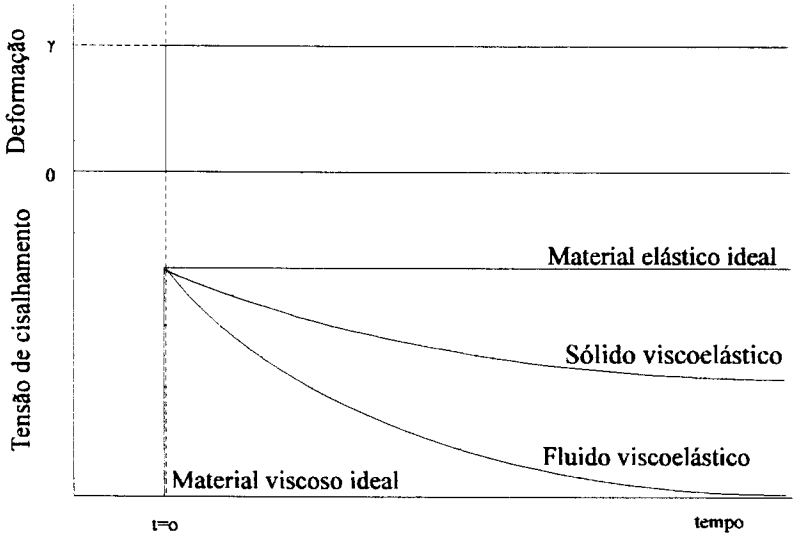
A deformação é função do tempo, $\gamma(t)$, e a tensão, σ, é constante. A função *creep compliance*, J(t), é definida como a razão entre $\gamma(t)$ e σ, de acordo com a equação 2.1 (Graessley, 1984).

$$\gamma(t) = \sigma . J(t) \tag{2.2}$$

Num teste de relaxação a amostra é sujeita a uma deformação instantânea, γ, e a resposta de tensão necessária para manter essa deformação constante é observada em função do tempo. Os materiais viscoelásticos relaxam sua estrutura ao longo do tempo, necessitando cada vez menos da tensão de cisalhamento, até que chegam a uma tensão de equilíbrio, cujo valor depende da estrutura molecular do material. Para um fluido viscoelástico, a tensão chega a zero.A figura 2.5 mostra o comportamento de um fluido viscoelástico em um teste de relaxação de tensões e compara com os comportamentos idealizados de um sólido elástico, em que não se observa variação na deformação porque a tensão é constante, e de um líquido puramente viscoso, para o qual a tensão é nula porque a taxa de deformação também é nula.

Para deformações suficientemente pequenas, a razão entre a tensão e a deformação é função apenas do tempo, e é definida como módulo de relaxação de tensões, G(t) de acordo com a equação 2.2 (Graessley, 1984).

$$\sigma(t) = \gamma_o G(t) \tag{2.3}$$

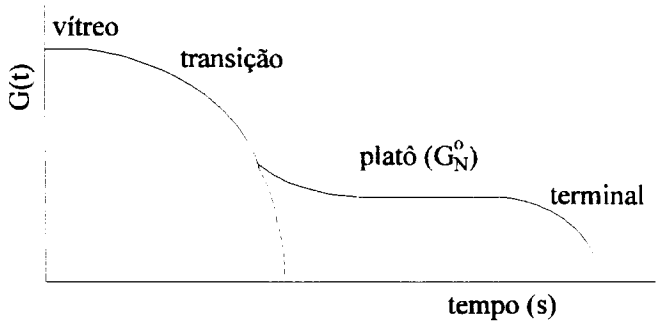


Adaptada de Steffe, J.F. (1992). Rheological Methods in Food Process Engineering.

Figura 2.5 : Curvas de relaxação de tensões

O tempo de relaxação é definido como o tempo necessário para que o valor de tensão decaia um ciclo logarítmico natural, ou seja, que a tensão se reduza a 1/e do valor inicial. Esse parâmetro é comumente usado para descrever o comportamento viscoelástico e é uma medida da taxa de dissipação de tensão pelo material.

A figura 2.6 a seguir foi extraída de Graessley (1984) e mostra o comportamento de G(t) para polímeros fundidos, ilustrando as regiões vítrea, de transição, de platô e terminal.



Adaptada de: Graessley, W.W. (1984) *in* Physical Properties of Polymers

Figura 2.6: Espectro de relaxação para polímeros fundidos

Na região vítrea, a tempos de observação pequenos, o modulo é alto, de aproximadamente 10^{11} dinas/cm^2. Para cadeias curtas a relaxação se dá logo após o platô vítreo e decai até zero. Para cadeias longas a velocidade de relaxação é menor e o módulo atinge um platô constante maior que zero. Somente a tempos longos o módulo volta a cair até se anular. É nessa região que características moleculares como peso molecular, distribuição de peso molecular e ramificação têm profundo efeito na relaxação de tensão com o tempo.

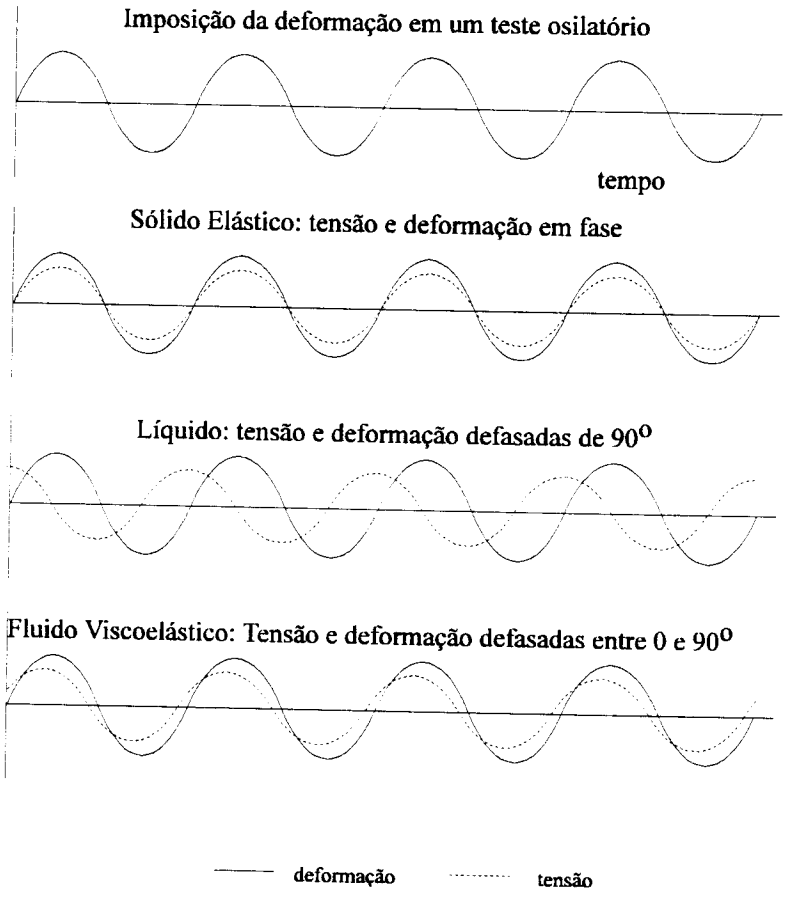
Um exemplo de utilização de testes de *creep* em CMC é o trabalho de Bonferoni et al. (1995), que fizeram a caracterização viscoelástica de soluções de 2,5% a 4% que, segundo os autores, formam géis e que foram usadas na forma de cilindros de 41mm de diâmetro e 12 mm de altura. Os autores avaliaram o efeito da força iônica e do tipo de íon nas propriedades reológicas dos géis e no desgaste de pastilhas feitas a partir da compressão de CMC pura. Nesse trabalho foram feitos tanto o teste de *creep* quanto testes dinâmicos nos géis, feitos em um reômetro Bohlin com sistema cone e placa a 37°C. Os autores mostram que as cadeias do polímero se desemaranham facilmente e que as componentes elástica e viscosa das amostras estudadas sofrem forte influência da força iônica do meio, aumentando a sensibilidade ao desgaste tanto dos géis como das pastilhas.

Embora os testes de *creep* e de relaxação sejam bastante usados e tragam informações úteis, a maneira mais comum de se determinar propriedades viscoelásticas hoje em dia é através de testes dinâmicos. Um dos principais fatores que levam a optar pelos testes dinâmicos é o fato de que, para se obter dados ao longo de todo o espectro de relaxação, seriam necessárias várias décadas de tempo, o que é uma desvantagem não só por causa do

tempo longo de teste, mas também porque favorece a deterioração da amostra. Balaban *et al.* (1988) desenvolveram um método computadorizado para analisar propriedades viscoelásticas determinadas em testes de *creep* para tentar amenizar esse problema. Outro ponto importante é a necessidade de aplicação de uma tensão instantânea, o que é impossível, e que esbarra na dificuldade de se encontrar um equipamento que tenha o máximo de precisão na aplicação e no controle da tensão. Uma breve descrição de como os ensaios dinâmicos são feitos e de como interpretar seus resultados é apresentada no item a seguir.

2.2.3. Cisalhamento oscilatório a deformações pequenas (viscoelasticidade linear)

Esses testes são realizados em estado transiente, a uma freqüência de oscilação ω, e as componentes elástica e viscosa do fluido, ou seja, as tendências a armazenar energia ou dissipá-la no escoamento são obtidas separadas pela defasagem entre as senóides de deformação (equação 2.3) e de tensão (equação 2.5), como mostra a figura 2.7.



Adaptada de: Rao, M.A, e Steffe, J.F. (1992). Viscoelastic Properties of Foods

Figura 2.7: Respostas de materiais viscosos, viscoelásticos e elásticos em um teste oscilatório

Para um material puramente elástico, a defasagem entre as senóides é nula, e para um material puramente viscoso a defasagem seria de $\pi/2$. Seja a função deformação dada por:

$$\gamma = \gamma_o \operatorname{sen}(\omega t) \tag{2.4}$$

onde: γ é a deformação periódica, γ_o é a amplitude máxima da deformação, ω é a freqüência e t é o tempo. A taxa de deformação, $\dot{\gamma} = {}^{\partial\gamma}/_{\partial t}$, é obtida, aplicando a regra da cadeia:

$$\dot{\gamma} = \omega\gamma_o \cos(\omega t) \tag{2.5}$$

A tensão é dada pela equação 2.5, com $0 \leq \delta \leq \pi/2$ rad.

$$\sigma = \sigma_o \operatorname{sen}(\omega t + \delta) \tag{2.6}$$

onde: σ é a tensão periódica, σ_o é a amplitude máxima da tensão e δ é o ângulo de defasagem.

A resposta de tensão engloba ambas as componentes, em fase e fora de fase da energia, de acordo com a equação 2.7.

$$\sigma = \gamma_o\left(G'(\omega)\operatorname{sen}\omega t + G''(\omega)\cos\omega t\right) \tag{2.7}$$

onde: G'(ω) é o módulo de armazenamento e G"(ω) é o módulo de dissipação de energia.

O desenvolvimento matemático para a obtenção da eq. 2.6, explícita na freqüência, partindo de parâmetros em função do tempo, é mostrado no item 2.2.4, que trata de modelos constitutivos.

Pela combinação das equações 2.6 e 2.7, obtém-se expressões para G'(ω) e G"(ω):

$$G'(\omega) = \left({}^{\sigma_o}/_{\gamma_o}\right)\cos\delta \tag{2.8}$$

$$G''(\omega) = \left({}^{\sigma_o}/_{\gamma_o}\right)\operatorname{sen}\delta \tag{2.9}$$

$$\frac{G''}{G'} = \tan\delta \tag{2.10}$$

É comum usar a notação complexa para representar ambas as componentes viscosa e elástica em um só módulo, o módulo complexo (Midoux, 1988). Para isso, as componentes viscosas são representadas no eixo dos números reais, $\mathscr{R}$ e as componentes elásticas são representados no eixo dos números imaginários, $\mathscr{I}$. Assim, pode-se calcular o valor numérico dos módulos complexos, como no exemplo da figura 2.8.

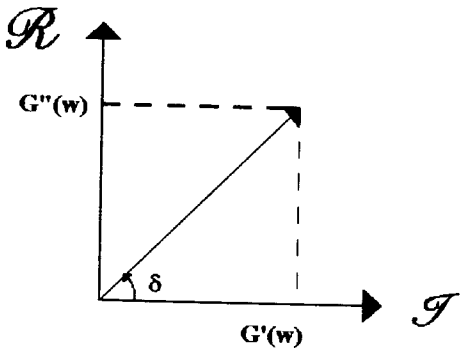


Figura 2.8. Representação gráfica dos módulos de armazenamento (G') e de dissipação (G")

onde $\mathscr{R}$ e $\mathscr{I}$ representam, respectivamente, os domínios dos reais e dos imaginários.

De acordo com a notação complexa, o módulo de cisalhamento complexo, G*=G'-iG", fica definido numericamente como (Rao e Steffe, 1995):

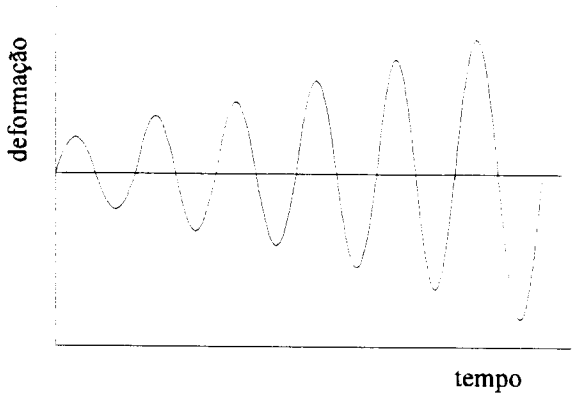
$$|G^*| = \sqrt{\left(G'^2 + G''^2\right)} \tag{2.11}$$

Da mesma maneira se representa a viscosidade complexa, $\eta^*=\eta'-i\eta''$, e a relação entre a viscosidade complexa é o módulo de cisalhamento complexo é dada por::

$$G^* = i\omega\eta^* \tag{2.12}$$

A parte real da viscosidade complexa, η', é chamada de viscosidade dinâmica e é igual a G''/ω. A parte imaginária, $\eta''=G'/\omega$, normalmente não recebe um nome específico, mas neste trabalho será adotada uma nomenclatura usada por Thurston (1960) e que parece apropriada, elasticidade dinâmica.

Em ensaios dinâmicos pode-se também fazer varredura de deformação, variando a amplitude da onda e mantendo a freqüência de oscilação constante como representado na figura 2.9.

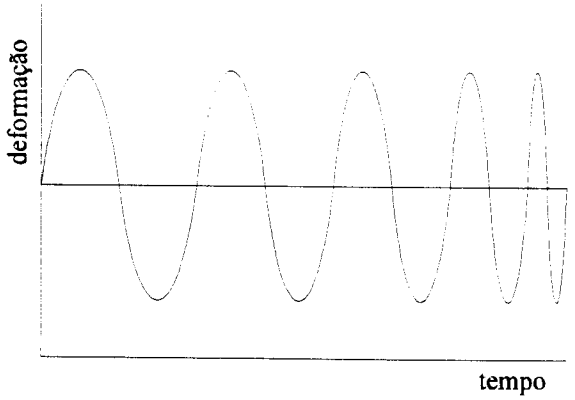


Adaptada de: Steffe, J.F. (1992). Rheological Methods in Food Process Engineering

Figura 2.9: Varredura de deformação em teste dinâmico

Com esses testes, pode-se identificar em que faixa de deformações a componente elástica da tensão de cisalhamento é diretamente proporcional à deformação, ou seja, o módulo de armazenamento é função exclusivamente da freqüência, e a essa região se chama "região de viscoelasticidade linear". Todos os ensaios realizados neste trabalho se encontram nessa região.

Também é possível fazer a varredura de freqüência, variando a freqüência e mantendo constante a deformação (amplitude da onda), como mostrado na figura 2.10.



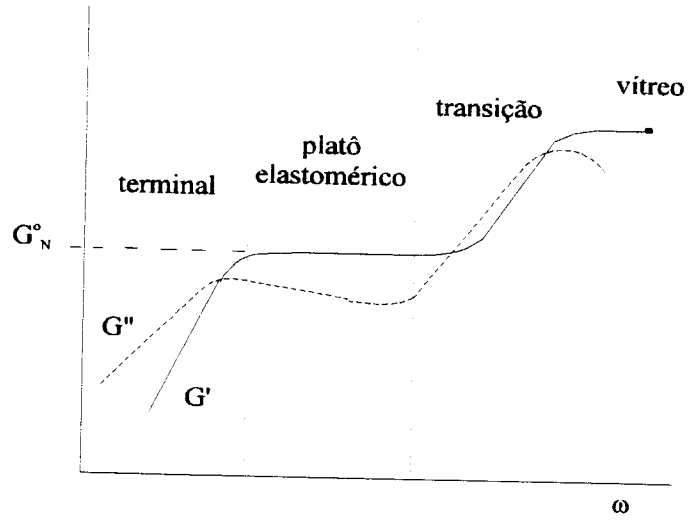
Adaptada de: Steffe, J.F. (1992). Rheological Methods in Food Process Engineering

Figura 2.10: Varredura de freqüência em teste dinâmico

Esses testes são feitos tradicionalmente em reômetros rotacionais, mas no caso deste estudo foi utilizado um reômetro capilar desenvolvido por Thurston (1960 e 1976) e que está descrito no Apêndice D.

A interpretação dos resultados dos testes dinâmicos pode ser feita de maneira equivalente analisando as curvas de viscosidade (η', η'', η^*) em função da taxa de deformação oscilatória ou da freqüência, ou dos módulos de energia (G', G", G*) em função da freqüência de oscilação, uma vez que a viscosidade complexa e o módulo de cisalhamento complexo são interdependentes por definição.

Os dados de G' e de G" plotados contra ω produzem o que se chama "espectro mecânico" (Giboreau *et al.*, 1994), cuja interpretação é análoga ao do espectro de relaxação, considerando que baixas freqüências correspondem a grandes intervalos de tempo e vice-versa. A figura 2.11 mostra um espectro mecânico completo.



Adaptade de: Graessley, W.W. (1984) *in* Physical Properties of Polymers

Figura 2.11: Espectro mecânico de polímeros fundidos

A elevadas freqüências, o equipamento de medida visualiza o material como um material vítreo, porque os segmentos da molécula não podem se movimentar tão rapidamente quanto ω. Na transição vítrea-elastomérica, os segmentos moleculares se movimentam à mesma freqüência que a freqüência de medida. A freqüências menores observa-se o platô elastomérico devido aos emaranhamentos. A freqüências bem menores, o desemaranhamento produz a zona terminal (Bretas, 1996).

Os ensaios dinâmicos podem ser usados para a predição de propriedades em estado estacionário. Como exemplo, pode-se aplicar a regra de Cox-Merz (Bird *et al.*, 1987) que prevê a coincidência entre os valores de viscosidade aparente em função da taxa de

deformação em cisalhamento estacionário e de viscosidade complexa em função da freqüência. Yoo *et al.* (1994) encontraram que as soluções de goma de algaroba estudadas seguiam muito bem essa regra, mas discute-se que ela nem sempre é aplicada para materiais não homogêneos, em que o cisalhamento estacionário orienta as partículas, e essa situação não é reproduzida nos testes dinâmicos (Bretas, 1996) ou em situações onde haja ligações não-covalentes, por exemplo, ligações de hidrogênio, que se formem e se desfaçam em moléculas altamente emaranhadas (Morris *et al.*, 1981).

Rohm e Weidinger (1993) usaram um método aproximado descrito em Ninomiya e Ferry (1959) para calcular G(t) a partir de dados de G(ω) e avaliaram a dependência da quebra de estrutura da manteiga com o tempo. Para isso usaram um compressor dinâmico para sólidos. As amostras foram colocadas entre placas paralelas com um *gap* de 10μm e foram sujeitas a varreduras de deformação e de freqüência. Esse tipo de tratamento é extremamente vantajoso, pois os autores tornaram possível observar o comportamto do material a tempos de observação de 3000s (pouco menos de uma hora) sem ter que expor o material a testes por todo esse tempo.

Além de prever propriedades reológicas em cisalhamento estacionário e no chamado estado estático (testes de *creep* e de relaxação de tensões), os testes dinâmicos são uma importante ferramenta para predição de dados sobre a estrutura molecular de polímeros.

Wood-Adamse Dealy (1996) usaram medidas reológicas de G'(ω) e η'(ω) para predizer a distribuição de peso molecular para polietileno linear. Qualitativamente isso foi possível, e foi verificado que as predições usando η' estiveram mais próximas quantitativamente das curvas de distribuição de peso molecular obtidas em cromatografia de exclusão por tamanho, tradicionalmente chamada de cromatografia de permeação em gel, GPC.

Chou *et al.* (1991) fizeram um estudo da conformação de pectina cítrica comercial usando medidas dinâmicas em viscoelasticidade linear aplicando as teorias de Rouse e Zimm para polímeros *random coil*, e de Marvin e McKinney para polímeros *rodlike* para predizer os dados de G' e de G" reduzidos com a freqüência e o tempo de relaxação. As definições desses tipos de conformação *random coil* e *rodlike* estão feitas no item 2.2.4, que trata de modelos constitutivos e os cálculos dos módulos de armazenamento e de dissipação reduzidos estão descritos em Fery (1980). As teorias de Rouse e de Zimm foram as mais adequadas para o

caso da pectina. Kokini e Chou (1993) fizeram uma comparação entre as conformações de pectinas originadas de fontes diferentes (tomate, maçã e cítrica). O modelo de Zimm foi o que mostrou melhor adequação aos dados experimentais de G'e G" reduzidos em função de $\omega\tau$, onde ω é a freqüência e τ é o tempo de relaxação.

2.2.4. Modelos constitutivos

Os modelos capazes de descrever o comportamento de materiais em termos das componentes de tensão, deformação e taxa de deformação são chamados modelos constitutivos (Kokini *et al.*, 1995).

2.2.4.1. Modelos puramente mecânicos:

Para adequação dos resultados a um modelo, primeiramente é necessário plotar os resultados de tensão e deformação num gráfico de escala linear para observar que aparência tem o comportamento do fluido. Se a relação se mostrar não linear, então os modelos não-newtonianos devem ser testados e as constantes reológicas serão obtidas utilizando técnicas de regressão linear ou não linear, dependendo do número de parâmetros do modelo. Critérios estatísticos devem ser usados para encontrar o modelo mais adequado.

As principais categorias de comportamento reológico mostradas a seguir foram extraídas da revisão de Holdsworth (1993):

a) Newtoniano:

Os fluidos chamados newtonianos seguem a Lei de Newton da viscosidade. Produtos que têm um comportamento newtoniano apresentam uma relação linear entre tensão σ (Pa) e taxa de deformação $\dot{\gamma}$ (s^{-1}), onde η é a viscosidade (Pa.s). Trata-se de um modelo matemático de apenas um parâmetro (η)

$$\tau = \eta.\dot{\gamma} \qquad (2.13)$$

Geralmente esse modelo é adequado a líquidos de baixa viscosidade como água, leite, sucos de fruta clarificados, produtos de ovos, soluções de açúcar e melaço clarificado.

b) Não-Newtonianos independentes do tempo:

Os seguintes modelos valem para explicar o comportamento reológico de fluidos não dependentes do tempo:

Modelo de Bingham (modelo de dois parâmetros):

$$\sigma = \sigma_0 + k'.\dot{\gamma} \tag{2.14}$$

A relação entre tensão e taxa de deformação continua linear, mas é necessária uma dada tensão inicial σ_0 para iniciar o escoamento. k' é chamada viscosidade plástica (Pa.s).

Exemplos de fluidos que exibem esse tipo de comportamento são margarina, gorduras vegetais e pasta de chocolate.

Modelo da Lei da Potência (modelo de dois parâmetros):

$$\sigma = k.\dot{\gamma}^{n} \tag{2.15}$$

Para linearizar esta equação, basta fazer:

$$\log(\sigma) = \log(k) + n.\log\left(\dot{\gamma}\right) \tag{2.16}$$

k é chamado de índice de consistência e n é o índice de comportamento do fluido. k e n não são independentes, pois a unidade de k é ($Pa.s^n$). Os valores de k e de n são afetados pela temperatura e pela concentração.

Fluidos que seguem a lei da potência e que apresentam $n<1$ são chamados pseudoplásticos. Entre eles pode-se citar como exemplo sucos de fruta concentrados, purês de frutas ou vegetais, concentrados protéicos, hidrocolóides e alguns cremes. Quando $n>1$, diz-se que o fluido é dilatante. Esse comportamento é encontrado em suspensões de amido e melaço.

Lei de Potência Generalizado (modelo de três parâmetros - Herschel-Buckley):

$$\sigma = \sigma_o + k.\dot{\gamma}^{n} \tag{2.17}$$

Esse modelo inclui o termo σ_o, a tensão inicial abaixo da qual não se observa escoamento. A existência dessa tensão indica que há uma ligação-cruzada ou outra estrutura interativa que deve ser rompida para que o escoamento possa ocorrer. Extrato de tomate e sucos de frutas tropicais com alto teor de polpa exibem um comportamento desse tipo.

Modelo de Casson (modelo de dois parâmetros):

$$\sigma^{\frac{1}{2}} = k_c + k'_c . \dot{\gamma}^{\frac{1}{2}} \tag{2.18}$$

Desenvolvido para prever o comportamento do escoamento de suspensões de pigmento-óleo e é usado como metodologia padrão para caracterização de chocolate. É baseado no comportamento interativo entre as fases sólida e líquida em uma suspensão bifásica. k_c e k'_c estão relacionadas com a concentração da suspensão, a viscosidade do meio, o tamanho das partículas e fatores interativos. Há várias modificações desse método, chegando a considerar até quatro parâmetros.

Modelo de Cross:

$$\sigma = \dot{\gamma}\left(\eta_\infty + \frac{\eta_o - \eta_\infty}{1 + k.\dot{\gamma}^n}\right) \tag{2.19}$$

Modelo largamente usado para gomas e amido.

c) Não-Newtonianos dependentes do tempo:

Essa categoria se divide em fluidos que perdem consistência com o tempo, os tixotrópicos, como maionese, leite condensado, molhos de carboidratos e molho de maçã e aqueles que tornam-se mais consistentes ou viscosos ao longo do tempo, os chamados fluidos reopécticos. Não é comum se observar comportamento reopéctico em alimentos.

As soluções de hidrocolóides nas concentrações mais comumente usadas nas formulações (de 0,5 a 1%) seguem a lei da potência nas faixas de taxa de deformação mais comuns para escoamento em tubulações (aproximadamente 200 a 500 s^{-1}), o que facilita o

cálculo dos adimensionais comuns usados na engenharia, que podem ser expressos em função de k e de n (Awuah *et al.*, 1993, Lee e Singh, 1991, e Alhamdan e Sastry, 1990).

Efeitos da Temperatura e da Concentração:

Temperatura:

A principal relação para a variação da viscosidade com a temperatura é dada por uma equação do tipo Arrhenius:

$$\eta = A.e^{(Ea/RT)} \quad \Rightarrow \quad \ln \eta = \ln A + \frac{Ea}{R}.\frac{1}{T} \tag{2.20}$$

Onde Ea é a energia de ativação para o escoamento, R é a constante dos gases e A é um fator de ajuste do modelo exponencial.

Para fluidos que seguem a Lei da Potência, o índice de consistência k é relacionado por uma função semelhante:

$$k = k_o.e^{(Ea/RT)} \tag{2.21}$$

onde geralmente: $10 < Ea < 20$ kcal/mol

$10^{-2} < k_o < 10^{-8}$ Pa.s^n

O índice de comportamento n parece não mostrar tendências bem determinadas em função da temperatura.

Concentração:

Modelo linear: $\eta = a + b.c$, geralmente usado para viscosidade de leite de vaca e de soja.

Modelo da Lei da Potência: $k = a.c^b$

onde: a e b são constantes e c é a concentração (normalmente em °Brix ou Sólidos Totais).

Existem outros modelos mais complexos, cada um com sua aplicação específica.

Para se caracterizar fluidos viscoelásticos é necessário um modelo constitutivo que descreva as componentes de tensão, deformação e taxa de deformação. Para desenvolver esse modelo para o caso de viscoelasticidade linear, o princípio de superposição de Boltzmann é usado. Segundo esse princípio, para um material viscoelástico linear, pode-se simplesmente adicionar as tensões resultantes de deformações aplicadas a diferentes tempos:

$$\sigma(t) = \sum_{i=1}^{N} G(t - t_i)\delta\gamma(t_i) \qquad (t>t_N) \qquad (2.22)$$

onde $\delta\gamma(t_i)$ é o incremento de deformação aplicado no tempo t_i e $G(t-t_i)$ é a função que relaciona a tensão e a deformação.

O princípio de superposição de Boltzmann é usado para obter modelos constitutivos empíricos, como o Modelo de Mawell (Kokini *et al.*, 1995).

Se o histórico de tensão é suave, pode-se usar a forma integral para obter a equação 2.23, a equação da viscoelasticidade linear:

$$\sigma(t) = -\int_{-\infty}^{t} G(t - t')\dot{\gamma}(t')dt' \qquad (2.23)$$

onde $\dot{\gamma} = {}^{\partial\gamma}/_{\partial t}$ e G é o módulo de relaxação (Ferry, 1980).

Em testes dinâmicos a deformações pequenas (viscoelasticidade linear), a deformação aplicada é dada por $\gamma = \gamma_o \operatorname{sen}(\omega t)$, onde γ_o é a amplitude maxima da deformação. Logo, aplicando a regra da cadeia, vem, $\dot{\gamma} = \omega\gamma_o \cos(\omega t)$. Substituindo na equação 2.23, tem-se:

$$\sigma(t) = -\int_{0}^{\infty} G(s)\omega\gamma_o \cos(\omega(t - s))ds \qquad (2.24)$$

onde s=t-t' (Transformada de Fourier)

Resolvendo a função cos(ω(t-s)), a equação 2.24 pode ser escrita como a soma de dois termos:

$$\sigma(t) = \gamma_o \left[\omega \int_0^\infty G(s)\,\mathrm{sen}(\omega s)ds \right] \mathrm{sen}(\omega t) + \gamma_o \left[\omega \int_0^\infty G(s)\cos(\omega s)ds \right] \cos(\omega t) \qquad (2.25)$$

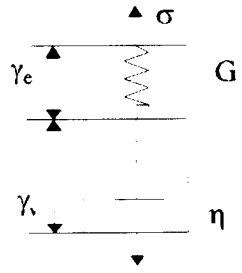
O primeiro termo da equação 2.25 está em fase com γ (termo em seno) e o segundo está defasado em $\pi/2$ (termo em cosseno). O termo em fase representa a característica elástica do fluido, e o termo defasado representa a característica viscosa (Rao, 1992). A observação visual disso pode ser feita na figura 2.7. A composição dessas duas componentes é o que caracteriza um fluido viscoelástico. A equação 2.26 é simplificada e escrita na forma da equação 2.26 (Telis, 1996), já citada anteriormente no item 2.3.

$$\sigma(t) = \gamma_o (G' \,\mathrm{sen}(\omega t) + G'' \cos(\omega t)) \qquad (2.26)$$

onde os módulos de armazenamento e de disssipação, G' e G", são funções da freqüência e são dados pelas transformadas de seno e cosseno de Fourier do módulo de relaxação, que é função do tempo.

Modelo de Maxwell:

O modelo de Maxwell é obtido por associação em série de dois elementos: uma espiral responsável pela característica elástica e um amortecedor viscoso. Para um sistema submetido a uma tensão σ, conforme a figura abaixo, as deformações simplesmente se somam e:



$$\gamma = \gamma_e + \gamma_v \qquad (2.27)$$

$$\dot{\gamma} = \dot{\gamma}_e + \dot{\gamma}_v = \frac{\dot{\sigma}}{G} + \frac{\sigma}{\eta} \qquad (2.28)$$

Multiplicando a equação (2.28) por η, podemos escrevê-la na seguinte forma:

$$\sigma + \lambda \dot{\sigma} = \eta \dot{\gamma} \qquad (2.29)$$

onde $\lambda = \eta/G$ é o tempo de relaxação.

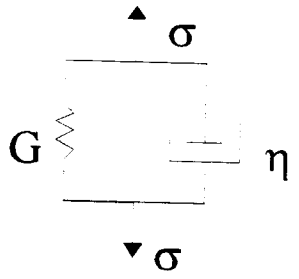
Se $G \to \infty$, $\lambda \to 0$, trata-se de um fluido newtoniano;

$\eta \to \infty$, $\lambda \to \infty$, trata-se de um sólido hookeano.

Modelo de Kelvin-Voigt:

A suposição dos dois elementos viscoso e elástico em paralelo fornece a representação dos materiais chamados "corpos de Voigt".

Neste caso, a deformação é a mesma para os dois elementos e as tensões se somam.



$$\sigma = \sigma_e + \sigma_v \quad (2.30)$$

$$\sigma = G\gamma + \eta\dot{\gamma} \quad (2.31)$$

Modelo de Bird-Carreau:

O modelo de Bird-Carreau também é um modelo empírico, derivado do modelo de Mawell, e está descrito no item 4.4. Esse modelo foi usado para predizer as propriedades reológicas de soluções de CMC, guar e misturas por Plutchok e Kokini (1986), e de guar e carragena por Kokini *et al.* (1984). A principal vantagem desse método é que ele depende apenas de testes reológicos, mas ele tem a desvantagem apontada por Bird *et al.* (1987), de levar em conta o valor da taxa de deformação, o que impõe a restrição de se fazer todos os testes oscilatórios à mesma deformação.

2.2.4.2. Modelos que consideram a estrutura molecular:

Os modelos constitutivos são mais completos para predição de propriedades de soluções de polímeros quando eles são originados de uma descrição quantitativa da estrutura molecular e são capazes de descrever fenômenos viscoelásticos em deformações pequenas ou grandes (viscoelasticidade linear ou não linear).

Quando se trata de soluções de polissacarídeos, diversos trabalhos (Morris *et al.*, 1981, Yoo *et al.*, 1994 e Goycoolea *et al.*, 1995) mostram que existem no mínimo dois comportamentos para a solução dependendo da concentração. As regiões características desses domínios de concentração são chamadas de domínio diluído e domínio emaranhado, ou semi-diluído (Launay *et al.*, 1986).

A viscosidade intrínseca, e portanto o tamanho da molécula, é um parâmetro fundamental para interpretar as propriedades de escoamento. Ela tem o poder de, junto com a concentração, generalizar o comportamento reológico de diversos polissacarídeos de origens diferentes.

Alguns polissacarídeos formam soluções verdadeiras em água, mas outros, como amido e derivados de celulose, formam dispersões. De maneira geral, o comportamento reológico de dispersões depende da fração volumétrica ocupada pela fase dispersa, das propriedades viscoelásticas da fase dispersa, das propriedades reológicas da fase contínua e das interações entre fase dispersa e fase contínua.

Existem moléculas de polímeros com estrutura bem simples, e outras com estruturas muito complexas, com interações intra e intermoleculares fortes. Essas diferenças geram modelos propostos para descrever propriedades de soluções com base na estrutura molecular também de vários graus de complexidade.

Alguns modelos são usados para visualizar a arquitetura molecular dos polímeros e estão descritos em Launay *et al.* (1986). Um modelo de cadeia bastante simples é o que faz analogia ao formato de uma lagarta (*worm-like chain model*). Segundo esse modelo, as cadeias são vistas como cilindros semi-rígidos que se flexionam devido a interações entre as ramificações da cadeia. Para esse modelo, o expoente de Mark-Houwink (eq. 2.1) é próximo de 1. O comportamento reológico desse tipo de molécula é não newtoniano e a dependência da viscosidade aparente com a taxa de deformação é devida a vários fatores, como a anisotropia das interações hidrodinâmicas e alterações dessas interações com a deformação da cadeia espiral.

Moléculas rígidas alongadas (*rod-like* ou *rigid elongated molecules*) podem ser vistas como elipsóide rígido de eixo maior muito mais longo que o eixo menor ou como um cilindro reto de comprimento muito maior que o raio. (razão maior que 50 vezes). Para essas moléculas extremamente simples, a única razão de desvio do comportamento newtoniano é a orientação do polímero no sentido do cisalhamento. A viscosidade intrínseca decresce com o aumento de $\dot{\gamma}$ até que seja alcançada a orientação completa. Esse modelo já foi extensivamente testado, principalmente para xantana, mas o modelo *worm-like* tem se mostrado mais adequado.

As macromoléculas que apresentam carga elétrica merecem consideração especial. As características reológicas de polieletrólitos são diferentes das moléculas não carregadas. Quando um polieletrólito é dissolvido em água, os grupos iônicos se dissociam e resultam em contra-íons em solução (no caso de CMC são íons Na^+) e um macroíon, a molécula geralmente aniônica, quando se trata de materiais alimentícios. Os grupos carregados do macroíon não têm mobilidade independente porque estão presos à cadeia. A presença desses íons de mesmo sinal próximos uns dos outros causa a expansão da cadeia espiral, diminuindo o emaranhamento. Essa expansão gera valores de viscosidade intrínseca maiores que os de uma molécula *rodlike* neutra de igual número de monômeros.

A intensidade das forças eletrostáticas repulsivas depende principalmente de três características da molécula: da quantidade, localização e grau de dissociação de grupos ionizáveis, da força iônica da solução e da natureza dos íons de carga contrária ao macroíon. Com o decréscimo da força iônica, a espiral se expande e o coeficiente de interação de Huggins decresce.

Soluções poliméricas apresentam ao mesmo tempo num escoamento, dissipação de energia na forma de calor (componente viscosa) e armazenamento de parte da energia (componente elástica) (Ferry, 1980). A característica elástica é devida à flexibilidade das cadeias (Kokini *et al.*, 1995) que, quando sujeitas ao cisalhamento, mudam de comprimento e, quando o cisalhamento cessa, o movimento Browniano tende a retornar a molécula ao seu comprimento original. Essa é a origem molecular dos fenômenos de elasticidade e de relaxação observados nas soluções poliméricas.

Diversas teorias como as de Rouse, Zimm e Bueche partem de características da estrutura molecular e prevêem as propriedades viscoelásticas de soluções de polímeros. Esses modelos são usados para soluções diluídas de cadeias lineares de alto peso molecular e não são adequados para predizer dados de sistemas polidispersos de polímeros de alto peso molecular. A descrição dessas teorias é feita na revisão de Kokini *et al.* (1995).

A teoria de Rouse considera a molécula longa como composta de segmentos retos que atuam como espirais lineares elásticas aleatorias (*random-coil*). Essas espirais são ligadas por "contas" (*beads*) que produzem resistência viscosa devida ao atrito entre as contas. Segundo esse modelo, não há interações hidrodinâmicas, considerando que não existe atrito com o solvente.

O modelo de Zimm é uma modificação do modelo de Rouse que considera as interações hidrodinâmicas entre polímero-solvente.

A predição dos módulos de armazenamento e de dissipação pelos modelos de molécula *random-coil* ou *rod-like* precisam do valor de peso molecular médio do polímero obtido de um experimento independente.

Para polímeros altamente emaranhados, o comportamento reológico é controlado pelos emaranhamentos e a teoria de Rouse não é válida. Nesses casos, o peso molecular geralmente é muito alto e, acima de um valor de PM crítico, a relação entre viscosidade newtoniana e peso molecular é dada por um expoente de 3,4 (Ferry, 1980).

$$\eta_0 \alpha PM^{3,4} \tag{2.30}$$

Quando as moléculas estão emaranhadas, o módulo de armazenamento, G'(w), alcança o platô elastomérico, G_N°, em que a freqüência de oscilação e o peso molecular não interferem. esse é o comportamento típico dos chamados *crosslinked polymers*. Acima de peso molecular crítico que produz esse estado de emaranhamento, a função J(t), assim como G_N°, é independente do peso molecular.

Os efeitos desses emaranhamentos é considerado nas equações constitutivas obtidas a partir da modificação das teorias de Rouse e de Bueche. Os modelos de Doi e Edwards e de Curtis e Bird também estão descritas na revisão de Kokini (1995). Elas são usadas para a predição de polímeros altamente emaranhados. Dispersões de pectina de maçã foram caracterizadas usando o modelo de Doi e Edwards (Chou e Kokini, 1987).

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. Matéria-prima

Amostras de CMC em pó foram obtidas por doação da OXITENO S/A, diferenciadas de acordo com o valor de viscosidade aparente a determinada concentração.

Certificados de análise acompanham as amostras e são mostrados no Anexo A.

Foram utilizadas as amostras codificadas como 1-2000, 1-3000 e 1-5000, sendo que elas são codificadas da seguinte maneira: o primeiro número do código refere-se à concentração em porcentagem de peso e o segundo à viscosidade aparente (η_{ap}) aproximada em centipoise, medida em viscosímetro Brookfield LVF a 25°C.

Essa diferença de viscosidade aparente entre as amostras é o indicativo de que elas têm pesos moleculares diferentes.

A tabela 3.1 mostra o código da matéria-prima recebida, o código correspondente a cada uma dessas amostras que será adotado neste trabalho, as condições experimentais (geometria e rotação) nas quais foram feitas as determinações de viscosidade aparente na fábrica, o valor de viscosidade aparente convertido para o sistema internacional de unidades e o valor do grau de substituição (DS), fornecidos pelo fabricante no certificado de análise.

Tabela 3.1: Características da matéria-prima

Código	Amostra	Spindle	rpm	η_{ap} (Pa.s)	DS
1-2000	CMC I	3	60	1,58	0,81
1-3000	CMC II	3	30	2,62	0,83
1-5000	CMC III	4	60	3,20	0,84

Como se pode observar na tabela 3.1, a amostra CMC III apresentou uma viscosidade aparente de 3200 cP, o que não coincide com o código 1-5000, mas essas medidas de viscosidade aparente foram feitas a rpm e geometria diferentes, ou seja, a taxa de deformação diferentes. Portanto, não há como se basear nessa classificação para fazer comparações entre as amostras.

Para os testes reológicos em estado dinâmico e rotacional, foram preparadas amostras com três concentrações diferentes: 0,5, 1 e 1,5% em peso de soluto/peso de solução. A amostra em pó era pesada em balança analítica, na quantidade necessária para cada concentração. Para o preparo foi usado um recipiente de vidro temperado Santa Marina para suportar o vácuo. Ele era pesado em balança semi-analítica e água destilada era adicionada até atingir o peso necessário para cada concentração.

Em seguida, o recipiente era tampado e levado a um misturador Fisatom adaptado a uma bomba de vácuo. Era iniciada uma agitação leve e a amostra em pó era adicionada com o auxílio de um funil por um orifício feito na tampa do recipiente. Quando já não havia mais pó fora da solução, a tampa era selada e era então imposta uma rotação de 1500 rpm sob um vácuo de aproximadamente 300 mmHg. Testes prévios mostraram que a utilização do vácuo não reduzia o peso final da solução em mais do que 3% no pior caso, o que foi considerado desprezível. Após 45 minutos de agitação as soluções estavam transparentes e já não se observava mais a presença de grumos. Esse tempo foi considerado como suficiente para a mistura.

Após a mistura, as amostras eram deixadas por um período mínimo de 16 horas para a hidratação. Para prevenir a deterioração por micoorganismos, esse armazenamento foi feito em geladeira. Como teste para saber se a hidratação estava completa, medidas reológicas em estado dinâmico foram feitas a 16, 24 e 48 horas após o preparo e os resultados se sobrepuseram perfeitamente (ver Apêndice A).

Para a determinação da viscosidade intrínseca em viscosímetro capilar foram feitas diluições sucessivas das soluções de 0,5% e de 1% dos três tipos (CMC I, II e III) até a concentração de 0,0001% com o uso de pipetas de 2, 5 e 10 ml.

3.2. Testes reológicos

Esses ensaios foram usados tanto para se estimar dados sobre a estrutura molecular, quanto para a caracterização das propriedades físicas a serem relacionadas com a estrutura química.

No primeiro caso foi usado um viscosímetro capilar descrito no item 3.2.1 e para o segundo, dois reômetros, um rotacional e outro capilar, descritos respectivamente nos ítens 3.2.2 e 3.3.3.

3.2.1. Capilar em estado estacionário

Nesse teste foram usadas soluções diluídas assumidas como newtonianas de 0,0001% a 0,1% de concentração. Foram usados dois viscosímetros capilares do tipo Cannon-Fenske de diâmetros diferentes calibrados com água destilada.

A viscosidade cinemática ($\nu=\eta/\rho$) da água a 20°C foi assumida igual a 1cS e a densidade igual a $1 g/cm^3$, portanto a viscosidade dinâmica $\eta = 1$ cP $= 10^{-3}$ Pa.s.

O viscosímetro era mantido dentro de um banho termostatizado a 20°C construído com uma cuba transparente para permitir a visualização do escoamento das soluções. As amostras eram colocadas no viscosímetro, succionadas para uma altura acima do nível de leitura por meio de vácuo e, cessando o vácuo, era permitido o escoamento. O tempo necessário para a amostra percorrer a distância entre as duas marcas foi medido em cronômetro digital. Todas as medidas foram feitas em triplicata.

A viscosidade dinâmica das soluções foi calculada diretamente pela divisão do tempo medido para cada solução pelo tempo medido para água.

3.2.2. Rotacional em estado estacionário

Aqui foram usadas nove amostras: soluções de 0,5, 1 e 1,5% de concentração dos três tipos (pesos moleculares) diferentes.

Os testes foram realizados em um Reômetro da marca Carrimed, modelo 500 CSL^2. A geometria utilizada foi de cone/placa, sendo que o cone de aço inox era truncado na extremidade, tinha 4 cm de diâmetro e ângulo de inclinação de 1° 58'. O *gap* usado para todas as medidas foi de 50μm.

A temperatura de medida foi mantida a 20°C na placa inferior pelo sistema Peltier.

A faixa de taxa de deformação analisada variou entre 0 e 300 s^{-1} em três rampas. A primeira delas com taxa de deformação crescente, a segunda decrescente e a terceira novamente crescente para verificação da existência de dependêcia com o tempo e identificação do tempo de cisalhamento necessário para atingir uma estrutura estável. Os dados foram tomados em escala log-log para facilitar a verificação da adequação à lei da potência. Todos os testes foram feitos em duplicata.

Essa condição experimental foi escolhida após testes prévios de tempos de cisalhamento diferentes. Foram testados ciclos de dois e de três minutos e os resultados foram coincidentes.

3.2.3. Capilar em estado dinâmico

Novamente foram testadas as nove amostras, mas aqui as temperaturas de medida foram de 5, 10, 20, 30, 40 e apenas em alguns casos 50°C. Com isso foi conseguida a maior varredura de temperatura possível, pois abaixo de 5°C (foi feito um teste preliminar a 3°C) começava a haver separação de água e formação de cristais de gelo na superfície da amostra, o que descaracterizava a solução que se concentrava no fundo. Acima de 40-50°C, condensação de água era percebida na parede do trocador de calor responsável pela manutenção de temperatura, indicando que também havia concentração da amostra ao longo do tempo de ensaio.

O reômetro utilizado é um reômetro capilar desenvolvido especificamente para ensaios em estado transiente, da marca Vilastic, pertencente ao Laboratório de Engenharia de Petróleo da Faculdade de Engenharia Mecânica da UNICAMP, que recentemente passou a ser comercializado pela Bohlin e que começa a ganhar popularidade. Uma breve descrição de seu funcionamento e as equações de cálculo dos parâmetros de construção dos espectros mecânicos estão mostrados no Apêndice B. As dimensões dos tubos utilizados estão mostrados na tabela 3.2.

Tabela 3.2: Dimensões dos capilares usados nos testes dinâmicos

Tubo nº	Raio interno (cm)	Comprimento (cm)
1	0,15	6,63
2	0,09779	6,453
3	0,04953	6,364

Para manter as temperaturas acima da ambiente foi usada água em um banho termostatizado, e para temperaturas abaixo da ambiente foi usado etileno glicol no mesmo banho, mas acoplado a um resfriador, ambos da marca Haake. O banho era conectado a um trocador de calor que envolve o capilar e o recipiente com o fluido a ser testado. A temperatura das soluções de CMC foram monitoradas por um termistor inserido diretamente na amostra.

Com esse reômetro foram feitos dois tipos de teste: a freqüência fixa com deformação variável e com deformação fixa a freqüência variável.

As varreduras de deformação foram feitas para verificação da faixa de deformações em que se observa viscoelasticidade linear. Esses testes foram feitos para diferentes freqüências fixas (0,1, 1,0 e 10 Hz), todas elas dentro do intervalo a ser aplicado nos testes de varredura de freqüência.

As varreduras de freqüência foram feitas sempre com o maior valor de deformação possível dentro da linearidade, pois assim se minimizam os problemas de sensibilidade do equipamento a deformações e freqüências baixas. A faixa de freqüência imposta foi de 0,01 a 40 Hz, aproximadamente 0,06 a 240 rad/s em todos os testes, mas quase sempre os dados dos limites inferior e superior permitidos pelo equipamento tiveram que ser desprezados.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO:

Os resultados serão mostrados em quatro sub-ítens divididos para evitar acúmulo de muitos dados e permitir a discussão com maior clareza.

No item 4.1 são abordados os testes feitos em estado estacionário para levantamento das curvas de escoamento. Os dados são tratados para avaliação da influência da temperatura, concentração e peso molecular e a equação constitutiva de Carreau é usada para modelar os dados experimentais.

O item 4.2 trata da determinação da viscosidade intrínseca, usada para comparação entre amostras de pesos moleculares diferentes e da determinação do ponto onde as amostras deixam de se comportar como soluções diluídas .

Em seguida serão apresentados os dois ítens que concentram uma grande quantidade de dados experimentais. Para melhor avaliação, esses dados foram "condensados" em poucos gráficos segundo um método de redução de variáveis descrito no item 4.3. Nesses ítens são apresentados os resultados feitos em testes dinâmicos, de varredura de freqüência e de deformação, a influência da temperatura e a predição de dados em estado dinâmico e estacionário pelo modelo constitutivo de Bird-Carreau.

4.1. Curvas de escoamento em estado estacionário

Para o levantamento das curvas de escoamento, foram realizados testes em estado estacionário no reômetro Carrimed. A faixa de taxa de deformação esteve compreendida entre 0 e 300 s^{-1}. Como o *gap* utilizado de 50 μm é muito pequeno, não foi feita correção dos valores de taxa de deformação para fluidos não-newtonianos. A temperatura de 20°C foi escolhida por ser a mesma usada como referência nas análises dos testes em estado dinâmico. Os testes foram feitos em duplicata e em cada teste foram impostas três rampas de taxa de deformação (crescente, decrescente e crescente) para observação da dependência com o tempo de cisalhamento. As curvas de tensão de cisalhamento em função da taxa de deformação são mostradas no Apêndice C. Em todas elas se observa que ocorre histerese entre a primeira rampa, de $\dot{\gamma}$ crescente e a segunda, de $\dot{\gamma}$ decrescente, desaparecendo entre a segunda e a terceira rampa. Isso indica a existência de leve tixotropia nas soluções estudadas, aumentando ligeiramente com a concentração e com o peso molecular. O desaparecimento da histerese

entre a primeira e a terceira rampa é uma conseqüência do fenômeno de "memória" da macromolécula, típicos de sistemas viscoelásticos. O tempo de equilíbrio (λ_e) necessário para eliminar a tixotropia variou entre 50 e 100 s. Nas concentrações de 1,5% começa a se evidenciar um "overshoot" na primeira rampa, característico de materiais viscoelásticos que causam uma perturbação, retardando a entrada no regime estacionário.

Os dados de viscosidade aparente (η_{ap}) e de taxa de deformação ($\dot{\gamma}$) foram plotados em escala log-log e foi observado o comportamento típico de soluções de hidrocolóides, como no exemplo da figura 4.1: uma região linear inclinada onde a viscosidade aparente é função da taxa de deformação ($\dot{\gamma}=10s^{-1}$) e que pode ser ajustada pela Lei da Potência e uma região constante, com a diminuição da taxa de deformação, onde há uma tendência de se alcançar um platô horizontal que corresponde à região onde o fluido tem comportamento Newtoniano. Nessa região a viscosidade atinge um valor máximo e constante (η_o).

Foram testados vários modelos para ajuste dos pontos experimentais das curvas de escoamento, como lei da potência de dois parâmetros, lei da potência com três parâmetros (Herschel-Bulkley) e Casson (Holdsworth, 1993) usando o software do equipamento através de regressão não linear (não é especificado o método ou o critério de parada), e os modelos que melhor se ajustaram foram o de Herschel-Bulkley com $\sigma_o \approx 0$ e lei da potência de dois parâmetros. O parâmetro utilizado para a seleção do melhor modelo foi o valor do coeficiente de correlação.

Para se obter dados a taxas de deformação tão baixas que permitam a observação de vários pontos experimentais sobre o platô é necessário usar reômetros especiais onde o efeito de inércia seja desprezível, como o reômetro Low-shear usado por Lopes (1996). Os reômetros de tensão controlada, como o usado neste trabalho, permitem maior sensibilidade a baixas taxas de deformação, mas no caso das amostras testadas não foi possível a visualização completa do platô a 20°C.

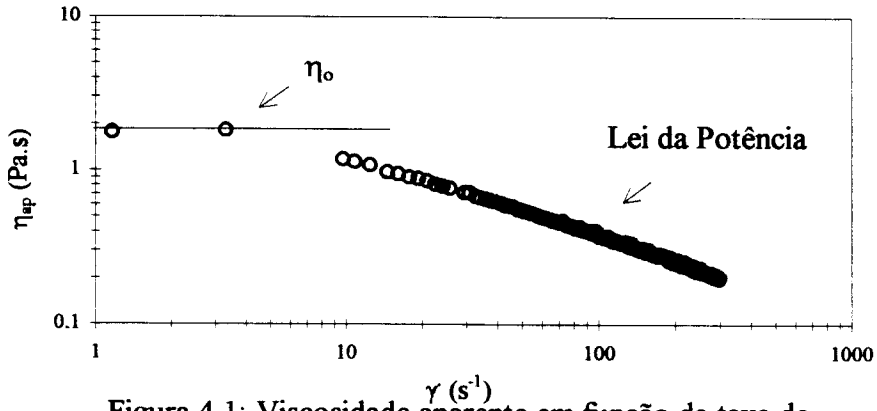


Figura 4.1: Viscosidade aparente em função da taxa de deformação:
CMC I - Temperatura = 20°C - Concentração = 1%

O tratamento dos dados foi feito da seguinte maneira: uma vez determinada a faixa onde é válida a Lei da Potência por observação dos gráficos, os pontos experimentais de tensão de cisalhamento (σ) e de taxa de deformação (γ) foram ajustados a esse modelo. A tabela 1 mostra os valores das constantes da Lei da Potência (índice de consistência k e índice de comportamento n) e dos valores do coeficiente de correlação encontrados.

Tabela 4.1: Constantes k e n do modelo de Lei da Potência

Amostra:	k ($Pa.s^n$)	n	r^2
CMC I 0,5%	0,81	0,55	0,994
CMC I 1%	4,87	0,44	0,991
CMC I 1,5%	18,15	0,34	0,996
CMC II 0,5%	1.02	0,53	0,995
CMC II 1%	6,58	0,40	0,991
CMC II 1,5%	23,64	0,32	0,988
CMC III 0,5%	1,60	0,48	0,993
CMC III 1%	11,02	0,35	0,989
CMC III 1,5%	36,24	0,28	0,982

A tabela 4.1 mostra que as relações entre o índice de consistência e o índice de comportamento com a concentração e o tamanho da molécula se deram como esperado, ou seja, o índice de consistência aumenta com a concentração e com o tamanho da molécula e o índice de comportamento tem comportamento contrário, diminuindo com a concentração e com o tamanho da molécula, afastando-se de 1 e mostrando que quanto maior a concentração ou peso molecular, mais as soluções se afastam do comportamento newtoniano.

Os valores de n são menores que 1, indicando que o fluido é pseudoplástico e k e n estão na faixa de ordem de grandeza esperada para CMC, como pode ser visto na tabela 4.2 que traz um resumo de valores encontrados na literatura para soluções de CMC com pesos moleculares diferentes, a diversas concentrações e temperaturas.

Existem evidências de que, em fluidos altamente pseudoplásticos, os valores de n podem ser subdimensionados devido a um fenômeno de escorregamento da amostra na parede do sistema de medida.

Esse escorregamento ocorre pela formação de uma camada fina de líquido na superfície da amostra que está em contato com a parede do sistema de medida, resultando em vazões (ou taxas de deformação) maiores perto da parede, como se o fluido estivesse realmente escorregando. Algumas adaptações no sistema de medida podem ser feitas para evitar esse problema. Barbosa *et al.* (1996) citam os trabalhos de Konstance e Holsinger (1992) que usaram um éster como adesivo na superfície do gel testado para garantir a aderência entre a amostra e as placas paralelas e de Rosenberg *et al.* (1995) que usou a placa superior minimamente rugosa (dentes de 80μm) no estudo de géis. Esse efeito pode também ser calculado e considerado na modelagem do escoamento, caso não seja desprezível. Exemplos desse tratamento de dados está explicado em Grikshtas e Rao (1993), que usaram dois métodos de cálculo para cilindros concêntricos e .em Kokini e Plutchok (1987) para tubos.

Tabela 4.2: Dados de parâmetros da Lei da Potência extraídos da literatura para soluções de CMC

Descrição:	k ($Pa.s^n$)	n	Fonte:
3,5% de sólidos em peso	7,53	0,684	Holdsworth (1993)
2,8 a 3,5% de sólidos em peso	1,57 a 7,52	0,88 a 0,68	Holdsworth (1993)
1,5 a 2,5% de sólidos em peso	1,17 a 9,79	0,71 a 0,61	Holdsworth (1993)
0,5 a 2,0% de sólidos em peso Temperaturas de 30 a 90°C	0,01 a 51,3	1 a 0,3	Abdelrahim *et al.* (1994)
0,5 a 2,0% de sólidos em peso Temperaturas de 60 a 140°C	0,0240 a 15,55	1 a 0,412	Abdelrahim e Ramaswamy (1995)
DS entre 0,7 e 1,2 PM médio = $1,41.10^6$ g/mol 1% de sólidos em peso Temperatura = 25°C	8,53 a 12, 56	0,38 a 0,33	Pessoa e Filho (1991)
0,5% de sólidos $2 \leq \dot{\gamma} \leq 520\ s^{-1}$	0,034	0,9	Ma e Barbosa (1993)
0,3 a 1,6% de sólidos em peso	0,1 a 60	1 a 0,45	Krumel (1975)
0,4 a 1,2% de sólidos	0,286 a 9,567	0,888 a 0,418	Lee e Singh (1991)
0,5 a 4% de sólidos em peso Temperaturas de 4,5 a 21 °C	0,069 a 78	1 a 0,68	Balmaceda *et al.* (1973)
1% de sólidos (peso/volume) Temperaturas de 20 a 60°C Com e sem tratamento térmico	0,16 a 0,45	0,89 a 0,77	Rao e Cooley (1981)
0,5 a 1,2% de sólidos Temperaturas de 20 a 80°C	0,001 a 0,921	0,996 a 0,674	Alhamdan e Sastry (1990)
0,5 a 1% de sólidos Temperaturas de 50 a 80°C	0,02 a 2,88	1 a 0,52	Awuah *et al.* (1993)
0,5 a 2,5% de sólidos Temperaturas de 30 a 70°C	0,031 a 27,04	0,893 a 0,398	Fito *et al.* (1983)

A viscosidade aparente é fortemente afetada pela concentração, e essa influência está vinculada à influência do peso molecular. A correlação da viscosidade aparente com peso molecular e concentração pode ser feita usando-se uma taxa de deformação generalizada (β). O modelo de Rouse, eq. 4.1.1, (Kokini e Surmay, 1994) pode ser usado para a redução da taxa de deformação considerando o peso molecular (M) e a concentração (c) e a temperatura (T). Os demais parâmetros utilizados são a viscosidade no primeiro platô newtoniano (η_o), a viscosidade do solvente (η_s) e a constante dos gases ideais (R):

$$\beta = \frac{\dot{\gamma}(\eta_o - \eta_s)M}{cRT} \qquad (4.1.1)$$

A desvantagem desse modelo é que ele necessita do valor de peso molecular obtido por um experimento independente. Um método alternativo é o de Ross-Murphy (1981), citado por Kokini e Surmay (1994), que depende apenas de parâmetros obtidos em testes reológicos e que redefine a taxa de deformação generalizada β como:

$$\beta = \dot{\gamma}\,\tau \tag{4.1.2}$$

$$\text{onde:} \quad \tau = \frac{1}{\dot{\gamma}}\Bigg|_{\frac{\eta}{\eta_o}=0,8} \tag{4.1.3}$$

A figura 4.2 mostra os dados experimentais de viscosidade aparente normalizados por esse método, assim como a curva que representa o modelo de Carreau (Bird, 1987). Esse modelo (equação 4.1.4) tem quatro parâmetros: η_o, a viscosidade no primeiro platô newtoniano, quando $\dot{\gamma} \to 0$; η_∞, a viscosidade no segundo platô newtoniano, quando $\dot{\gamma} \to \infty$; λ, uma constante de tempo obtida do gráfico quando se cruzam uma reta paralela ao eixo de $\dot{\gamma}$ na altura de η_o e uma reta com inclinação n-1 na região de lei da potência; e n, o índice de comportamento do fluido na região onde é válida a lei da potência.

$$\frac{\eta - \eta_\infty}{\eta_o - \eta_\infty} = [1 + (\lambda\dot{\gamma})^2]^{(n-1)/2} \tag{4.1.4}$$

Os parâmetros usados para o ajuste foram: $\eta_o = 1$, $\eta_\infty = 0$, $\lambda = 0,56$ s e $n-1 = -0,67$

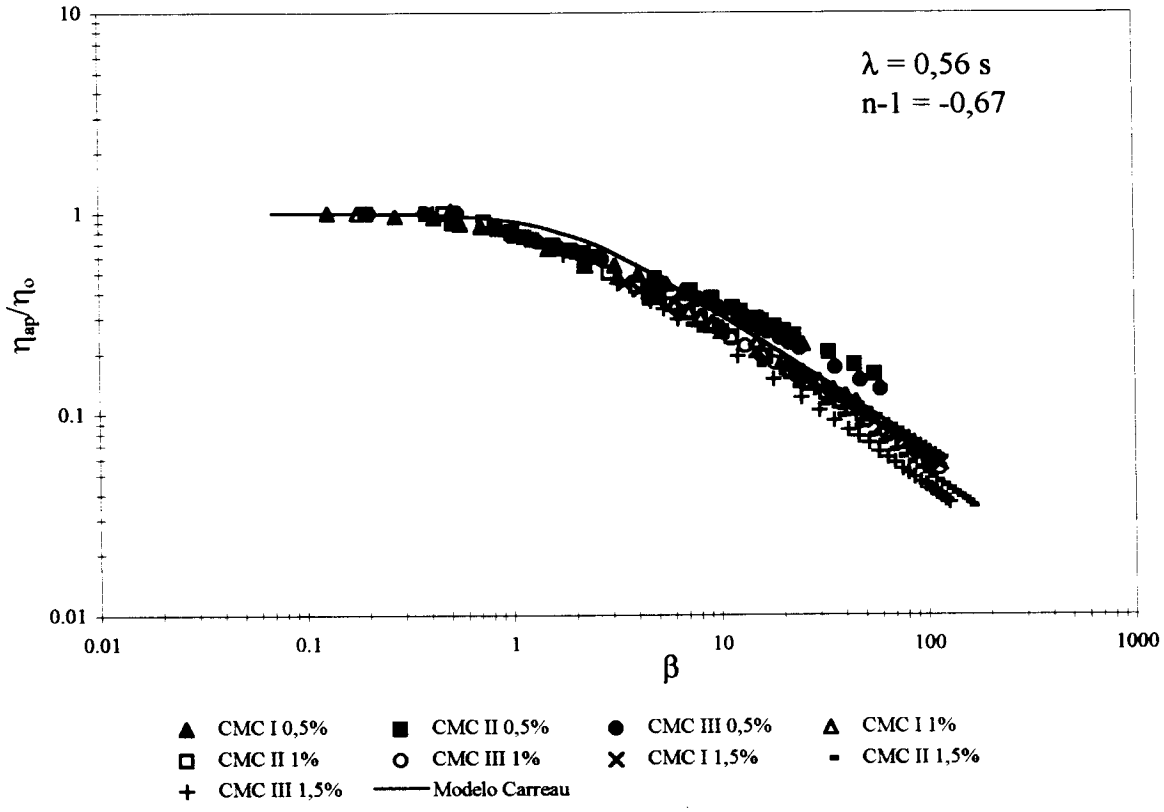


Figura 4.2: Sobreposição dos dados de viscosidade aparente reduzida e ajuste pelo modelo de Carreau

A figura mostra que os dados foram bem sobrepostos, principalmente para valores de β até aproximadamente 3. Acima desse valor, a taxa de deformação para as amostras de 0,5% de concentração é maior que 50 s^{-1}, e observa-se que a sobreposição desses dados começa a se afastar das outras concentrações e da predição pelo modelo de Carreau. As taxas de deformação usadas no trabalho de Kokini e Surmay (1994) foram menores, sendo que o valor de β variou de 10^{-3} a 1, mas pode ser feita uma comparação qualitativa, e esse tipo de desvio das amostras menos concentradas também foi observado pelos autores tanto para os dados de CMC como de guar e alginato de sódio. Para $\beta \approx 0,5$, Kokini e Surmay (1994) encontraram uma diferença de aproximadamente 43% entre amostras de 0,75% e 1% de concentração. Os dados da figura 4.2 têm diferenças muito menores que essa, por exemplo, para a mesma taxa de deformação $\beta \approx 0,5$ a diferença entre η/η_o das amostras de 0,5% e 1,5% é de apenas 9%. Por isso, pode-se concluir que tanto o método de redução, quanto a predição da viscosidade foram aplicados com sucesso.

4.2. Viscosidade intrínseca

Para correlacionar propriedades da estrutura química da molécula às propriedades físicas do comportamento reológico foram determinados os valores das viscosidades intrínsecas das três amostras CMC I, II e III de pesos moleculares diferentes. A partir dos dados de viscosidade das soluções diluídas obtidas no viscosímetro de Cannon-Fenske, foram feitos os seguintes cálculos:

A viscosidade relativa (η_{rel}) é dada pela relação entre a viscosidade da solução de polímero (η_p) e a viscosidade do solvente (η_s):

$$\eta_{rel} = \frac{\eta_p}{\eta_s} \tag{4.2.1}$$

A viscosidade específica (η_{sp}) é dada pela relação a seguir:

$$\eta_{sp} = \eta_{rel} - 1 \tag{4.2.2}$$

A viscosidade reduzida (η_{red}) é a razão entre η_{sp} e a concentração da solução (c) em g/ml

$$\eta_{red} = \frac{\eta_{sp}}{c} \tag{4.2.3}$$

O valor da viscosidade intrínseca [η] é o limite de η_{red} na diluição infinita ($c \rightarrow 0$). É importante ressaltar que, apesar do nome, a viscosidade intrínseca não tem unidade de viscosidade e não deve ser tratada como tal. Ela é um parâmetro de estimativa do volume hidrodinâmico da macromolécula.

As tabelas de dados com os cálculos feitos para as amostras CMC I, II e III a partir do tempo medido em cronômetro estão mostradas no Apêndice E.

A viscosidade reduzida (η_{sp}/c) foi plotada contra a concentração, como mostram as figuras 4.3 a 4.5, e o valor da interseção da reta de ajuste com a abscissa foi assumido como o valor da viscosidade intrínseca, que se encontra na tabela 4.3.

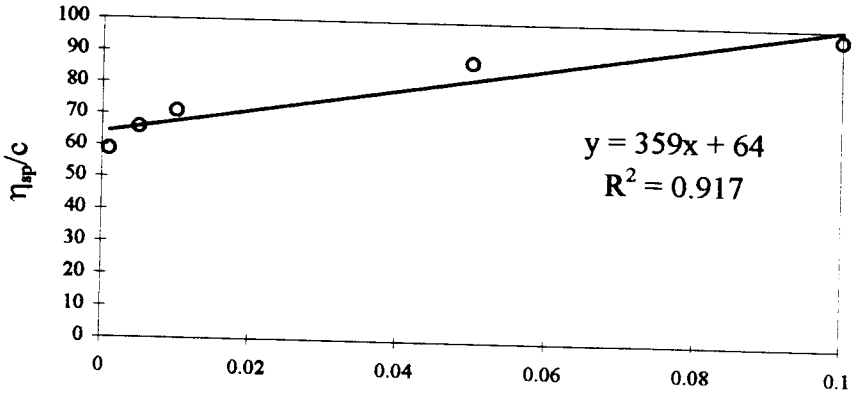


Figura 4.3: Determinação da viscosidade intrínseca para a amostra I

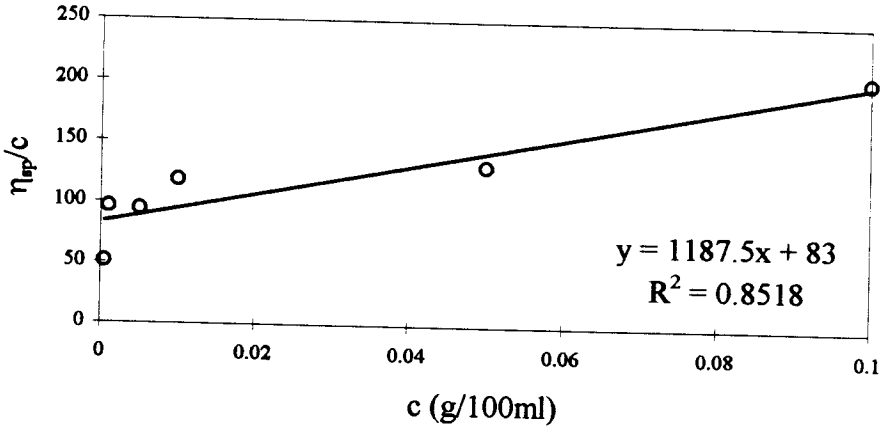


Figura 4.4: Determinação da viscosidade intrínseca para a amostra II

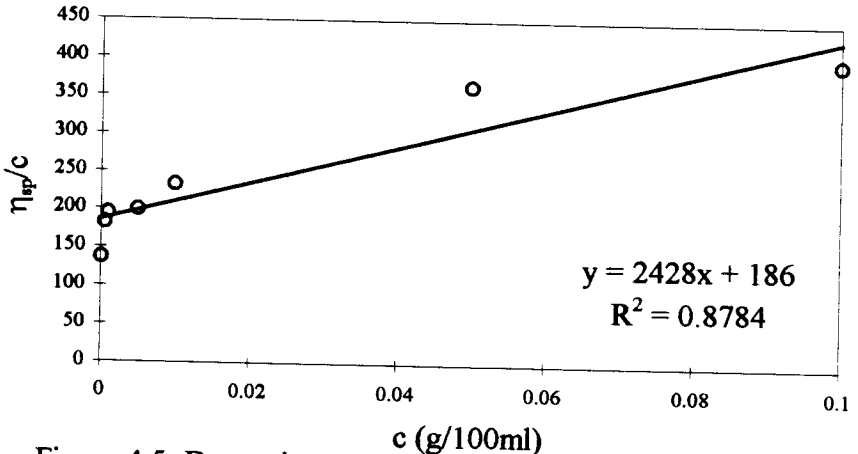


Figura 4.5: Determinação da viscosidade intrínseca para a amostra III

A constante k_H (constante de Huggins) é uma característica das soluções que indica o grau de interação entre as cadeias, que faz com que a viscosidade do sistema aumente mais ou menos rapidamente com o aumento da concentração (Elfak *et al.*, 1977). A baixas concentrações o valor de k_H é dado pela seguinte equação (Huggins, 1942):

$$\frac{\eta_{sp}}{c} = [\eta] + k_H[\eta]^2 c \tag{4.2.4}$$

Linearizando, fica:

$$\frac{\eta_{sp}}{c[n]} = 1 + k_H c[\eta] \tag{4.2.5}$$

As figuras 4.6 a 4.8 mostram os ajustes e os valores de k_H para as três amostras e a tabela 4.3 resume os valores de $[\eta]$ e k_H encontrados.

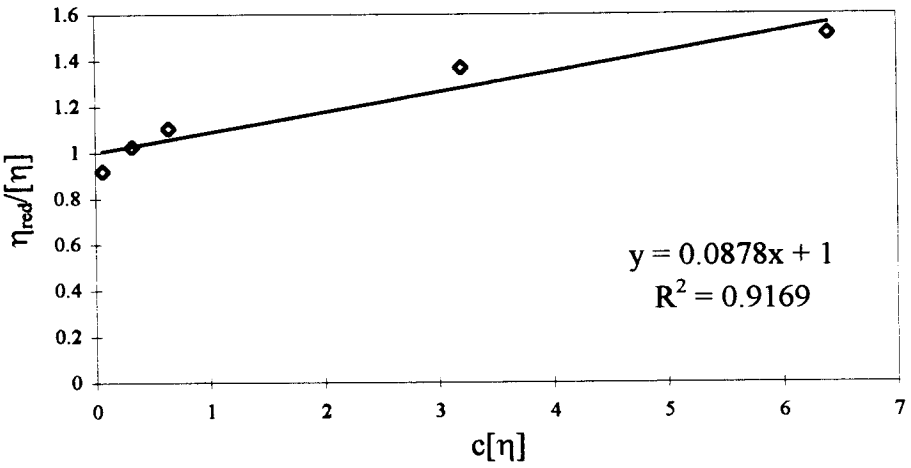


Figura 4.6: Determinação do coeficiente de interação de Huggins: CMC I

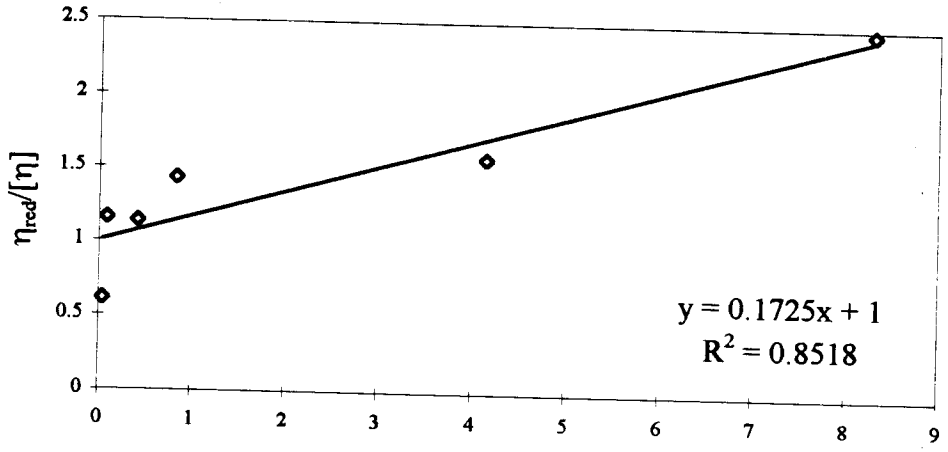


Figura 4.7: Determinação do coeficiente de interação de Huggins: CMC II

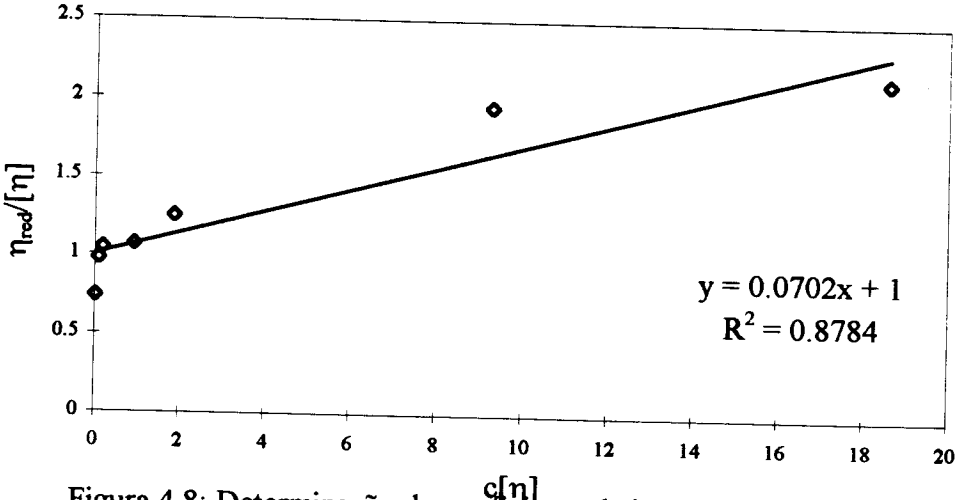


Figura 4.8: Determinação do coeficiente de interação de Huggins: CMC III

Tabela 4.3: Viscosidade intrínseca e do coeficiente de interação de Huggins

Amostra	[η] (100ml/g)	k_H
CMC I	64	0,09
CMC II	83	0,17
CMC III	186	0,07

O valor de 0,07 para a amostra III provavelmente está subestimado, porque se espera uma maior facilidade e interação entre moléculas de cadeia mais longa.

A faixa de valores de viscosidade intrínseca encontrados está coerente com o encontrado por Kokini e Plutchok (1987): $[\eta]$ = 12215,6 ml/g para CMC de peso molecular médio de $1{,}27.10^6$ g/mol determinado por cromatografia de exclusão por tamanho.

Como visto, a influência da concentração nas propriedades reológicas de polímeros está vinculada à influência do peso molecular. Uma maneira de se avaliar esses efeitos é observar a viscosidade específica em função de uma concentração reduzida, o produto $c.[\eta]$, chamado de *coil overlap parameter*. Essa análise permite detectar a concentração crítica c*, a partir da qual mudanças na conformação da cadeia que levam o sistema a sair da região chamada de regime diluído. Nesse ponto, a inclinação da reta que relaciona η_{sp} com $c[\eta]$ aumenta. Valores típicos para as inclinações dessas retas são em torno de 1 para a região de regime diluído e em torno de 3 a 5 para a região de regime semi-diluído (Launay *et al.*, 1986).

A figura 4.9 mostra a variação da viscosidade específica das soluções das amostras I, II e III a concentrações de 0,0001% a 1,5%. Observando a figura 4.9, nota-se que na maioria das concentrações o regime é diluído e o valor de $c[\eta]$=4 no ponto crítico é alto quando comparado com outras gomas (Morris *et al.*, 1981 e Yoo *et al.*, 1994). Isso mostra que apenas em altas concentrações começará a haver emaranhamento considerável e justifica o fato de que nenhuma das curvas de módulos dinâmicos em função da freqüência nos testes oscilatórios atingiu a região de platô, onde o emaranhamento faz com que os módulos G' e G" sejam independentes da freqüência de oscilação ω, como será discutido no item 4.3.1.

Nessa figura os dados de viscosidade até 0,1% de concentração foram obtidos no viscosímetro de Cannon-Fenske assumindo que essas soluções tinham comportamento newtoniano. Para as concentrações a partir de 0,5%, os dados de viscosidade plotados são os valores de η_o obtidos nos testes dinâmicos a 20°C.

Launay *et al.* (1986) mostram que pode haver uma zona de transição próxima a c*, e que apenas após uma segunda concentração crítica c** estaria caracterizado o início do regime semi-diluído. Essa pode ser a explicação para o valor da segunda tangente estar abaixo do esperado.

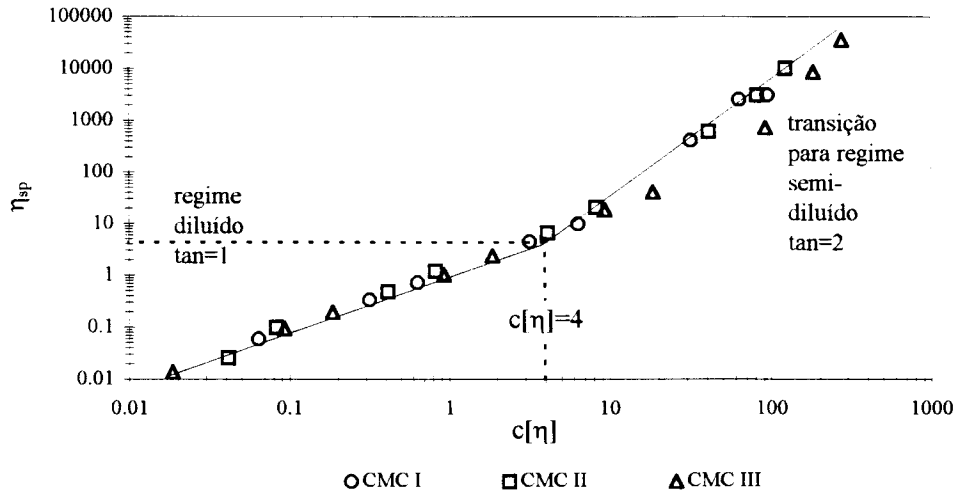


Figura 4.9: Efeito da concentração e do peso molecular na viscosidade

Novamente aqui se vê que a amostra III se distancia do comportamento das outras. Isso se dá porque o valor de k_H baixo, ou seja, baixa interação molecular, implica em uma concentração maior para se descaracterizar o regime diluído. As tangentes foram obtidas a partir dos dados apenas das amostras I e II.

Combinando a Lei de Huggins com o método gráfico de observação da concentração crítica pode-se confirmar analiticamente os valores de c*.

Por Huggins, temos:

$$\eta_{sp} = c[\eta] + k_H c^2 [\eta]^2 \tag{4.2.6}$$

Pela figura 4.9, temos:

$$\log \eta_{sp} = A + B \log(c[\eta]) \tag{4.2.7}$$

ou seja:

$$\eta_{sp} = a.(c[\eta])^B \tag{4.2.8}$$

onde: A= log (a)

No regime diluído, a tangente é aproximadamente 1, ou seja, B≈1. Portanto:

$$\eta_{sp} = a.c[\eta] \qquad (4.2.9)$$

O valor de a só é constante quando o produto $k_H.c.[\eta]$ for zero. A concentração máxima na qual esse produto tenda a zero é a concentração crítica. Ela será maior quanto menores forem o peso molecular, representado por $[\eta]$, e o coeficiente de interação molecular, k_H. Por isso se espera que a amostra III deixe de se comportar como solução diluída a concentrações mais baixas que a amostra II e que a amostra I. A preparação das soluções deveria ter eliminado os efeitos de repulsão existentes nas cadeias de polieletrólitos. A preparação de soluções de polímeros não iônicos pode ser feita apenas pela diluição em água, mas no caso do CMC a força iônica deveria ter sido controlada. Caraschi (1993) dissolveu os sais de CMC em água mili-Q, aqueceu as soluções a 80°C por 2 minutos, resfriou e adicionou uma solução de NaCl à solução de polímero. Essa nova solução foi novamente aquecida a 80°C, resfriada e filtrada em membrana millipore antes das medidas de viscosidade serem feitas. A preparação das amostras sem esse cuidado é a maior fonte de erro da determinação feita neste trabalho.

4.3. Ensaios dinâmicos

Para a observação das propriedades reológicas obtidas em ensaios dinâmicos, foram feitas varreduras de freqüência entre 0,06 s^{-1} e 240 s^{-1}, que são os valores mínimo e máximo possíveis no Vilastic. O programa de aquisição de dados possui um filtro que permite ao operador verificar quais são os pontos não confiáveis e a possível causa de erro (diâmetro inadequado ou faixa de freqüência na qual não é possível aplicar dada deformação). Depois de filtrados, os dados mais confiáveis estiveram entre 0,6 e 60 s^{-1}.

Para verificar a faixa de deformação na qual a viscoelasticidade é linear (módulos de armazenamento independentes de γ), foram feitas varreduras de deformação a freqüências constantes, contidas no intervalo a ser usado para as varreduras de freqüência a deformação constante. Para cada material, a dada temperatura, viscosidade intrínseca e concentração, eram necessários cerca de quatro ou cinco testes de varredura de deformação para a verificação da faixa de viscoelasticidade linear. As freqüências constantes utilizadas nesses testes foram de 0,1, 1,0 e 10 Hz para todas as amostras, e 0,01 Hz ou 0,05 Hz nos poucos casos em que foi possível obter medidas confiáveis a freqüências tão baixas.

As figuras 4.10 a 4,12 mostram um exemplo de verificação da faixa de viscoelasticidade linear feita para a amostra I.

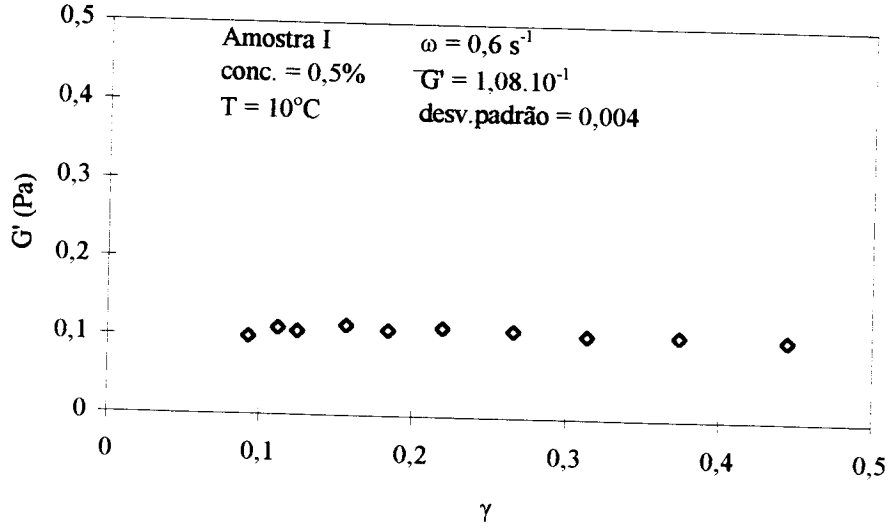


Figura 4.10: Varredura de deformação para ω=0,6 s^{-1}

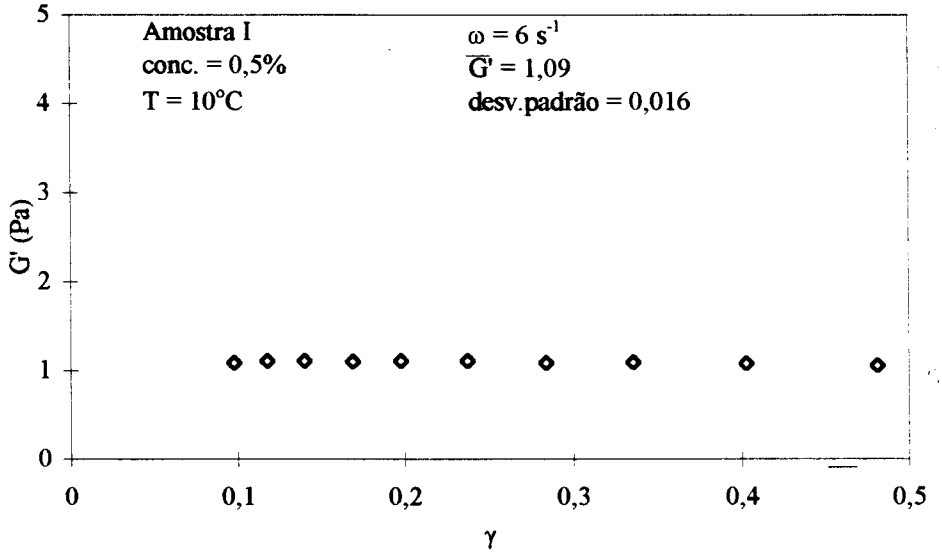


Figura 4.11: Varredura de deformação para ω=6 s^{-1}

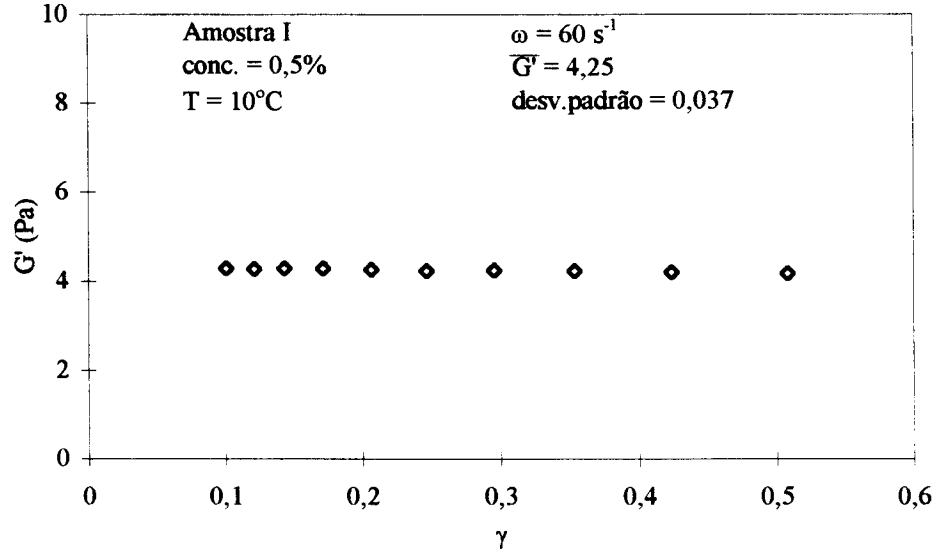


Figura 4.12: Varredura de deformação para ω=60 s^{-1}

Uma vez verificada a faixa de linearidade em diversas freqüências, foram feitas as varreduras de freqüência para todas as soluções, usando um determinado nível de pressão na membrana responsável pelo deslocamento do fluido (ver descrição no apêndice B). Esses testes prévios de varredura de freqüência devem ser feitos para saber qual a faixa de deformação o equipamento consegue aplicar naquele material e então decidir qual a deformação constante será imposta nas varreduras de freqüência, que geram espectros como o da figura 4.3. Essa deformação deve obedecer a duas condições: estar na região

linear nas varreduras de deformação e estar na faixa indicada pelo equipamento como possível de ser aplicada com confiabilidade. Caso a segunda condição não seja cumprida, o nível de pressão a ser aplicada na membrana oscilatória deve ser alterado, ou se deve-se buscar outro diâmetro de capilar. É importante que se use a máxima deformação possível dentro da faixa de viscoelasticidade linear, pois quanto menor a deformação aplicada, mais dependente da sensibilidade do equipamento ficam os resultados. Tanto freqüências baixas como deformações baixas são condições em que há mais ruídos durante a aquisição de dados (Wood-Adams e Dealy, 1996).

Contando as varreduras de freqüência e de deformação, foram feitos ao todo mais de 250 testes em estado dinâmico para obtenção dos espectros mecânicos nas 45 condições de teste: três amostras de diferentes pesos moleculares (CMC I, II e III), três concentrações (0,5, 1 e 1,5%) e cinco temperaturas (5, 10, 20, 30 e 40°C).

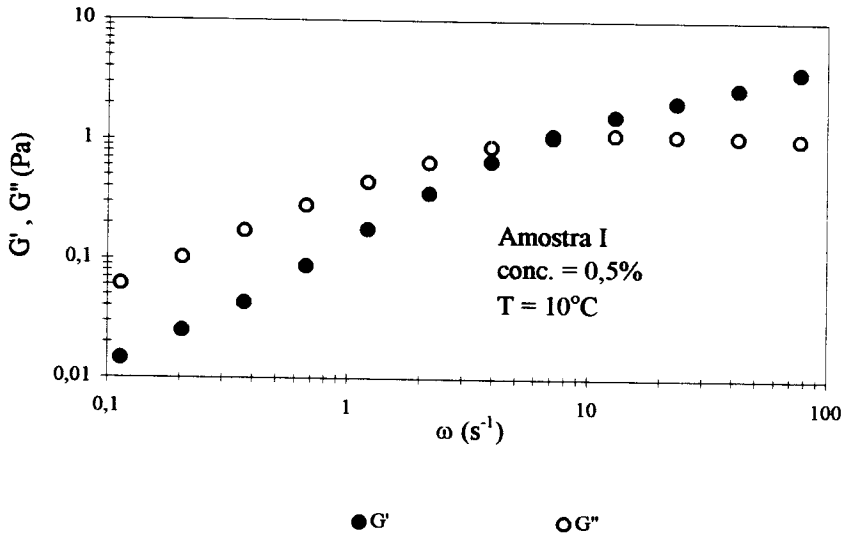


Figura 4.13: Varredura de freqüência para γ=0,3

Para analisar os resultados dos testes dinâmicos, é usual plotar os dados desse tipo de teste em escala log-log porque as faixas de magnitude dessas variáveis são muito amplas, envolvendo aproximadamente de 3 a 6 décadas (Ferry, 1980). A escolha entre analisar os módulos de armazenamento e de dissipação (G' e G") ou das componentes da viscosidade complexa (η' e η") em função da freqüência depende apenas da conveniência para cada tipo de análise, pois G e η por definição são interdependentes.

4.3.1. Efeito da temperatura sobre η_o

Os valores de η_o a diferentes temperaturas foram obtidos das curvas de η' em função da freqüência, como na figura 4.14, e foram usados para a construção das curvas reduzidas do item 4.3.2.

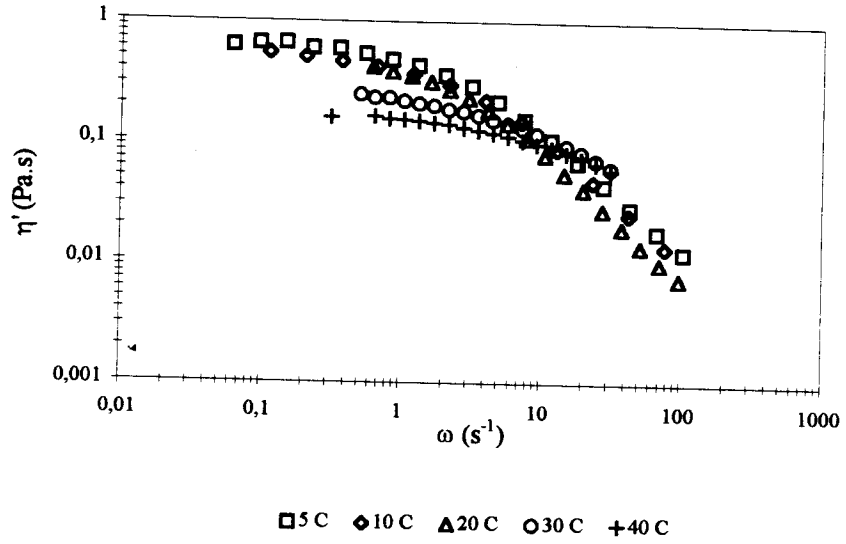


Figura 4.14: Viscosidade dinâmica versus freqüência a diversas temperaturas

A dependência de η_o com a temperatura foi ajustada pela cinética de Arrhenius:

$$\eta_0 A \exp\left(\frac{Ea}{RT}\right) \qquad (4.3.1)$$

A tabela 4.14 é um exemplo de como foram feitas as regressões exponenciais para os três tipos de CMC nas três concentrações estudadas. As constantes obtidas do modelo exponencial (eq. 4.3.1) são mostradas na tabela 4.4.

Tabela 4.4: Constantes do ajuste de η_o com a temperatura pela cinética de Arrhenius

Amostra:	A (Pa.s)	Ea (kJ/mol)	r^2
CMC I 0,5%	3.10^{-6}	28,0	0,9828
CMC II 0,5%	3.10^{-2}	34,3	0,9788
CMC III 0,5%	3.10^{-7}	35,4	0,9461
CMC I 1%	2.10^{-10}	98,9	0,9890
CMC II 1%	4.10^{-11}	94,4	0,9442
CMC III 1%	7.10^{-7}	96,6	0,9656
CMC I 1,5%	9.10^{-7}	97,4	0,9736
CMC II 1,5%	1.10^{-9}	35,4	0,9837
CMC III 1,5%	3.10^{-3}	87,4	0,8740

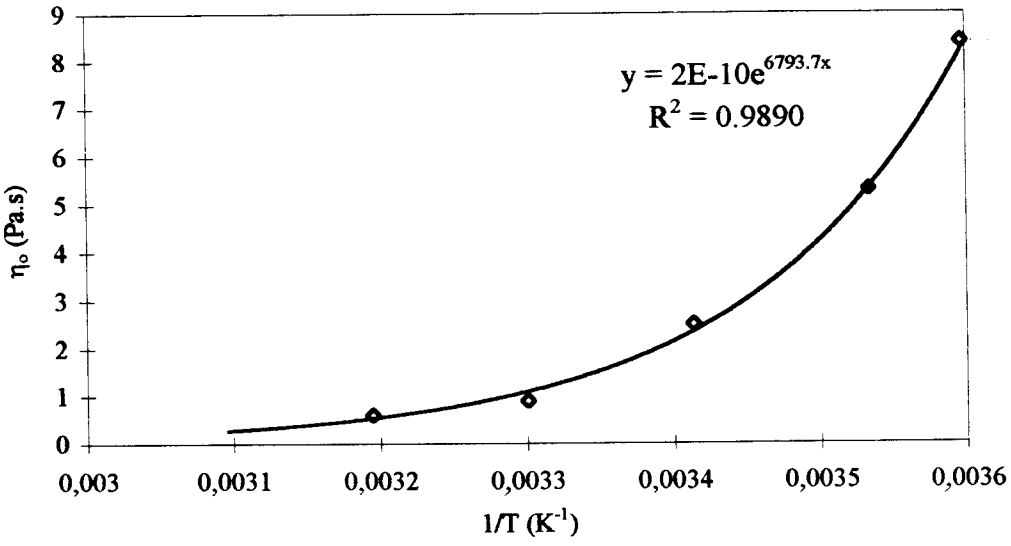


Figura 4.15: Influência da temperatura sobre η_o

Não foi possível fazer a observação experimental de todos os platôs de viscosidade máxima com clareza nas temperaturas abaixo de 20°C nos testes dinâmicos, porque a freqüência necessária para isso está fora da faixa de sensibilidade do equipamento. Nesses casos, o valor de η_o foi estimado a partir dos cálculos das variáveis reduzidas (item 4.3.2), depois da sobreposição das curvas de 20, 30 e 40°C. Foi calculado qual seria o valor de ho necessário para que a sobreposição ocorresse, e depois esse valor foi confirmado a partir de um princípio independente, o da cinética de Arrhenius. A tabela 4.5 mostra os valores de η_o observado pelo gráficos de η' vs. ω e os estimados (°).

Tabela 4.5: Valores de η_o (Pa.s) em diferentes temperaturas

Amostra:	5°C	10°C	20°C	30°C	40°C
CMC I 0,5%	0,6	0,54	0,4	0,24	0,16
CMC I 1,0%	8,4	5,3	2,5	0,9	0,6
CMC I 1,5%	8,5[e]	7,0	3,0	2,2	1,5
CMC II 0,5%	1,0	10,96	0,6	0,31	0,21
CMC II 1,0%	19,5[e]	12,9	3,0	2,28	0,85
CMC II 1,5%	39,5[e]	30,2	10,0	4,8	3,1
CMC III 0,5%	1,6	1,72	0,7	0,6	0,3
CMC III 1,0%	30,2[e]	16,7	8,5	6,22	3,9
CMC III 1,5%	88,1[e]	57,8	35,0	30,0	26,3

[e]: estimadas a partir das outras temperaturas

4.3.2. Método das variáveis reduzidas

Esse método está bem descrito em Bird *et al.* (1987) e em Ferry (1980). Sua finalidade é "condensar" os dados obtidos a várias temperaturas em um só gráfico a uma temperatura de referência (T_o), permitindo assim ampliar a faixa de freqüência ou de taxa de deformação a ser analisada para valores em que os equipamentos não têm confiabilidade ou em que é impossível aplica determinada deformação. Esse método também pode ser aplicado nos testes em estado estacionário.

A grande vantagem desse método é que, realizando testes em uma faixa de temperatura bem ampla, pode-se fazer uma "colagem" das várias regiões por que passa o fluido. Por exemplo: uma solução de polímero é testada com a mesma varredura de freqüência a três temperaturas, T1>T2>T3. Em T1, encontra-se curvas típicas da região inicial de freqüências baixas, e não é possível observar o ponto onde o valor de G' ultrapassa G". Em T2 observa-se esse ponto, e em T3 observa-se o platô elastomérico, típico de géis. A figura 4.16, adaptada de Giboreau *et al.* (1994), ilustra esse exemplo.

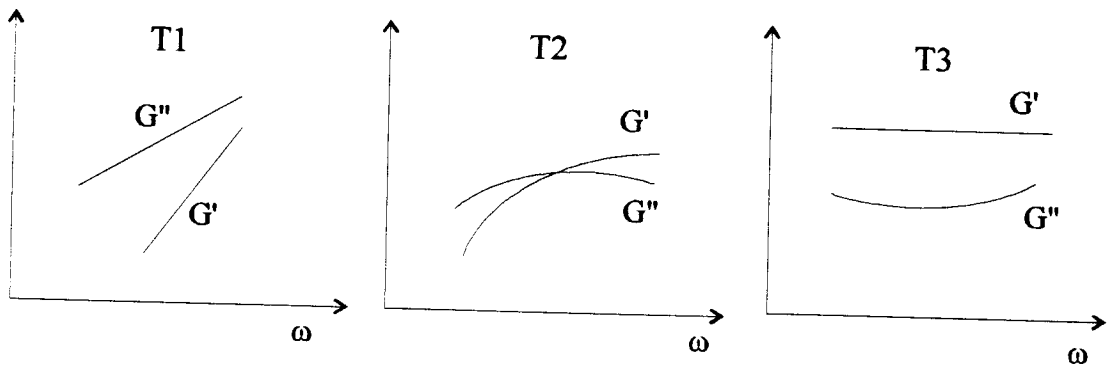


Figura 4.16: Exemplo de varreduras de freqüência a temperaturas diferentes

Com esses dados, pode-se construir, através do método das variáveis reduzidas, uma só curva a uma temperatura de referência, ampliando a faixa de freqüência a ser analisada.

Para fazer a sobreposição dos dados, é preciso um fator que desloque a freqüência/taxa de deformação na horizontal (conhecido como a_T) e de outro que desloque h ou G na vertical, ou seja, os dados são deslocados pela escolha de um fator de escala adequado.

Esses fatores de escala são descritos em Bird *et al.* (1987) como:

$$a_T = \frac{\eta_o(T)T_o\rho_o}{\eta_o(T_o)T\rho} \tag{4.3.2}$$

$$G'_r(\omega, T_o) = G'(\omega, T)\frac{T_o\rho_o}{T\rho} \tag{4.3.3}$$

$$G''_r(\omega, T_o) = G''(\omega, T)\frac{T_o\rho_o}{T\rho} \tag{4.3.4}$$

$$\eta'_r(\omega, T_o) = \eta'(\omega, T)\frac{T_o}{a_T T} \tag{4.3.5}$$

$$\eta''_r(\omega, T_o) = \eta''(\omega, T)\frac{T_o}{a_T T} \tag{4.3.6}$$

A determinação da densidade das soluções em picnômetro é muito difícil, principalmente às temperaturas de 5 e 10°C nas quais, além da dificuldade de se evitar

incorporação de ar, há o fato de que as amostras não passam pela abertura do psicrômetro. Testes prévios feitos às temperaturas de 20 a 40°C não mostraram alteração considerável na densidade. O termo ρ_o/ρ foi assumido igual a 1 nos cálculos.

Os resultados de G'_r e G''_r a 20°C em função da freqüência reduzida ($a_T.\omega$) são mostrados nas figuras 4.17 a 4.25.

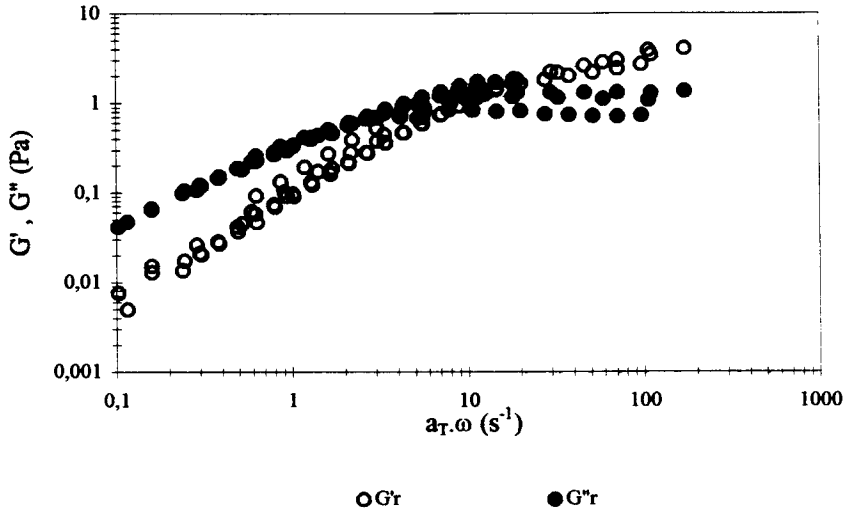


Figura 4.17: Módulos de armazenamento e de dissipação reduzidos a uma temperatura de referência de 20°C: CMC I, concentração = 0,5%

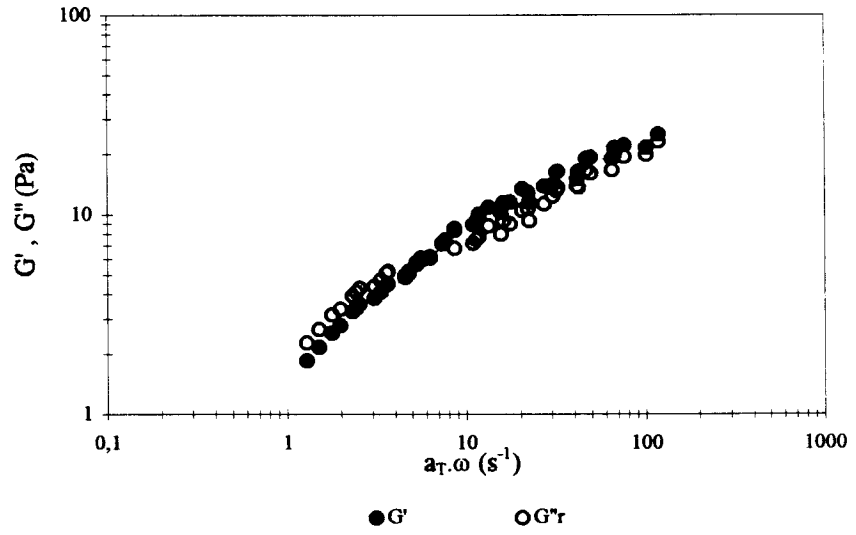


Figura 4.18: Módulos de armazenamento e de dissipação reduzidos a uma temperatura de referência de 20°C: CMC I, concentração = 1,0%

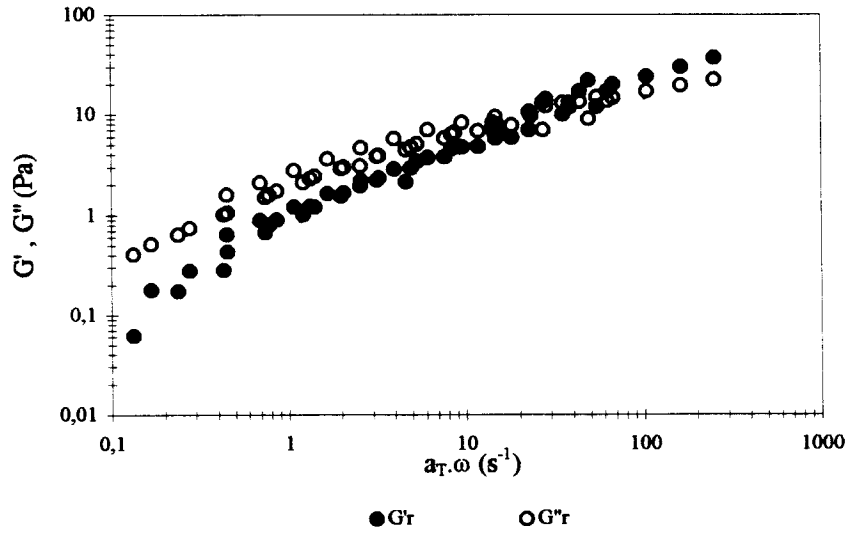


Figura 4.19: Módulos de armazenamento e de dissipação reduzidos a uma temperatura de referência de 20°C: CMC I, concentração = 1,5%

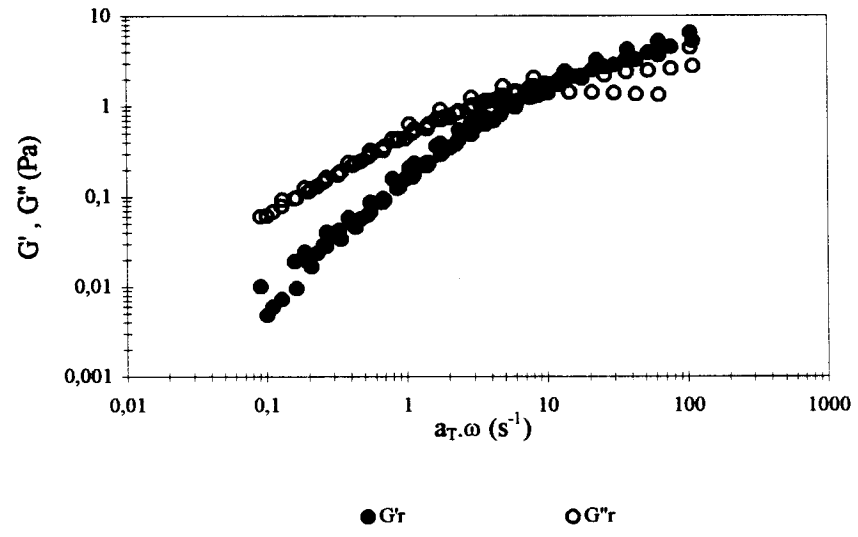


Figura 4.20: Módulos de armazenamento e de dissipação reduzidos a uma temperatura de referência de 20°C: CMC II, concentração = 0,5%

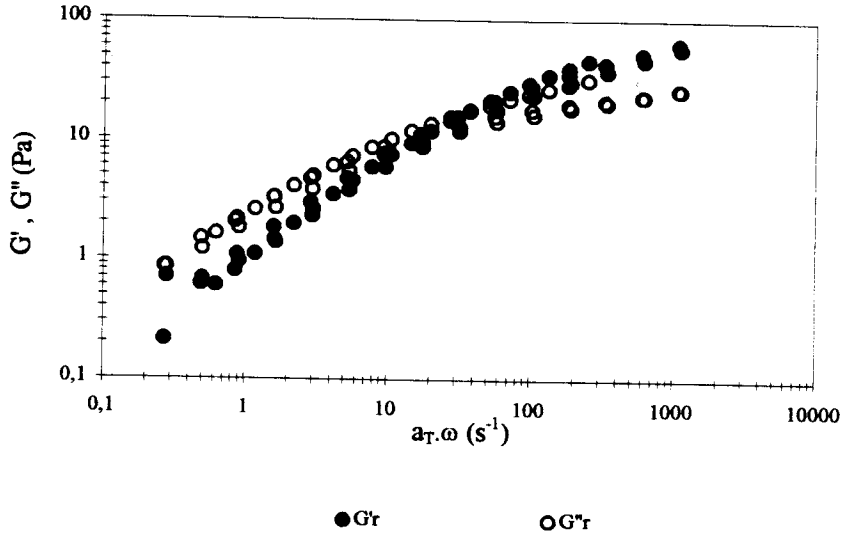


Figura 4.21: Módulos de armazenamento e de dissipação reduzidos a uma temperatura de referência de 20°C: CMC II, concentração = 1,0%

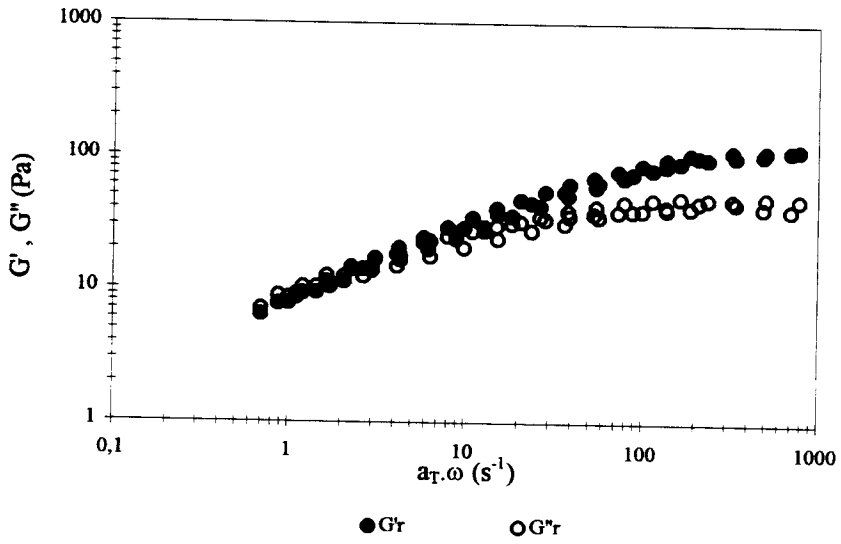


Figura 4.22: Módulos de armazenamento e de dissipação reduzidos a uma temperatura de referência de 20°C: CMC II, concentração = 1,5%

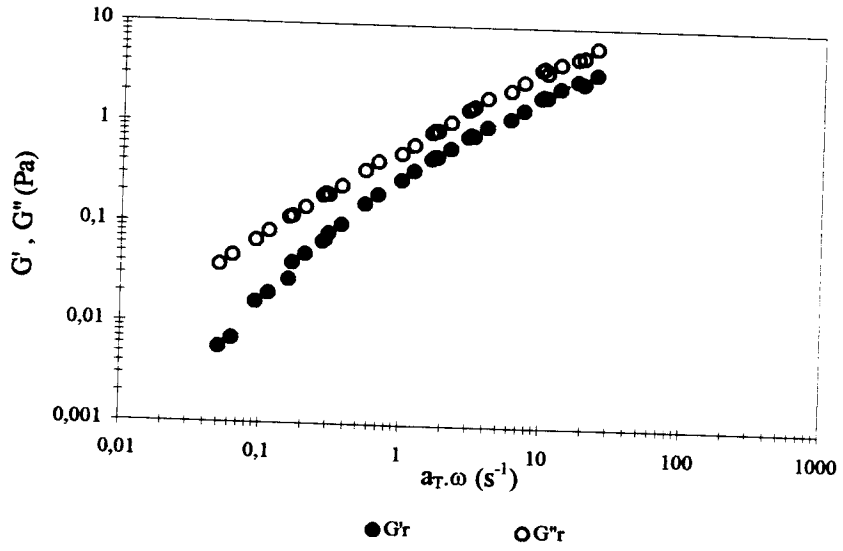


Figura 4.23: Módulos de armazenamento e de dissipação reduzidos a uma temperatura de referência de 20°C: CMC III, concentração = 0,5%

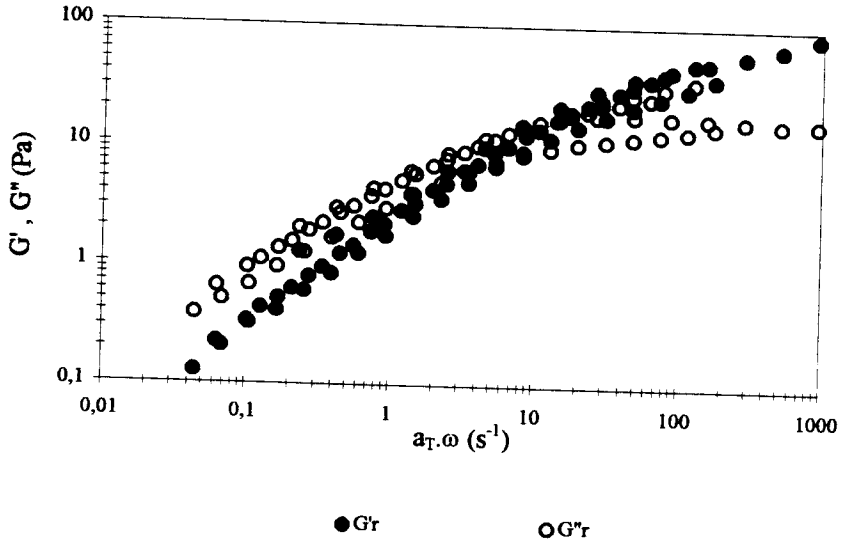


Figura 4.24: Módulos de armazenamento e de dissipação reduzidos a uma temperatura de referência de 20°C: CMC III, concentração = 1,0%

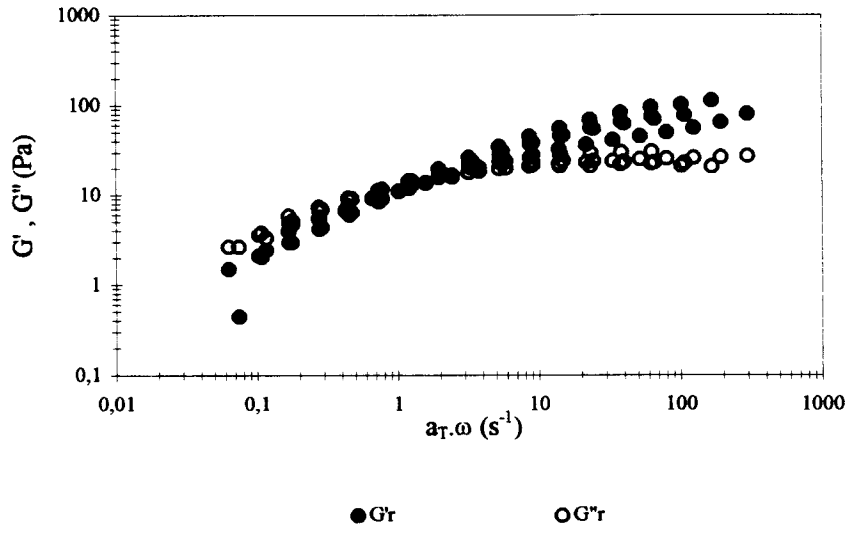


Figura 4.25: Módulos de armazenamento e de dissipação reduzidos a uma temperatura de referência de 20°C: CMC III, concentração = 1,5%

Nota-se nessas figuras que o método foi aplicado com sucesso, sendo que a maior coincidência ocorreu para o módulo de armazenamento, podendo-se condensar os gráficos a diversas temperaturas e ampliando a faixa de freqüência dos espectros serem analisadas.

Uma fonte de erro importante, que na verdade é a única dificuldade de aplicação desse método, é a determinação dos valores de η_o para temperaturas baixas, concentrações altas ou peso molecular alto. Esse desvio é carregado para o parâmetro a_T, que é responsável pelo deslocamento das curvas na horizontal e para os cálculos das componentes da viscosidade dinâmica em todas as temperaturas, prejudicando também o deslocamento na vertical e resultando numa "nuvem" de pontos nem sempre muito precisa ao redor dos dados de 20°C.

Para todas as condições testadas observa-se que as curvas passam pela chamada região inicial de baixas freqüências, ou estado diluído, onde G" é maior que G', indicando que a amostra é mais viscosa que elástica. Nessa região G" é diretamente proporcional a ω e G' é diretamente proporcional a ω^2, o que faz com que os valores de G' e G" se igualem no chamado "ponto de gel". Acima dessa freqüência, G' torna-se maior que G", atinge um platô e, dependendo da diferença de valores de G' e G", pode-se dizer se o gel formado é forte (covalente) ou fraco (físico) (Graessley, 1984). Não se observa em nenhuma das

figuras o desenvolvimento do platô onde G' é constante com w devido aos emaranhamentos. Nessa situação, G' é chamado de módulo de platô (G_N^o). Materiais polidispersos não exibem esse platô na curva de módulo de armazenamento (Ferry, 1980), mas se necessário ele pode ser calculado, como fizeram Wood-Adams e Dealy (1996) para verificar a utilidade das medidas reológicas para estimar a distribuição de peso molecular para polietileno.

Existe uma propriedade importante observada para polímeros fundidos (Bretas, 1995), que é o deslocamento do ponto em que G'= G" para a esquerda com o aumento do peso molecular, mostrando que cadeias maiores têm mais facilidade de se emaranhar, atingindo esse ponto a freqüência de deformação menores. Esse comportamento foi observado apenas nas amostras concentradas a 1,5%, mas os pesos moleculares das amostras utilizadas não são diferentes em muitas ordens de grandeza, de maneira que o efeito do peso molecular seja dominante.

Uma observação importante é que G_N^o é independente do peso molecular (Bird, 1987), ou seja, quando se plota G' versus ω para diferentes pesos moleculares, a tendência é que todas as curvas tenham o mesmo valor de G_N^o. Nas figuras 4.26 a 4.28 essa tendência pode ser observada, embora não se tenha alcançado um valor estável de platô. Para maior clareza, nesses gráficos serão apresentados apenas os dados de 20°C.

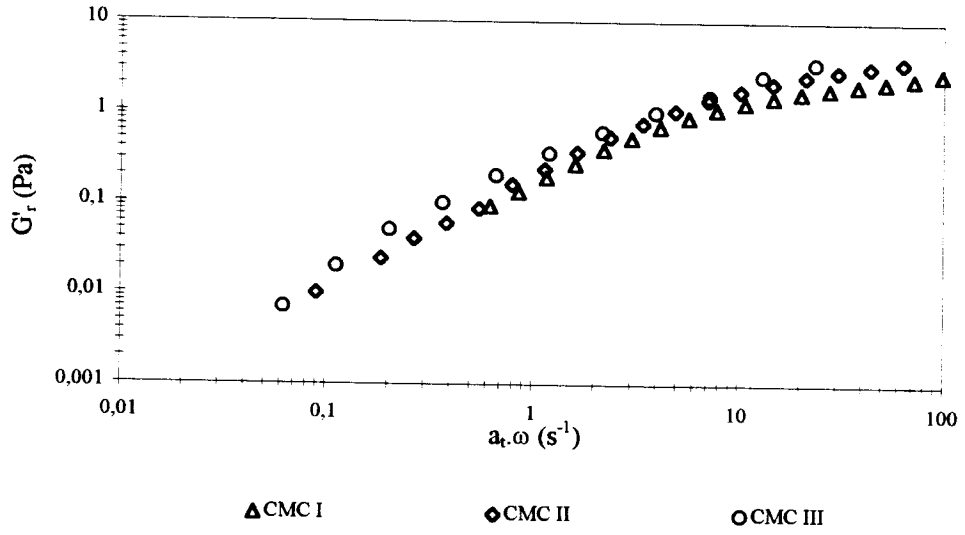


Figura 4.26: Efeito do peso molecular no módulo de armazenamento: concentração=0,5%

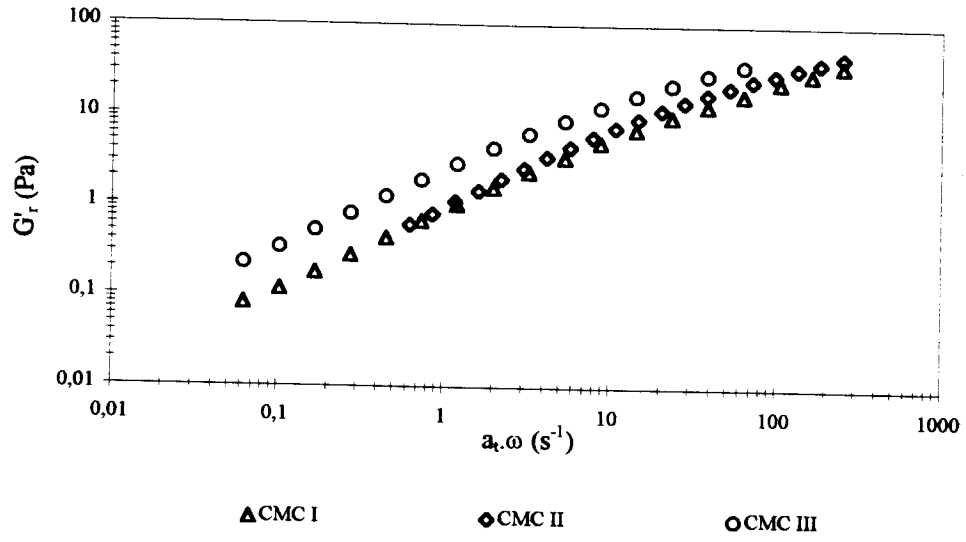


Figura 4.27: Efeito do peso molecular no módulo de armazenamento: concentração=1,0%

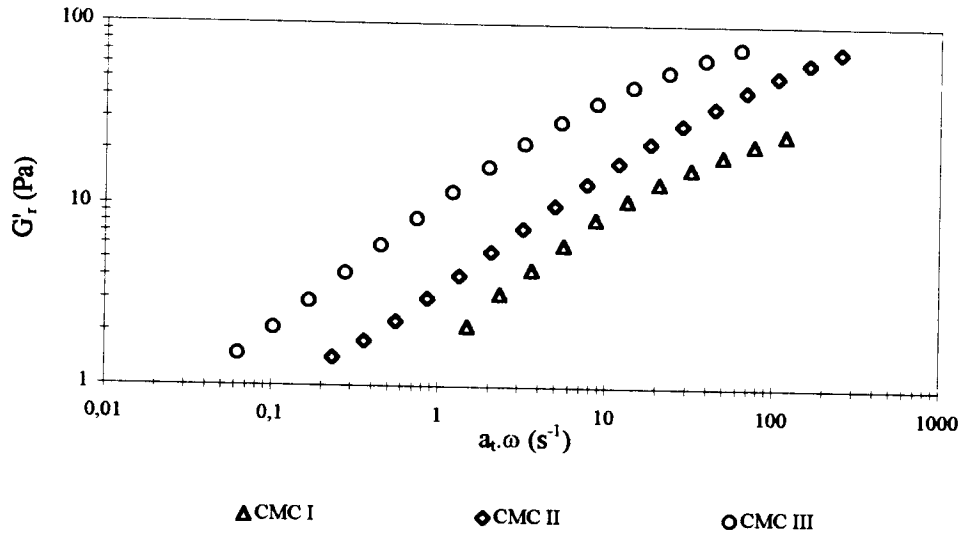


Figura 4.28: Efeito do peso molecular no módulo de armazenamento: concentração=1,5%

Nas três figuras acima se observa que há uma tendência a um platô, embora não haja indicação de que as amostras de peso molecular maior alcancem esse valor a freqüências menores, como se espera. Para se ter exemplos bem claros que confirmem o que prevê a teoria de polímeros, é necessário trabalhar com amostras de pesos moleculares diferentes em várias ordens de grandeza, com distribuição de peso molecular estreita para que fique nítido o platô ao longo de uma faixa de freqüência grande o suficiente e ter controle sobre a força iônica das soluções, para que as observações a respeito da facilidade ou dificuldade de emaranhamento sejam atribuídas apenas ao tamanho da cadeia.

É possível observar nessas figuras que quanto maior o peso molecular, maior é o módulo de armazenamento, ou seja, maior é a característica elástica da solução. Comparando as três figuras, vê-se que essa influência do tamanho da cadeia é mais nítida quanto maior fora a concentração das soluções.

A influência da concentração no módulo de armazenamento é mostrada nas figuras 4.29 a 4.31 a seguir. Novamente a quantidade de dados experimentais foi reduzida para facilitar a observação das figuras. Os dados mostrados foram obtidos a 20°C.

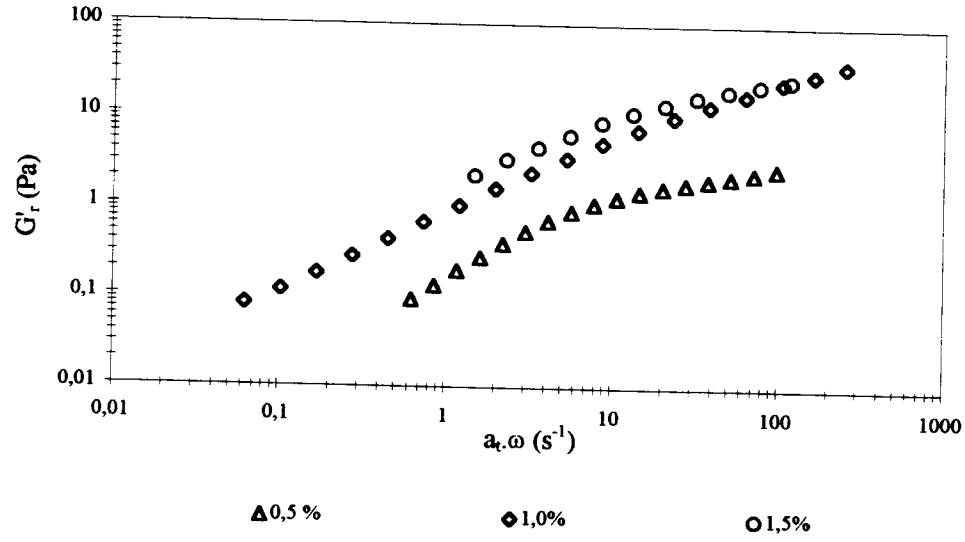


Figura 4.29: Efeito da concentração no módulo de armazenamento: CMC I

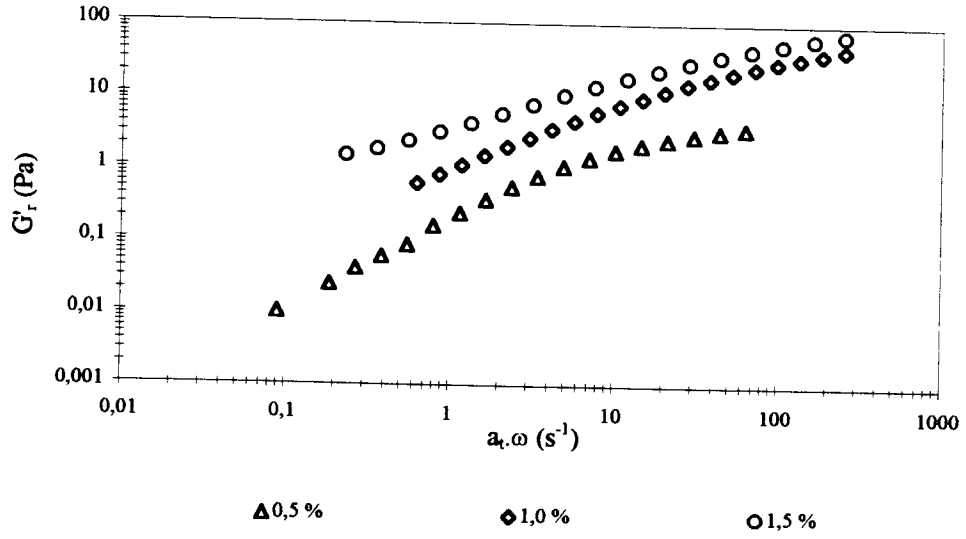


Figura 4.30: Efeito da concentração no módulo de armazenamento: CMC II

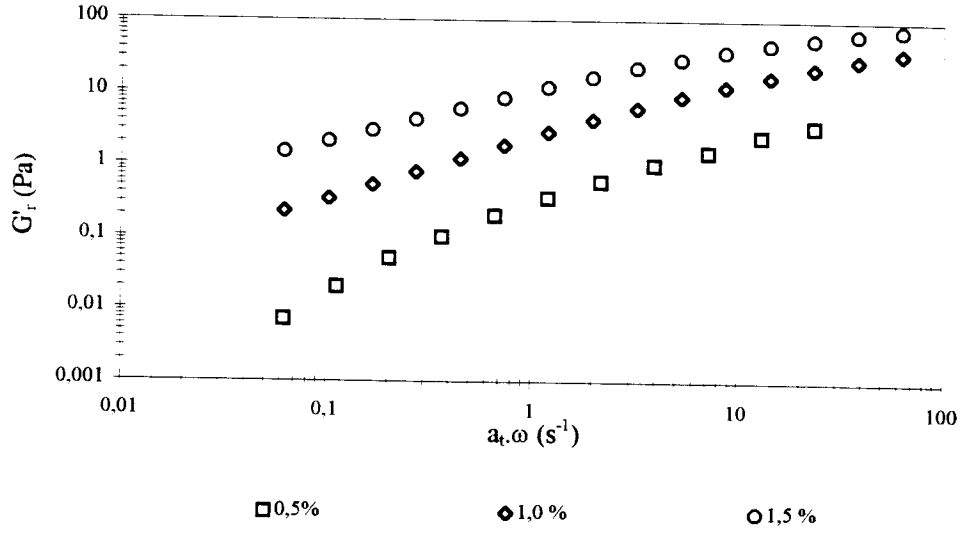


Figura 4.31: Efeito da concentração no módulo de armazenamento: CMC III

Como se espera, as soluções mais concentradas mostraram módulos de armazenamento maiores, ou seja, são mais elásticas.

Comparando as três figuras acima, observa-se que a dependência da característica elástica com a concentração é mais acentuada quanto maior for o peso molecular. Também se pode observar que a relação entre G' e concentração não é direta. Isso foi observado durante o manejo das soluções. A solução a 0,5% de concentração não mostrava efeito considerável de recolhimento quando transportada de um recipiente a outro. Já as soluções a 1,0 e 1,5% de concentração se recolhiam (voltavam ao interior do recipiente) quando interrompido o transporte. Essa característica de recolhimento é um indicativo do grau de elasticidade, da capacidade do fluido de armazenar parte da energia durante o escoamento, o que é responsável pela "memória" que as soluções concentradas a 1,0 e 1,5% aparentavam ter. Uma ilustração desse efeito em um caso extremo de alta elasticidade, é mostrado na figura 4.32. Essa figura foi extraída de Bird (1987) e mostra a seqüência de transporte de um líquido elástico de um recipiente a outro e o recolhimento após cessar o transporte.

Figura 4.32. Efeito de recolhimento de uma solução viscoelástica

Outra observação visual de que a característica elástica das soluções a 1,0 e 1,5% era mais próxima do que entre 0,5% e 1,0%, pôde ser feita durante o preparo das amostras. As soluções a 1,0 e 1,5% "escalavam" o eixo do agitador, ou seja, mostravam um efeito *climbing de Weissenberg* mais intenso que as soluções de 0,5%. Esse efeito é ilustrado na figura 4.33, extraída de Barnes (1989), na qual uma solução de poliisobutileno em polibuteno exibe nitidamente a "escalada" sobre o eixo de agitação.

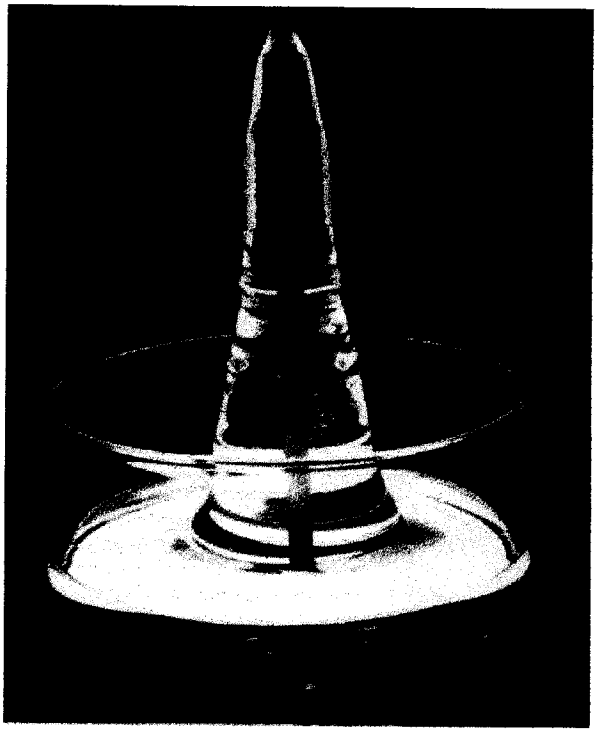


Figura 4.33: Ilustração do efeito de Weissenberg de uma solução viscoelástica

4.4. Predição de propriedades reológicas em estado estacionário e dinâmico a partir do modelo constitutivo de Bird- Carreau

O modelo constitutivo de Bird-Carreau, baseado nas equações 4.4.1 a 4.4.10, foi usado para predizer as propriedades reológicas das soluções de CMC estudadas. Esse modelo foi desenvolvido para descrever o comportamento de redes de macromoléculas fisicamente emaranhadas *(physically crosslinked polymer chains)*, sendo que esses emaranhamentos são causados ou destruídos pela deformação. O modelo de Bird-Carreau é uma extensão do modelo de Maxwell e usa quatro constantes empíricas (α_1, α_2, λ_1, λ_2) e o valor do primeiro platô newtoniano (η_o). Os valores de α_1 e λ_1 são obtidos do gráfico log-log de η versus $\dot{\gamma}$ (estado estacionário) e α_2 e λ_2 do gráfico log-log de η' versus ω (estado dinâmico), conforme a figura 4.34.

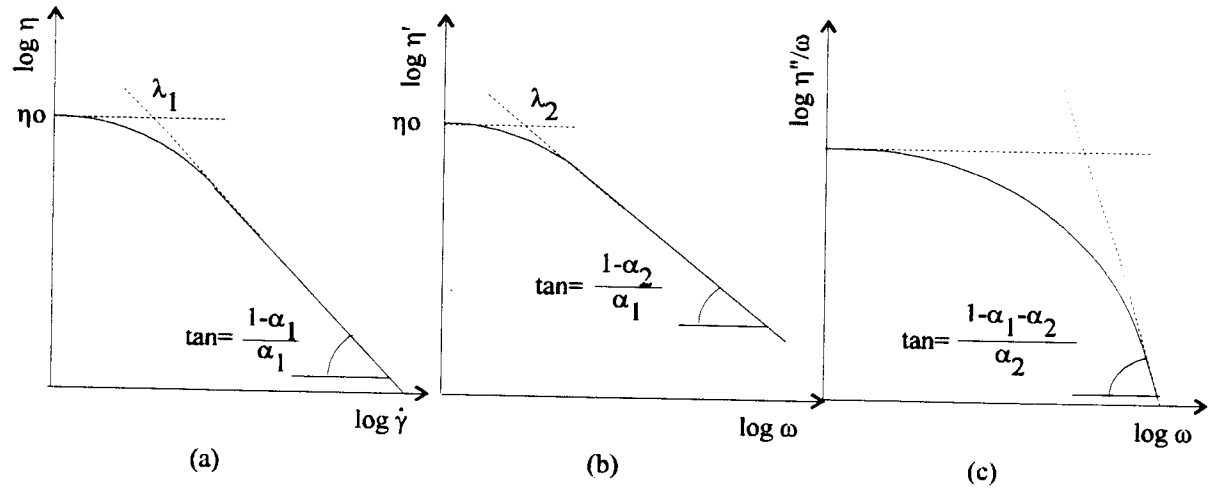


Figura 4.34: Determinação dos parâmetros para o modelo constitutivo de Bird-Carreau

Os valores e α_1 e α_2 foram obtidos das curvas (a) e (b), respectivamente. As curvas do tipo (a) foram construídas com os dados de ensaios em estado estacionário que atingiram valores altos de $\dot{\gamma}$, caracterizando bem a região de lei da potência e com a tangente bem definida. No entanto, as curvas do tipo (b) e (c) foram construídas com os dados dos ensaios dinâmicos e, como visto no item 4.3, não se atingiu um platô nítido de G' e G" em nenhum dos ensaios. A faixa de freqüência desses platôs é a mesma que a da reta inclinada em (b) e (c), pois, por definição, G'=η".ω e G"=η'.ω. O valor da tangente da qual é determinado α_2, portanto, não pôde ser observado com exatidão. A estimativa dessas tangentes foi feita com

poucos pontos na região de maior freqüência possível, onde se observava uma tendência de linha reta.

A seqüência de cálculos para obtenção de η_{ap}, η' e η'' pelo modelo de Bird-Carreau foi feita segundo a descrição de Kokini *et al.* (1984).

A predição da viscosidade aparente é:

$$\eta_{ap} = \sum_{i=1}^{\infty} \frac{\eta_p}{1 + (\lambda_{1i}\,\dot{\gamma})^2} \tag{4.4.1}$$

Para altas taxas de deformação, a predição fica:

$$\eta_{ap} = \frac{\pi\eta_o}{Z(\alpha_1) - 1} \cdot \frac{\left(2^{\alpha_1}\lambda_1\,\dot{\gamma}\right)^{(1-\alpha_1)/\alpha_1}}{2\alpha_1\,\mathrm{sen}\left(\frac{1+\alpha_1}{2\alpha_1}\pi\right)} \tag{4.4.2}$$

onde:

$$\lambda_{1i} = \lambda_1 \cdot \left(\frac{2}{i+1}\right)^{\alpha_1} \tag{4.4.3}$$

$$\eta_p = \eta_o \cdot \frac{\lambda_{1i}}{\sum_{i=1}^{\infty} \lambda_{1i}} \tag{4.4.4}$$

$$Z(\alpha_1) = \sum_{j=1}^{\infty} j^{-\alpha_1} \tag{4.4.5}$$

A predição de η' é:

$$\eta' = \sum_{i=1}^{\infty} \frac{\eta_i}{1 + (\lambda_{2i}\omega)^2} \tag{4.4.6}$$

Para altas freqüências:

$$\eta' = \frac{\pi\eta_o}{Z(\alpha_1)-1} \cdot \frac{\left(2\alpha_2\lambda_2\omega\right)^{(1-\alpha_1)/\alpha_2}}{2\alpha_2\,\mathrm{sen}\left(\frac{1+2\alpha_2-\alpha_1}{2\alpha_2}\cdot\pi\right)} \qquad (4.4.7)$$

A predição para η''/ω é:

$$\frac{\eta''}{\omega} = \sum_{i=1}^{\infty} \frac{\eta_i\lambda_{2i}}{1+\left(\lambda_2 i\omega\right)^2} \qquad (4.4.8)$$

Para altas freqüências:

$$\frac{\eta''}{\omega} = \frac{2^{\alpha_2}\lambda_2\pi\eta_o}{Z(\alpha_1)-1} \cdot \frac{\left(2^{\alpha_2}\lambda_2\omega\right)^{(1-\alpha_1-\alpha_2)/\alpha_2}}{2\alpha_2\,\mathrm{sen}\left(\frac{1+\alpha_2-\alpha_1}{2\alpha_2}\cdot\pi\right)} \qquad (4.4.9)$$

onde:

$$\lambda_{2i} = \lambda_2\left(\frac{2}{i+1}\right)^{\alpha_2} \qquad (4.4.10)$$

As somatórias foram feitas até que o termo a ser adicionado fosse menor ou igual a 10^{-6}. O número médio de termos necessários foi de 40.

As figuras 4.35 a 4.43 mostram os dados experimentais de viscosidade aparente em função da taxa de deformação obtidos em estado estacionário e as componentes da viscosidade dinâmica em função da freqüência dos ensaios dinâmicos.

A tabela 4.6 mostra os valores das constantes usadas na modelagem de η, η' e η''/ω. Os valores têm ordem de grandeza semelhante aos encontrados por Plutchok e Kokini (1986) para CMC a 0,5, 0,75, 1 e 1,5% de concentração.

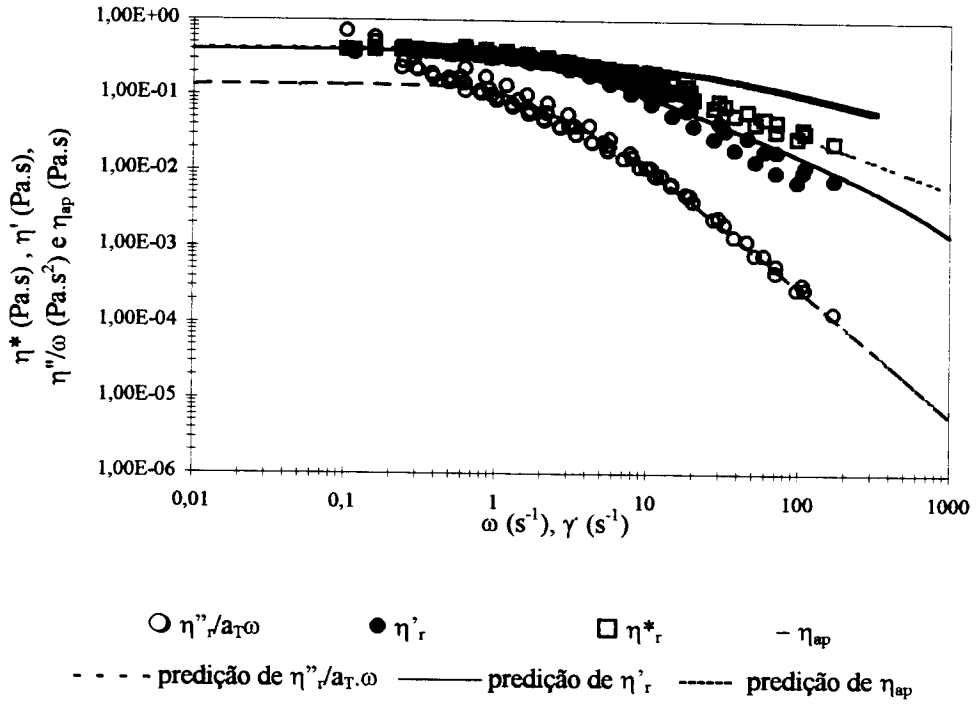


Figura 4.35: Predição pela equação constitutiva de Bird-Carreau para as componentes da viscosidade dinâmica e para a viscosidade aparente: CMC I, concentração = 0,5%

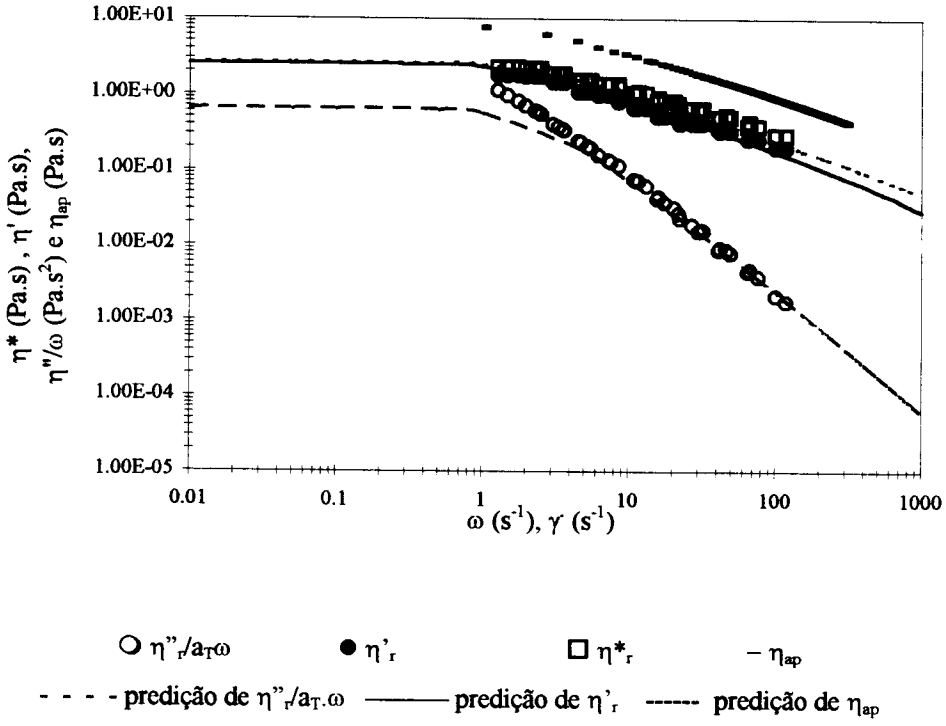


Figura 4.36: Predição pela equação constitutiva de Bird-Carreau para as componentes da viscosidade dinâmica e para a viscosidade aparente: CMC I, concentração = 1,0%

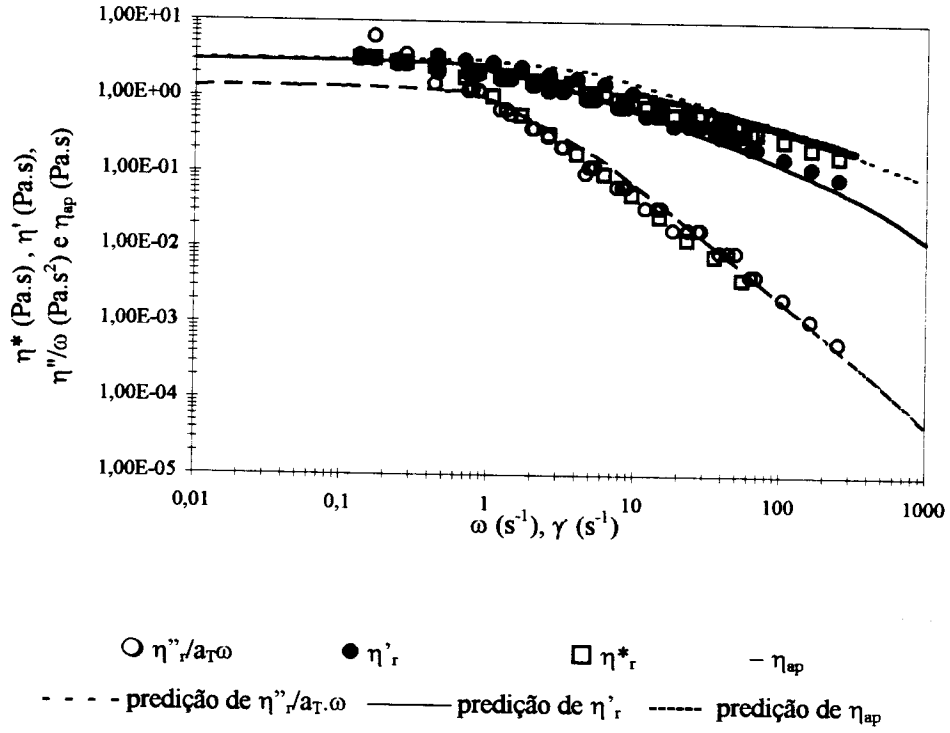


Figura 4.37: Predição pela equação constitutiva de Bird-Carreau para as componentes da viscosidade complexa e para a viscosidade aparente: CMC I, concentração = 1,5%

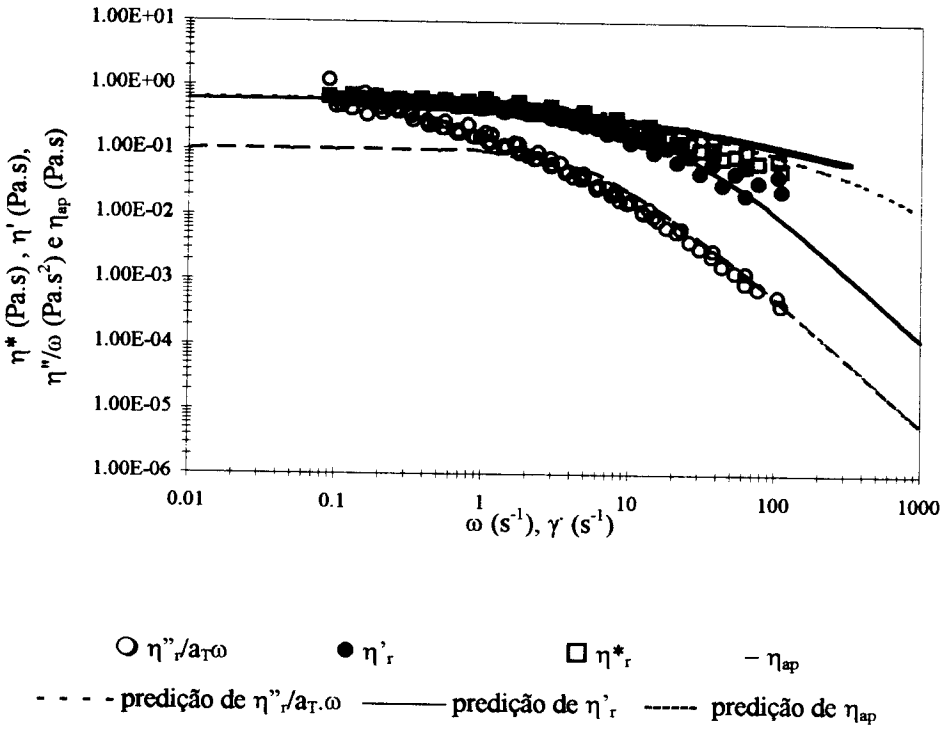


Figura 4.38: Predição pela equação constitutiva de Bird-Carreau para as componentes da viscosidade complexa e para a viscosidade aparente: CMC II, concentração = 0,5%

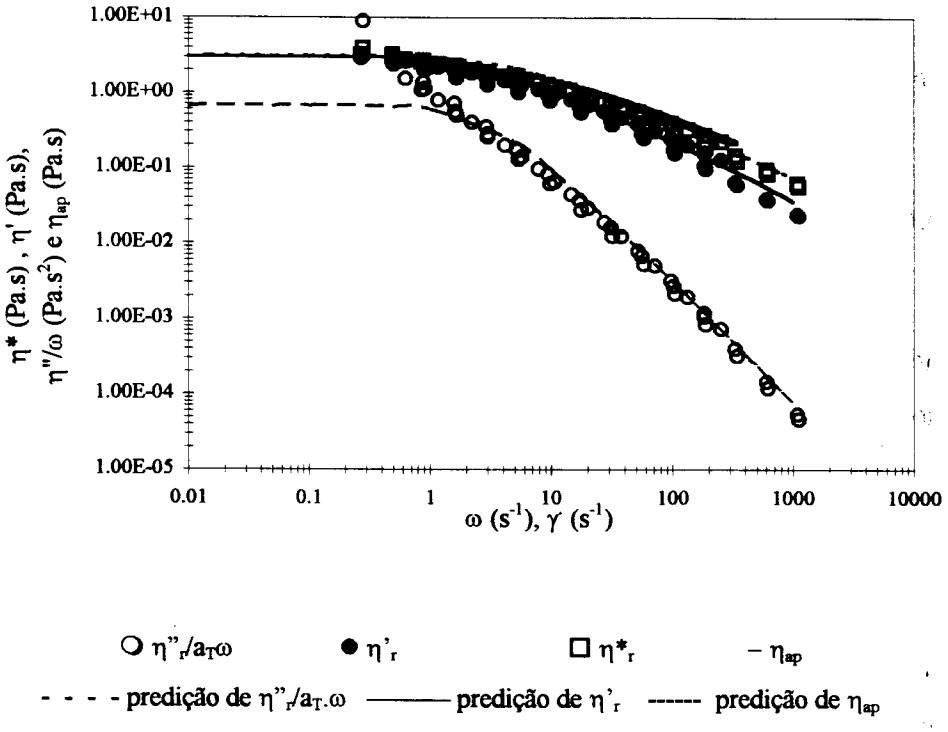


Figura 4.39: Predição pela equação constitutiva de Bird-Carreau para as componentes da viscosidade complexa e para a viscosidade aparente: CMC II, concentração = 1,0%

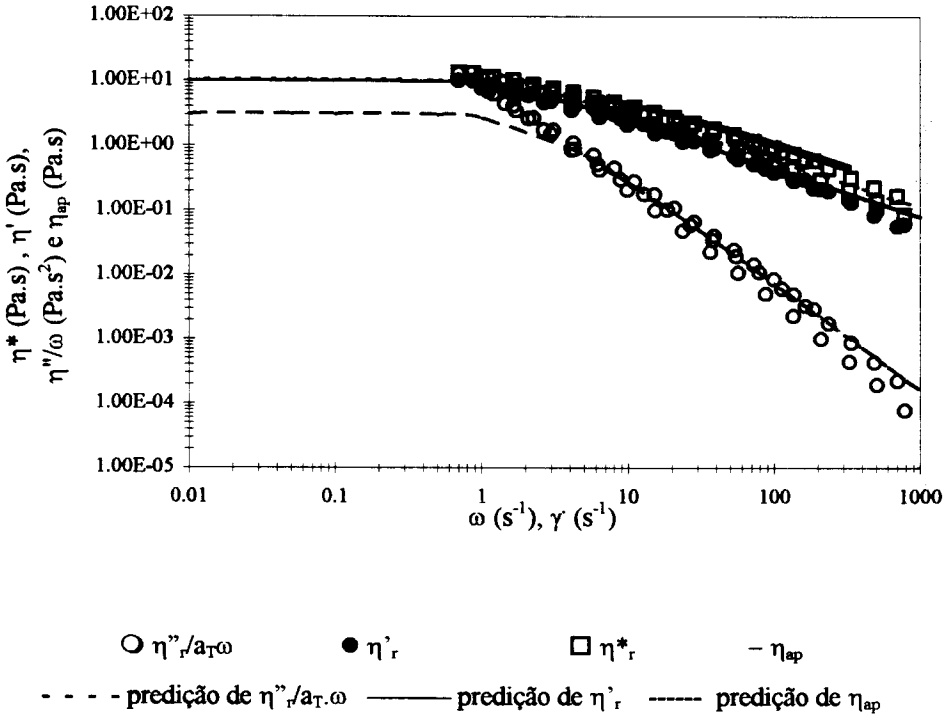


Figura 4.40: Predição pela equação constitutiva de Bird-Carreau para as componentes da viscosidade complexa e para a viscosidade aparente: CMC II, concentração = 1,5%

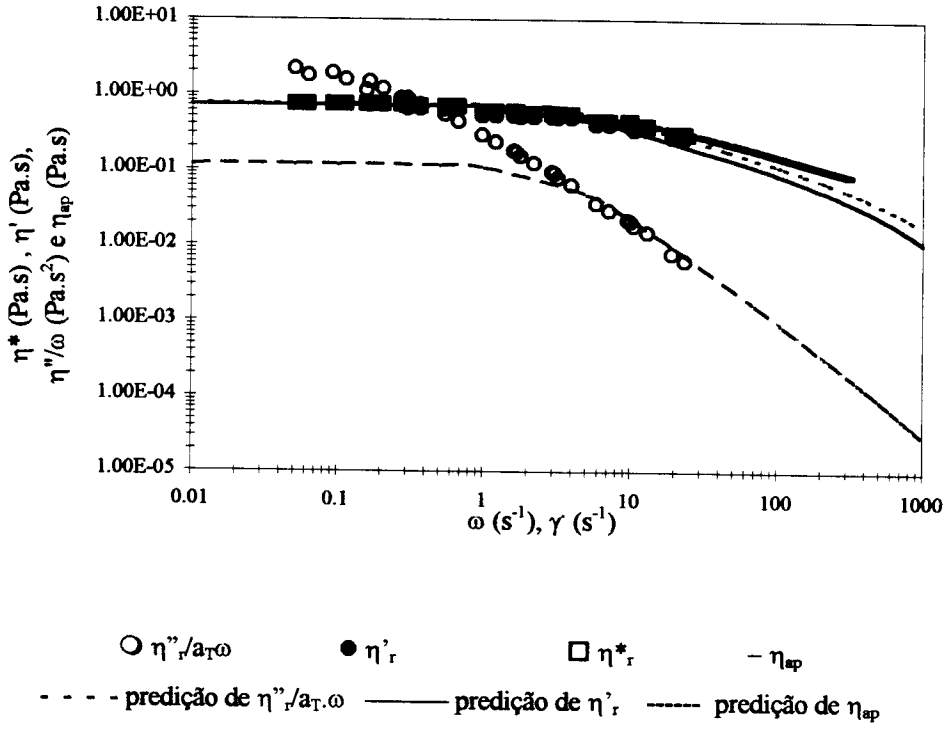


Figura 4.41: Predição pela equação constitutiva de Bird-Carreau para as componentes da viscosidade complexa e para a viscosidade aparente: CMC III, concentração = 0,5%

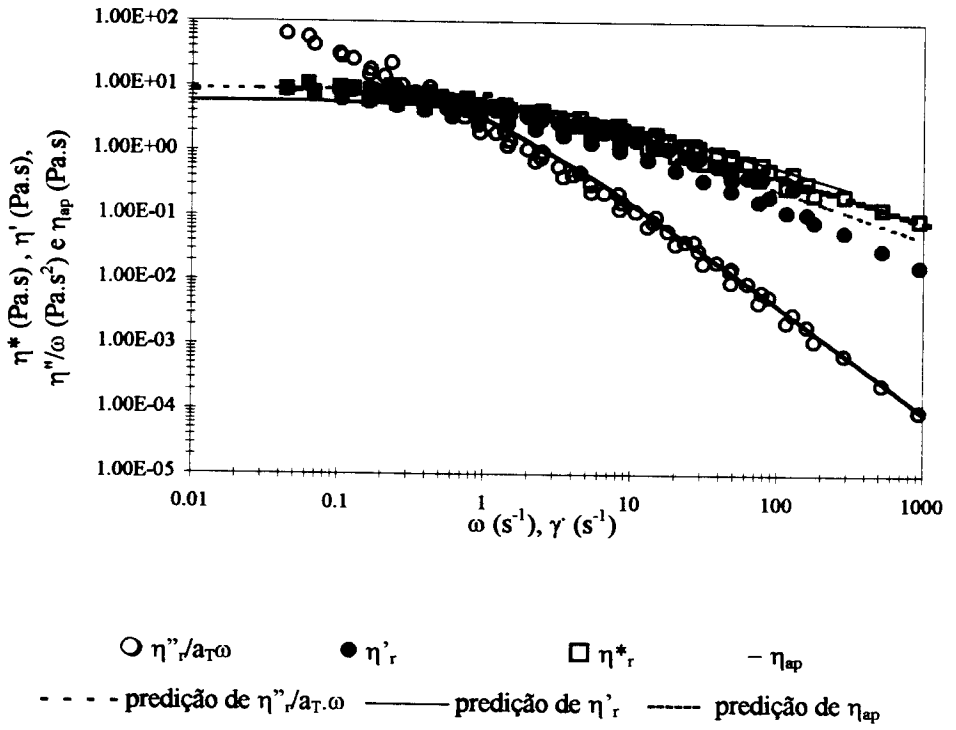


Figura 4.42: Predição pela equação constitutiva de Bird-Carreau para as componentes da viscosidade complexa e para a viscosidade aparente: CMC III, concentração = 1,0%

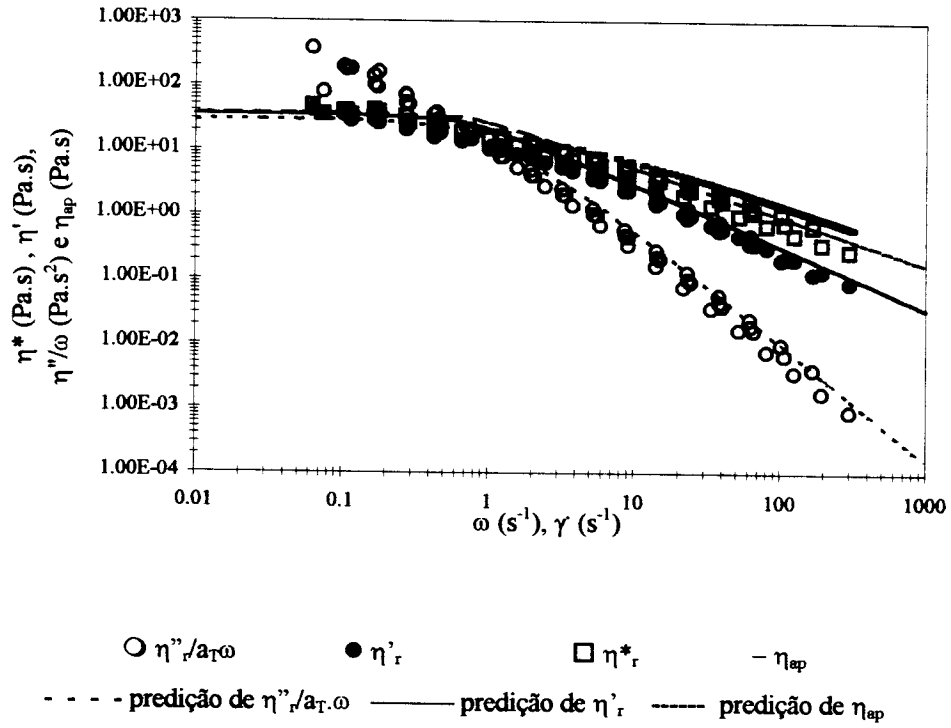


Figura 4.43: Predição pelo modelo constitutiva de Bird-Carreau para as componentes da viscosidade complexa e para a viscosidade aparente: CMC III, concentração = 1,5%

Tabela 4.6: Parâmetros para a equação constitutiva de Bird-Carreau.

Amostra	η_o (Pa.s)	λ_1 (s)	λ_2 (s)	α_1	α_2
CMC I 0,5%	0,4	0,40	0,50	2,65	2,18
CMC I 1%	2,5	0,30	0,40	2,54	2,40
CMC I 1,5%	3,0	0,20	0,70	2,46	2,24
CMC II 0,5%	0,6	0,24	0,26	1,95	0,95
CMC II 1%	3,0	0,20	0,33	2,65	2,45
CMC II 1,5%	10,0	0,30	0,40	3,56	3,45
CMC III 0,5%	0,71	0,20	0,30	2,13	2,10
CMC III 1%	8,5	0,50	0,90	3,18	3,12
CMC III 1,5%	35	0,70	1,00	3,96	3,10

Observando as curvas 4.35 a 4.43, nota-se que a equação de Bird-Carreau é adequada para predizer η e η', mas ela tende a um platô constante de η''/ω, o que não se observa com os

pontos experimentais. Esse desvio já foi notado por Kokini e Plutchok (1987) para CMC e por Kokini *et al.* (1984) para guar e carragena. Ainda não há concordância sobre um modelo constitutivo que possa descrever as propriedades reológicas de todos os polímeros do tipo *random coil* a partir de informações sobre peso molecular e concentração, mas a equação constitutiva de Bird Carreau tem a vantagem de ser semi-empírica, de seus parâmetros serem obtidos unicamente por testes reológicos, e de não precisar do valor do peso molecular determinado por um método independente.

Uma fonte de erro no ajuste dos dados experimentais pelo modelo de Bird-Carreau é a falta de dados dinâmicos a altas freqüências que, como já explicado, prejudica a estimativa do valor de α_2.

Apenas nos casos das amostras I a 0,5 e a 1,5% de concentração, os valores de η_o obtidos dos testes dinâmicos não coincidiram satisfatoriamente com os obtidos em estado estacionário. Essa coincidência é prevista pela regra de Cox-Merz, descrita em Ferry (1980):

$$\eta^* = \eta_{ap}\Big|_{\dot{\gamma}=\omega} \qquad (4.4.11)$$

A componente elástica da viscosidade complexa também se aproxima da viscosidade aparente em estado estacionário, embora mais lentamente (Bird, 1987).

Um problema experimental pode ser a causa dessa aparente discordância. Wood-Adams e Dealy (1996) mostram que tanto o ajuste de *gap* quanto o diâmetro da amostra são as principais causas de um deslocamento vertical na curva de viscosidade. Como os valores de η_o dos testes dinâmicos estão coerentes com a literatura, eles foram os escolhidos como parâmetro para a construção do modelo. Os valores de α_1 e λ_1 foram extraídos normalmente das curvas obtidas em estado estacionário, assumindo que o deslocamento da curva ocorreu apenas na vertical, como descrito acima.

5. CONCLUSÕES

A caracterização reológica das soluções de CMC estudadas através de ensaios em estado dinâmico e estacionário possibilitou as seguintes conclusões:

1. Em cisalhamento estacionário, todas as soluções estudadas se comportam como um fluido pseudoplástico na faixa de taxa de deformação de 0 a 300 s^{-1}.

2. As soluções se desviam do comportamento newtoniano quanto mais baixa for a temperatura, mais alta a concentração e mais alto o peso molecular, pois o valor de n decresce com a queda de temperatura e aumento de concentração e tende a se aproximar de 1 com o aumento da temperatura e diminuição da concentração. O índice k tem comportamento oposto. Os valores de n e de k encontrados estão dentro do intervalo: $0,3 \leq n \leq 0,5$ e $36,2 \geq k \geq 0,8$ Pas^n.

3. A dependência com o tempo de cisalhamento é pequena, sendo que o maior tempo necessário para equilíbrio da estrutura foi de 97s para a amostra de cadeia polimérica maior e mais concentrada (1,5% em peso).

4. As amostras concentradas a 1,5% exibiram *overshoot* nas curvas de escoamento, indicando interferência da característica elástica dessas soluções.

5. Todas as curvas de viscosidade aparente obtidas em cisalhamento estacionário podem ser sobrepostas em uma curva generalizada baseada no modelo de Rouse, que elimina as influências da concentração e do peso molecular. A equação de Carreau, com λ=0,56s e n=0,33, pode ser usada para predizer esses dados experimentais com sucesso.

6. As amostras CMC I, CMC II e CMC III apresentaram respectivamente: $[\eta]$ = 64 ml/g, $[\eta]$ = 83 ml/g e $[\eta]$ = 186 ml/g.

7. O parâmetro $c[\eta]$ crítico é de aproximadamente 4, indicando que as soluções de CMC estudadas não se emaranham facilmente e, para as concentrações testadas, encontram-se no domínio de soluções diluídas. Essa conclusão se confirma com os baixos valores de interação intermolecular encontrados.

8. Em cisalhamento dinâmico, as varreduras de deformação mostraram que as amostras permanecem no domínio linear de viscoelasticidade mesmo a altas deformações, em alguns casos até $\gamma = 0,5$.

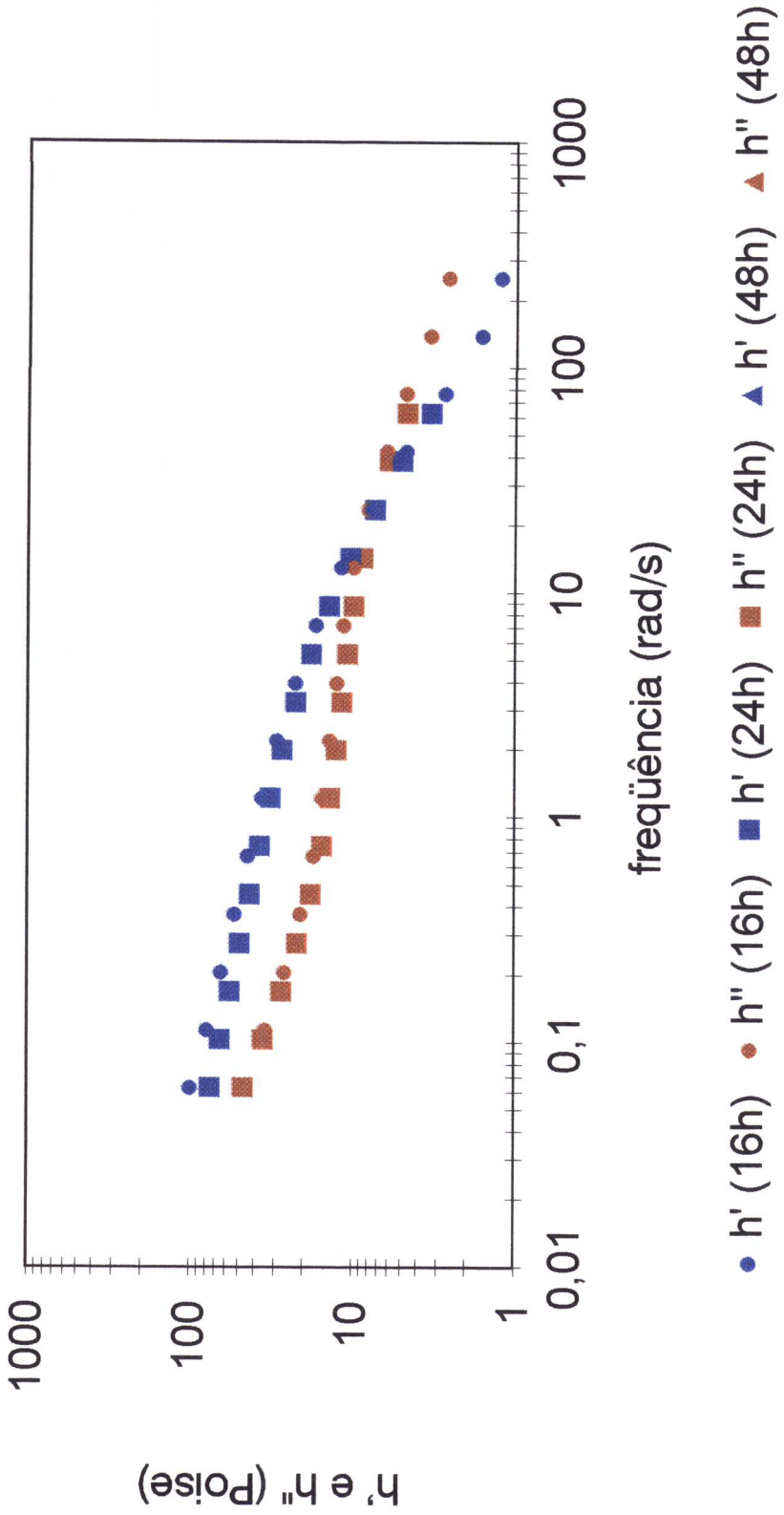
9. As varreduras de freqüência produziram espectros mecânicos que mostram que os emaranhamentos produzidos são fracos e de origem física, ou seja, assim como o cisalhamento cria, ele também destrói os emaranhamentos, e por isso não é atingido o platô elastomérico.

10. Os espectros mecânicos obtidos em cisalhamento dinâmico podem ser sobrepostos usando o Método das Variáveis Reduzidas com sucesso. Isso permite ampliar a faixa de freqüência varrida para limites em que os equipamentos não têm sensibilidade para medir com exatidão.

11. Os valores de η_o usados na construção dos fatores de escala do Método das Variáveis reduzidas mostraram dependência com a temperatura seguindo uma cinética exponencial do tipo Arrhenius.

12. A modelagem dos dados experimentais de cisalhamentos dinâmico e estacionário pode ser feita pela equação constitutiva de Bird-Carreau, que é capaz de predizer com exatidão os dados de η_{ap} e de η' em toda a faixa de taxa de deformação (0 a 300 s^{-1}) e de freqüência (0,06 a 60 s^{-1}) testadas, mas falha na predição de η'' em freqüências abaixo de 1 s^{-1}.

APÊNDICE A:
SOBREPOSICÃO DE DADOS PARA DIFERENTES TEMPOS DE HIDRATAÇÃO



Amostra III, concentraçao = 1% temperatura = 20C

Figura A1: Sobreposicao de dados com tempos de hidratacao diferentes

APÊNDICE B:

PRINCÍPIO DE MEDIDA DO REÔMETRO CAPILAR EM ESTADO DINÂMICO

O equipamento Vilastic 3, *Viscoelasticity Analyzer for Biofluids*, foi usado para a obtenção dos espectros mecânicos das soluções de CMC estudadas. Ele é um reômetro capilar que faz exclusivamente testes dinâmicos e, portanto, fornece como resposta as componentes viscosa e elástica do fluido separadas.

O deslocamento do fluido no interior do capilar ocorre devido a um gradiente de pressão oscilatório imposto por uma membrana flexível acionada por um pistão. O operador tem controle sobre a freqüência de oscilação, a magnitude da deformação e o nível de pressão imposta pelo pistão à membrana. Os valores de variação de pressão, ΔP, de vazão volumétrica, $\dot{V}$, e as dimensões do tubo, raio (r) e comprimento (L), são os parâmetros fundamentais a partir dos quais são calculados os parâmetros de viscoelasticidade, como mostram as equações B.1 a B.3.

$$\dot{\gamma} = \frac{4\dot{V}}{\pi r^3} \tag{B.1}$$

$$\sigma = \frac{\Delta P . r}{2L} \tag{B.2}$$

$$\gamma = \frac{\dot{\gamma}}{2\pi f} \tag{B.3}$$

onde f é a freqüência em Hertz e σ é a tensão de cisalhamento na parede do tubo.

A componente da tensão de cisalhamento complexa, σ^*, é composta pelas componentes viscosa (σ') e elástica (σ''), definidas segundo as equações B.4 e B.5 (Vilastic Scientific Inc, 1995):

$$\sigma' = \sigma . \cos\phi \tag{B.4}$$

$$\sigma'' = \sigma . \text{sen}\,\phi \tag{B.5}$$

onde ϕ é o ângulo de defasagem entre as senóides de deformação e de tensão.

A viscosidade complexa é definida como:

$$\eta^* = \frac{\sigma^*}{\dot{\gamma}} \tag{B.6}$$

e também possui as componentes elástica, chamada de elasticidade dinâmica (η") e viscosa, chamada de viscosidade dinâmica (η').

O valor numérico do módulo de cisalhamento complexo, G*, é obtido da razão entre σ^* e γ. A componente elástica desse módulo é chamada de módulo de armazenamento, G', e a viscosa de módulo de dissipação, G". A relação entre o valor numérico de G* e o da viscosidade complexa é dado por:

$$\eta^* = \frac{G^*}{\omega} \tag{B.7}$$

ou por:

$$\eta' = \frac{G"}{\omega} \text{ e } \eta" = \frac{G'}{\omega} \tag{B.8}$$

O tempo de relaxação, τ, para um modelo de Maxwell de um elemento é dado por:

$$\tau = \frac{\eta"}{\omega\eta'} \tag{B.9}$$

Os valores de volume deslocado (V), vazão volumétrica ($\dot{V}$), taxa de deformação ($\dot{\gamma}$), freqüência (f), deformação (γ), tensão de cisalhamento complexa (σ^*) e suas componentes viscosa e elástica (σ' e σ"), módulo de armazenamento (G'), módulo de dissipação (G"), tempo de relaxação (τ), viscosidade e elasticidade dinâmicas (η'e η"), temperatura (T), resistência e reatância hidráulicas no tubo são dispostos em uma tabela e podem ser salvos em arquivos ASCII. A temperatura é monitorada por um termistor que permanece inserido na amostra durante o tempo do teste.

Dependendo do tipo de função selecionada, é possível plotar todas essas variáveis em gráficos com escala linear ou logarítmica.

As principais especificações dos limites mínimo e máximo do equipamento são as seguintes:

Volume de amostra:	60 a 560 μl
Viscosidade:	0,007 a 5000 Poise
Freqüência:	0,01 a 40 Hz
τ	0,01 a 1000 dinas/cm^2
$\dot{\gamma}$	0,2 a 1000 s-1
γ	0,001 a 100
Temperatura	4 a 95°C

O tempo de processamento dos dados é muito pequeno, sendo necessários apenas alguns segundos para se fazer os cálculos de pelo menos dois ciclos de fluxo oscilatório. O equipamento pode ainda ser programado para monitorar amostras durante 24 horas.

Um esquema do princípio de medida é mostrado a seguir:

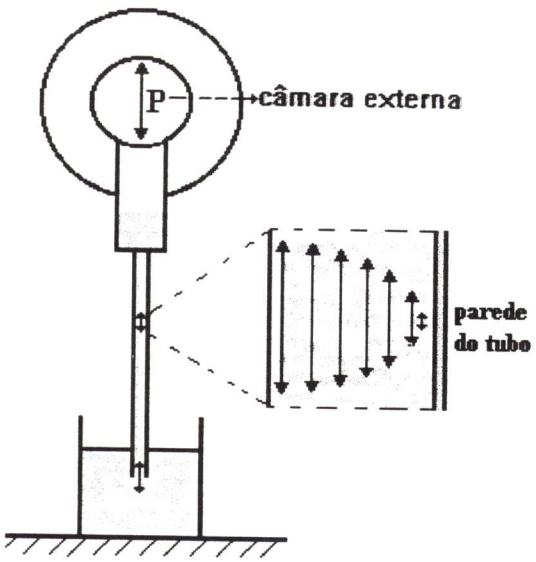


Figura B1. Ilustração de ensaio dinâmico em reômetro capilar

A parte cinza representa a região ocupada pela amostra. Acima da amostra, um fluido de densidade menor preenche a chamada câmara externa, separada da câmara interna pela membrana flexível. A câmara interna é preenchida de silicone, que pulsa, fazendo vibrar a membrana que desloca ambos, o fluido de preenchimento da câmara externa e a amostra contida no capilar.

APÊNDICE C:
CURVAS DE ESCOAMENTO OBTIDAS EM ESTADO ESTACIONÁRIO

Figura C1: Curvas de escoamento para CMC I 0,5%

FiguraC2: Curvas de escoamento para CMC I 1%

Figura C3: Curvas de escoamento para CMC I 1,5%

Figura C4: Curvas de escoamento para CMC II 0,5%

Figura C5: Curvas de escoamento para CMC II 1%

Figura C6: Curvas de escoamento para CMC II 1,5%

Figura C7: Curvas de escoamento para CMC III0,5%

Figura C8: Curvas de escoamento para CMC III 1%

Figura C9: Curvas de escoamento para CMC III 1,5%

APÊNDICE D:

PRINCÍPIO DE MEDIDA DA VISCOSIDADE INTRÍNSECA EM VISCOSÍMETRO CAPILAR CANNON-FENSKE

Os viscosímetros de vidro capilares em formato de U são simples porque funcionam com o escoamento devido apenas à gravidade e são específicos para fluidos newtonianos.

Os tipos mais conhecidos desses viscosímetros são o de Ostwald, Cannon-Fenske e o viscosímetro de Uberholde, que permite fazer diluições sucessivas e é comumente utilizado para determinação de viscosidade intrínseca de polímeros.

A força motriz que provoca a vazão no tubo é a coluna hidrostática, que varia durante o escoamento do fluido.

$$\Delta P = \rho g h \tag{D.1}$$

Essa variação na pressão causa uma diminuição na taxa de deformação durante o tempo de escoamento, e essa é a principal razão desses viscosímetros só serem utilizados para fluidos newtonianos. A velocidade média do fluido no interior do capilar é dada pela equação de Hagen-Poiseuille:

$$\bar{v} = \frac{\Delta P . r^2}{8 . L . \eta} \tag{D.2}$$

Substituindo D.1 em D.2, vem:

$$\bar{v} = \frac{\rho g h . r^2}{8 . L . \eta} \tag{D.3}$$

O tempo necessário para o escoamento do fluido é dado por:

$$t = \frac{V}{\bar{v}(\pi r^2)} \tag{D.4}$$

onde V é o volume deslocado. Reescrevendo, fica:

$$\bar{v} = \frac{V}{\pi r^2 t} \tag{D.5}$$

Comparando (D.3) e (D.5), vem:

$$\frac{V}{\pi r^2 t} = \frac{\rho g h . r^2}{8 . L . \eta}$$

E, então:

$$\frac{\eta}{\rho} = \frac{g h \pi r^2 t}{8LV} \text{ ou } \frac{\eta}{\rho} = C.t \qquad \text{(D.6)}$$

onde C é a constante de calibração do viscosímetro.

Assim, a determinação da viscosidade de uma solução desconhecida é facilmente determinada através da calibração do viscosímetro com um fluido conhecido, fazendo uma proporção direta entre viscosidades e tempos de escoamento, como mostra a equação D.7:

$$\frac{\eta_1}{\eta_2} = \frac{\rho_1}{\rho_2} . \frac{t_1}{t_2} \qquad \text{(D.7)}$$

onde os sub-índices 1 e 2 representam os fluidos de viscosidade conhecida e desconhecida.

APÊNDICE E:

CÁLCULOS PARA A DETERMINAÇÃO DA VISCOSIDADE INTRÍNSECA

A viscosidade cinemática da solução de polímero (ν_p) obtida do dado de tempo, a viscosidade específica (η_{sp}) e a reduzida (η_{red}) são mostradas nas tabelas E1 a E3.

Tabela E1: Cálculos de η_{red} para CMC I

concentração (%)	tempo[a]	ν_p (cS)	η_{sp} (-)	η_{red} (ml/g)
0.1	11' 49,45"	10.69	9.69	96.87
0.05	5' 57,29"	5.38	4.38	87.64
0.01	1' 53,42"	1.71	0.71	70.84
0.005	1' 28,18"	1.33	0.33	65.65
0.001	1' 10,29"	1.06	0.06	58.80

[a]: tempo de calibração com água = 1' 6,39"

Tabela E2: Cálculos de η_{red} para CMC II

concentração (%)	tempo[a]	ν_p (cS)	η_{sp} (-)	η_{red} (ml/g)
0.1	22' 51,86"	21.49	20.49	204.90
0.05	8' 2,25"	7.55	6.55	131.09
0.01	2' 19,71"	2.19	1.19	118.86
0.005	1' 33,99"	1.47	0.47	94.48
0.001	1' 9,97"	1.10	0.10	96.13
0.0005	1' 5,46"	1.03	0.03	50.75

[a]: tempo de calibração com água = 1' 3,84"

Tabela E3: Cálculos de η_{red} para CMC III

concentração (%)	tempo[a]	ν_p (cS)	η_{sp} (-)	η_{red} (ml/g)
0.1	48' 10,28"	40.86	39.86	398.62
0.05	11' 37,24"	19.19	18.19	363.76
0.01	3' 55,38"	3.33	2.33	232.77
0.005	2' 21,20"	2.00	1.00	199.26
0.001	1' 24,48"	1.19	0.19	194.39
0.0005	1' 17,16"	1.09	0.09	181.62
0.0001	1' 11,70"	1.01	0.01	137.13

[a]: tempo de calibração com água = 1' 10,73"

A viscosidade cinemática da solução, ν_p, é calculada usando a constante de tempo do viscosímetro, t_p/t_s, conforme a equação E.1:

$$\nu_p = \frac{t_p}{t_s} \cdot \nu_s \qquad \text{(E.1)}$$

A viscosidade dinâmica, η, é obtida a partir da cinemática, ν, pela relação:

$$\nu = \frac{\eta}{\rho} \qquad \text{(E.2)}$$

onde: ρ é a densidade da solução, assumida igual a $1 g/cm^3$ para todas as soluções.

A viscosidade do solvente, η_s, foi assumida igual a 1cP para o cálculo da viscosidade relativa, η_{rel}, a partir da qual se calcula η_{sp} e η_{red} pelas equações 4.2.1 a 4.2.3.

Através de regressão linear dos dados de η_{red} e de concentração foi obtida a viscosidade intrínseca, $[\eta]$, que é o coeficiente linear da reta.

ANEXO A:
CERTIFICADOS DE ANÁLISE DA MATÉRIA-PRIMA

OXITENO S/A

INDUSTRIA E COMERCIO

DIVISÃO TÉCNICA

CERTIFICADO DE ANÁLISE

19/10/95 7:12

PRODUTO: ALINE CM 1-2000 SF/G
DESTINO: SEAC
LOTE (s) / AMOSTRA (S): AM 146/10/95
DATA DE FABRICAÇÃO: out/95
QUANTIDADE: 5 KG
NOTA FISCAL:

TESTES REALIZADOS	LOTE AM:146/10/95	LOTE	LOTE	LOTE
TEOR DE CMC (%)	98.56			
GRAU DE SUBSTITUIÇÃO (DS)	0.81			
pH (solução a 1%) a 25° C	7.0			
CLORETO (%)	0.67			
UMIDADE (%)	7.0			
ASPECTO DA SOLUÇÃO a 1%	T3/F4			
VISC. a 1% (25°C) splinde 3/60 rpm (cp)	1580			
GRANULOMETRIA (% RETIDO) TYLER 32	0.23			
TYLER 80	1.81			
TYLER 200	26.31			

VISCOSÍMETRO BROOKFIELD, MOD. (LVF)

OBSERVAÇÕES:

Vera Regina Aleixo

VERA REGINA ALEIXO
CRQ. 03415314
SUPERVISORA DE LABORATÓRIO

OXITENO S/A

INDUSTRIA E COMERCIO

DIVISÃO TÉCNICA

CERTIFICADO DE ANÁLISE

1[illegible]2/95 8:23

PRODUTO	ALINE CM 1-3000 SF/G
DESTINO	SEAC
LOTE (s) / AMOSTRA (S)	AM 166/11/95
DATA DE FABRICAÇÃO	Nov/95
QUANTIDADE	5 Kg
NOTA FISCAL	-

TESTES REALIZADOS	[illegible]	LOTE	LOTE	LOTE
TEOR DE CMC (%)	[illegible].03			
GRAU DE SUBSTITUIÇÃO (DS)	[illegible].83			
pH (solução a 1%) a 25° C	7.10			
CLORETO (%)	0.45			
UMIDADE (%)	8.00			
ASPECTO DA SOLUÇÃO a 1%	T3 / F4			
VISC. a 1% (25°C) splinde 3/30 rpm (cp)	2620			
GRANULOMETRIA (% RETIDO) TYLER 32	0.06			
TYLER 80	4.64			
TYLER 200	18.19			

VISCOSÍMETRO BROOKFIELD, MOD. (LVF)

OBSERVAÇÕES:

Vera Regina Aleixo

VERA REGI[illegible] ALEIXO

CRQ. 03415314

SUPERVISORA DE LABORATÓRIO

OXITENO S/A

INDUSTRIA E COMERCIO

DIVISÃO TÉCNICA

CERTIFICADO DE ANÁLISE

7/03/96 10:03

PRODUTO	ALINE CM 15000 SF
DESTINO	
LOTE (s) / AMOSTRA (S)	AM: 76/06/95
DATA DE FABRICAÇÃO	jun/96
QUANTIDADE	-
NOTA FISCAL	-

TESTES REALIZADOS	LOTE AM: 76/06/95	LOTE	LOTE	LOTE
TEOR DE CMC (%)	99.14			
GRAU DE SUBSTITUIÇÃO (DS)	0.84			
pH (solução a 1%) a 25° C	7.10			
CLORETO (%)	0.40			
UMIDADE (%)	6.20			
ASPECTO DA SOLUÇÃO a 1%	T3/F4			
VISC. a 1% (25°C) spindle 4/60 rpm (cp)	3200			
GRANULOMETRIA (% RETIDO) TYLER 32	0.03			
TYLER 80	1.48			
TYLER 200	19.83			
VISCOSÍMETRO BROOKFIELD, MOD. (LVF)				

OBSERVAÇÕES:

Vera Regina Aleixo

VERA REGINA ALEIXO
CRQ. 03415314
SUPERVISORA DE LABORATÓRIO

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABDELRAHIM, K. A.; RAMASWAMY, H. S. High temperature/pressure rheology of carboxymethyl cellulose (CMC). Food Research International, v. 28, n. 3, p. 285-290, 1995.

ABDELRAHIM, K.A.; RAMASWAMY, H.S.; DOYON, G.; TOUPIN, C. Effects of concentration and temperature on carboxymethylcellulose rheology. International Journal of Food Science and Technology, v.29, p. 243-253, 1994.

ABIA: ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DAS INDÚSTRIAS DA ALIMENTAÇÃO. Compêndio da legislação de alimentos: consolidação das normas e padrões de alimentos. 5. rev. São Paulo: ABIA, 1992. v. 1.

ALHAMDAN, A.; SASTRY, S.K. Natural convection heat transfer between non-newtonian fluids and an irregular shaped particle. Journal of Food Process Engineering, Trumbull, v. 13, p. 113-124, 1990.

ANGER, H.; BERTH, G. Gel permeation chromatography and the Mark-Houvink relation for pectins with different degrees of esterification. Carbohydrate Polymers, London, v. 6, 193-202, 1986.

AWUAH, G.B.; RAMASWAMY, H.S.; SIMPSON, B.K. Surface heat transfer coefficients associated with heating of food particles in CMC solutions. Journal of Food Process Engineering, Trumbull, v. 16, p. 39-57, 1993.

BALABAN, M.; CARRILLO, A.R.; KOKINI, J.L. A computerized method to analyze the creep behavior of viscoelastic foods. Journal of Texture Studies, Trumbull, v. 19, p. 171-183, 1988.

BALMACEDA, E.; RHA, C.; HUANG, F. Rheological properties of hydrocolloids. Journal of Food Science, v.38, p. 1169-1172, 1973.

BARBOSA-CANOVAS, G.V.; MA, L.;KOKINI, J.L.; IBARZ, A. The rheology of semi-liquid foods: Apostila do curso TP 931- Tópicos especiais em Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, 1996. 77p.

BARNES, H.A., HUTTON, J.F., WALTERS, K. An introduction to rheology. Amsterdam: Elsevier Science Publishers, 1989. 199p.

BIRD, R.B.; CURTISS, C.F.; ARMSTRONG, R.C.; HASSAGER, O. Dynamics of polymeric liquids. 2. ed. New York: John Wilwey & Sons, 1987. v1.

BONFERONI, M. C.; ROSSI, S.; FERRARI, F.; BERTONI, M.; CARAMELLA, C. Influence of medium on dissolution-erosion behaviour of Na carboxymethylcellulose and on viscoelastic properties of gels. International Journal of Pharmaceutics, v. 117, p. 441-48, 1995.

BRETAS, R.E.S. Reologia básica aplicada ao processamento de polímeros. In: BRETAS, R.E.S. Apostila do curso:Viscoelasticidade em soluções poliméricas. Universidade Federal de São Carlos. 1995.

BRETAS, R.E.S. Comunicação pessoal, 1996.

deBUTTS, E. H.; HUDY, J. A.; ELLIOTT, J. H. Rheology of sodium carboxymethylcellulose solutions. Industrial and Enginering chemistry, v. 49, n. 1, p. 94-98, jan., 1957.

CARASCHI, J.C. Preparação e caracterização de carboximetilcelulose a partir de bagaço de cana-de açúcar. São Carlos, 1993. 112p. Dissertação (Mestre em Ciências - Físico-Química) - Instituto de Física e Química de São Carlos, Universidade de São Paulo.

CHOU, T.C.; KOKINI, J.L. 1987. Rheological properties and conformation of tomato paste pectins, citrus and apple pectins. Journal of Food Science, v. 52, p. 1658-1664, 1987.

CHOU, T. C.; PINTAURO, N.; KOKINI, J. L. Conformation of citrus pectin using small amplitude oscillatory rheometry. Journal of Food Science, v. 56, n. 5, p. 1365-1371, 1991.

DEALY, J. M. Official nomenclature for material functions describing the response of a viscoelastic fluid to various shearing and extensional deformations. Journal of Rheology, v. 28, n. 3, p. 181-195, 1984.

DECKERS, H.A.; OLIEMAN, C. Calibration and application of high performance size exclusion columns for molecular weight distribution of pectins. Carbohidrate Polymers, v.6, 1986.

DOUBLIER, J.L.; LAUNAY, B. Rheology of galactomannan solutions: comparative study of guar gum and locust bean gum. Journal of Texture Studies, Westport, v. 12, p. 151-172, 1981.

DOLZ-PLANAS, M.; GONZÁLEZ-RODRIGUEZ, F.; BELDA-MAXIMINO, R.; HERRAEZ-DOMINGUEZ, J.V. Thixotropic behaviour of a microcrystalline cellulose-sodiumcarboxymethylcellulose gel. Journal of Pharmaceutical Sciences, v. 77, n. 9, p. 799-801, sept., 1988.

ELFAK, A. M.; PASS, G.; PHILLIPS, G. O.; MORLEY, R. G. The viscosity of dilute solutions of guar gum and locust bean gum with and without added sugars. Journal of the Science of Food and agriculture, v. 28, p. 895-899, 1977.

FARKAS, E.; GLICKSMAN, M. Hydrocolloid rheology. Food Technology, v. 21, p. 49-52, apr., 1967.

FERRY, J.D. Viscoelastic properties of polymers. 3. ed. New York: John Wiley & Sons, 1980. 641p.

FITO, P. J.; CLEMENTE, G.; SANZ, F. J. Estudio comparativo de los viscosímetros rotatorio y de tubo utilizando soluciones acuosas de carboximetilcelulosa. Revista Agroquím. Tecnol. Aliment., v. 23, n. 1, p. 71-85, 1983.

GIBOREAU, A.; CUVELIER, G.; LAUNAY, B. Rheological behaviour of three biopolymer/water systems, with emphasis on yield stress and viscoelastic properties. Journal of Texture Studies, Trumbull, v. 25, p. 119-137, 1994.

GOYCOOLEA, F. M.; MORRIS, E. R.; RICHAR DSON, R. K.; BELL, A. E. Solution rheology of mesquite gum in comparison with gum arabic. Carbohydrate Polymers, v. 27, p. 37-45, 1995.

GRAESSLEY, W.W., Viscoelasticity and flow in polymer melts and concentrated solutions. In: MARK, J.E.,ed.; EISENBERG, A.; GRAESSLEY, W.W.; MADELKERN, L.;KOENIG, J.L. Physical properties of polymers. Washington, D.C.:American Chemical Society, 1984. p. 97-153.

GRICKSHTAS, R.; RAO, M.A. Determination of slip velocities in a concentric cylinder viscometer with mooney and kiljanski methods. Research Note. Journal of Texture Studies, Trumbull, v. 24, p. 173-184, 1993.

HOLDSWORTH, S.D. Rheological models used for the prediction of the flow properties of food products: a literature review. Transactions of the Institution of Chemical Engineers, v.71, part C, p. 139-179, sept.,1993.

HUGGINS, M. L. The viscosity of dilute solutions of long-chains molecules. IV. Dependence on concentration. The Journal of the American Chemical Society, v. 64, p. 2716, 1942.

HWANG, J.; KOKINI, J. L. Structure and rheological function of side branches of carbohydrate polymers. Journal of texture Studies, Trumbull, v. 22, p. 123-167, 1991.

KELLER, J.D. Sodium Carboxymethylcellulose (CMC). In: GLICKSMAN, M.. Food Hodrocolloids. Boca Raton, Florida: CRC Press, Inc., 1982. v.1, 43-109.

KIRATSOUS, A. S.; FRANCIS, F. J.; ZAHRADNIK, J. W. Effect of high-temperature short-time processing on the viscosity and color of five thickening agents. Food Technology, p. 111-114, july, 1962.

KOKINI, J. L. Predicting the rheology of food biopolymers using constitutive models. Carbohydrate Polymers, v. 25, p. 319-329, 1994.

KOKINI, J. L.; BISTANY, K. L.; MILLS, P. L. Predicting steady shear and dynamic viscoelastic properties of guar and carrageenan using the Bird-Carreau constitutive model. Journal of Food Science, v. 49, p. 1569-1572, 1984.

KOKINI, J. L.; CHOU, T. C. Comparison of the conformation of tomato pectins with apple and citrus pectins. Journal of Texture Studies, Trumbull, v. 24, p. 117-137, 1993.

KOKINI, J. L.; DICKIE, A. An attempt to identify and model transient viscoelastic flow in foods. Journal of Texture Studies, Westport, v. 12, p. 539-557, 1981.

KOKINI, J. L.; EADS, T.; LUDESCHER, R. D. Research needs on the molecular basis for food functionality. Food Technology, p. 36s-39s, mar., 1993.

KOKINI, J. L.; PLUTCHOK, G. J. Predicting steady and oscillatory shear rheological properties of CMC/guar blends using the Bird-Carreau constitutive model. Journal of Texture Studies, Westport, v. 18, p. 31-42, 1987.

KOKINI, J. L.; PLUTCHOK, G. J. Viscoelastic properties of semisolid foods and their biopolymeric components. Food Technology, p. 89-95, mar., 1987.

KOKINI, J. L.; SURMAY, K. Steady shear viscosity first normal stress difference and recoverable strain in carboxymethylcellulose, sodium alginate and guar gum. Carbohydrate Polymers, v. 23, p. 27-33, 1994.

KOKINI, J. L.; WANG, C-F.; HUANG, H.; SHRIMANKER, S. Constitutive models of foods. Journal of Texture Studies, Trumbull, v. 26, p. 421-455, 1995.

KONSTANCE, R.P; HOLSINGER, V.H. Development of rheological test methods for cheese. Food Technology v. 46, n. 1, p. 105-109, 1992.

KRUMEL, K. L.; SARKAR, N. Flow properties of gums useful to the food industry. Food Tecnology, p. 36-44, apr., 1975.

LAUNAY, B.; DOUBLIER, J.L.; CUVELIER, G. Flow properties of aqueous solutions and dispersions of polysaccharides. In: MITCHEL, J.R.; LEDWARD, D.A., eds. Functional properties of macromolecules. London: Elsevier Applied Science Publishers, 1986. p. 1-78.

LEE, J.; SINGH, R.K. Particle residence time distributions in a model horizontal scraped surface heat exchanger. Journal of Food Process Engineering, Trumbull, v. 14, p. 125-146, 1991.

LOPES, L.M.A. Influência de agregados sobre propriedades em solução da goma welana. Rio de Janeiro, 1996. 184p. Tese (Doutor em Ciência) - Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano, Universidade Federal do Rio de Janeiro.

MA, L.;BARBOSA-CÁNOVAS, G.V. Review: Rheological properties of food gums and food gum mixtures. Revista Española de Ciencia y Tecnologia de Alimentos, v. 33, n.2, p. 133-163, 1993.

MANCINI, M.; MORESI, M.; SAPPINO, F. Rheological behaviour of aqueous dispersions of algal sodium alginates. Journal of Food Engineering, v. 28, p. 283-295, 1996.

MIDOUX, N. Fluides, réels, viscosité. In: MIDOUX, N. Mécanique et rhéologie des fluides en génie chimique. Paris: Lavoisier Technique et Documentation, 1988.

MITTAL, G.S.; BARBUT, S. Effects of various cellulose gums on the quality parameters of low-fat breakfast sausages. Meat Science, London, p. 93-103, 1993.

MORESI, M.; SPINOSI, M. Engineering factors in the production of concentrates fruit juices. Journal of Food Technology, v. 15, p. 265-276, 1980.

MORRIS, E. R.; CUTLER, A. N.; MURPHY, S. B.; REES, D. A. Concentration and shear rate dependence of viscosity in random coil polysaccharide solutions. Carbohydrate Polymers, v. 1, p. 5-21, 1981

MUSAEV, K. N.; KADYROVA, D. M.; KOZIN, G. M.; NIKONOVICH, G. V. Rheological properties of concentrated solutions of sodium carboxymethylcellulose. Journal of Applied Chemistry of the USSR, v. 61, n. 6, p. 1297-1299, 1988.

NINOMIYA, K.; FERRY, J. Some approximate equations useful in the phenomenological treatment of linear viscoelastic data. Journal of Colloid Science, v. 14, p. 36-48, 1959.

OXITENO S.A. Folheto Técnico: Aditivos Alimenticios. 1995.

PESSOA, L. T. G.; FILHO, A. L. B. Carboximetilcelulose - correlações entre estrutura molecular e propriedades reológicas em sistemas aquosos. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS, 1. 1991, São Paulo. Anais. 1991. pp545-551.

PHILLIPS, G.O; WEDLOCK, D.J.; WILLIAMS, P.A. Cellulose Gums. In: PHILLIPS, G.O; WEDLOCK, D.J.; WILLIAMS, P.A., eds. Gums and stabilisers for the food industry. New York: Elsevier Science Publishing Co., Inc., 1986, v. 3, p. 398-471.

PLUTCHOK, G. J.; KOKINI, J. L. Predicting steady and oscillatory shear rheological properties of CMC and guar gum blends from concentration and molecular weight data. Journal of Food Science, v. 51, n. 5, p. 1284-1288, 1986.

PRENTICE, J.H. Measurements in the rheology of foodstuffs. London: Elsevier Applied Science Publisers, 1984, 191p.

RAO, M.A.; Measurements of viscoelastic properties. In: RAO, M.A.; STEFFE, J.F.,eds. Viscoelastic properties of foods. London: Elsevier Applied Science, 1992. p.207-321.

RAO, M. A.; KENNY, J. F. Flow properties of selected food gums. J. Inst. Can. Sci. Technol. Aliment., v. 8, n. 3, p. 142-148, 1975.

RAO, M.A.; RIZVI, S.S.H. Engineering properties of foods. 2. ed. New York: Marcel Dekker, Inc., 1991. 398p.

RAO, M. A.; WALTER, R. H.; COOLEY, H. J. Effect of heat treatment on the flow properties of aqueous guar gum and sodium carboxymethylcellulose (CMC) solutions. Journal of Food Science, v. 46, p. 896-902, 1981.

ROBERTS, T.A.; DILLON, C.R.; SIEBENMORGEN, T.J. The impact of food processing on the U.S. economy. Food Technology, v. 50, n. 10, p. 65-68, oct. 1996.

ROHM, H.; KOVAC, A. Effects of starter cultures on linear viscoelastic and physical properties of yogurt gels. Journal of Texture Studies, Trumbull, v. 25, p. 311-329, 1994.

ROHM, H.; WEIDINGER, K. H. Rheological behaviour of butter at small deformations. Journal of Texture Studies, Trumbull, v. 24, p. 157-172, 1993.

ROSENBERG, M.; WANG, A.; CHUANG, S.L.; SHOEMAKER, C.F. Viscoelastic property changes in cheddar cheese during ripening. Journal of Food Science. v. 60, n. 3, p. 640-644, 1995.

STEFFE, J.F. Rheological methods in food process engineering. East Lansing: Freeman Press, 1992. 226p.

TELIS, V.R.N. Estudo das alterações estruturais na gema de ovo durante o congelamento. Campinas, 1996. 148 p. Tese (Doutor em Engenharia de Alimentos) - Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas.

THURSTON, G. B. Theory of oscillation of a viscoelastic fluid in a circular tube. The Journal of Acoustical Society of America, v. 32, n. 2, p. 210-213, feb., 1960.

THURSTON, G. B. The effects of frequency of oscillatory flow on the impedance of rigid, blood-filled tubes. Biorheology, v. 13, p. 191-199, 1976.

VILASTIC SCIENTIFIC INC. Rheological Fundamentals for viscoelastic materials: Technical note 3. Austin: Vilastic Scientific, Inc., 1995.

VITALI, A.A.; RAO,M.A. Flow behaviour of guava puree as a function of temperature and concentration. Journal of Texture Studies, v. 13, p. 275-289, 1982.

VITALI, A.A.; RAO,M.A. Flow properties of low-pulp concentrated orange juice: effect of temperature and concentration. Journal of Food Science, v. 49, p. 882-888, 1984.

WOOD-ADAMS, P.M.; DEALY, J. Use of rheological measurements to estimate the molecular weight distribution of linear polyethylene. Journal of Rheology. v. 40, n. 5, 761-778, set./out., 1996.

YOO, B.; FIGUEIREDO, A. A.; RAO, M. A. Rheological properties of mesquite seed gum in steady and dynamic shear. Lebensmittelwisenchaft und Tecnologie, 1994.