



*TESE DE DOUTORADO*

*ESTUDO DO EFEITO DA REDUÇÃO DE ATRITO  
HIDRODINÂMICO EM SOLUÇÕES  
POLIMÉRICAS NAS ESTRUTURAS  
PRODUZIDAS PELO IMPACTO DE GOTAS.*

*MELISSA INGER ALKSCHBIRS*

*Orientador: Prof. Dr. Edvaldo Sabadini*

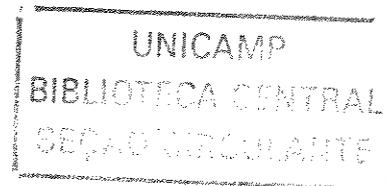
*Co-orientador: Prof. Dr. Marcelo G. de Oliveira*

*Tese apresentada ao Instituto de Química  
da Universidade Estadual de Campinas  
para a obtenção do título de Doutor em  
Ciências.*

*Área de Concentração: Físico-Química*

*Campinas - SP*

*2004*



UNIDADE	BC
Nº CHAMADA	T/UNICAMP AL49e
V	EX
TOMBO BC/	65159
PROC.	16-0-000 06-05
C	<input type="checkbox"/>
D	<input checked="" type="checkbox"/>
PREÇO	11,00
DATA	03/08/05
1ª CPD	

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

15-id-360046

AL49e

Alkschbirs, Melissa Inger.

Estudo do efeito da redução de atrito hidrodinâmico em soluções poliméricas nas estruturas produzidas pelo impacto de gotas / Melissa Inger Alkschbirs. – Campinas, SP: [s.n], 2004.

Orientador: Edvaldo Sabadini.

Co-orientador: Marcelo G. de Oliveira.

Tese – Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química.

1. Splash. 2. Redução de atrito. 3. Impacto de gotas. 4. Polímeros. I. Sabadini, Edvaldo. II. Oliveira, Marcelo G. de. III. Instituto de Química. IV. Título.

**Título em inglês:** Study of hydrodynamic drag reduction polymeric solutions based on the drop impact images.

**Palavras-chave em inglês:** Splash, Drag reduction, Drop impact, Polymers.

**Área de concentração:** Físico Química

**Titulação:** Doutora em Físico Química.

**Banca examinadora:** Prof. Dr. Edvaldo Sabadini (Presidente), Prof. Dr. Marcos Pinoti Barbosa, Prof. Dr. Antonio Carlos Bannwart, Prof. Dr. Fred Yukio Fujiwara, Profa. Dra. Maria Isabel Felisberti.

**Data de defesa:** 07/12/2004.

*Em memória a minha avó Edite.*

## *Tempo para tudo.*

*Tudo tem o seu tempo determinado, e há tempo para todo propósito debaixo do céu.*

*Há tempo de nascer, e tempo de morrer; tempo de plantar, e tempo de arrancar o que se plantou;*

*Tempo de matar e tempo de curar; tempo de derribar, e tempo de edificar;*

*Tempo de chorar, e tempo de rir; tempo de prantear, e tempo de saltar de alegria;*

*Tempo de espalhar pedras, e tempo de ajuntar pedras; tempo de abraçar, e tempo de afatar-se de abraçar;*

*Tempo de buscar, e tempo de perder; tempo de guardar, e tempo de deitar fora;*

*Tempo de rasgar, e tempo de coser; tempo de estar calado, e tempo de falar;*

*Tempo de amar, e tempo de aborrecer; tempo de guerra, e tempo de paz.*

*- Bíblia Sagrada -  
Eclesiastes 3: 1-8.*

## ***AGRADECIMENTOS***

- Agradeço a Deus.
- Agradeço a toda a minha família (pai, Biba, Ice, Lola, Zé, Luís, Da, Adílson, Le, Emily, Lu, Pedro, Leleca e Sany), pelos apoios financeiro e moral.
- Agradeço ao Prof. Dr. Edvaldo Sabadini pela orientação e amizade.
- Agradeço ao Prof. Dr. Marcelo G. de Oliveira pela co-orientação.
- Agradeço a todos os amigos que passaram pelo laboratório I-114 no período em que ali estive, especialmente Mika, Priscilla, Vanessa, Amedea, Evandro, Rodrigo, Rita e Karoline.
- Agradeço aos meus amigos Elisângela, Andresa, Giovani e Valdir.
- Agradeço ao prof. Dr. Fred Yukio Fujiwara (IQ-UNICAMP) pela cooperação na obtenção e análise do RMN-DOSY.
- Agradeço ao prof. Dr. Antônio J. A. Meirelles e ao laboratório LASEFI (FEA-UNICAMP) pela utilização do densímetro.
- Agradeço a Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP), em especial ao Instituto de Química, pelas excelentes condições de trabalho (pessoal, técnico, equipamentos, biblioteca, etc.).
- Agradeço a Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) pela bolsa de doutorado a mim concedida.

## Curriculum Vitae

### **1. Dados Pessoais.**

**Nome:** *Melissa Inger Alkschbirs*

*CRQ 04236773 - IV Região*

**Data de nascimento:** *26 de Abril de 1973.*

**Naturalidade:** *Nova Odessa - SP*

**Nacionalidade:** *Brasileira*

### **2. Formação Acadêmica.**

*Mestre em Físico-Química pela Universidade Estadual de Campinas (09/1999).*

*Bacharelado em Química Tecnológica pela Universidade Estadual de Campinas (12/2002).*

*Licenciatura em Química pela Universidade Estadual de Campinas (12/1999).*

*Bacharelado em Química pela Universidade Estadual de Campinas (12/1996).*

### **3. Publicações.**

*Alkschbirs M.I., Sabadini E., Bizotto V.C., de Oliveira M.G., "Effect of Congo Red on the Drag Reduction Properties of Poly(ethylene oxide) in Aqueous Solution Based on Drop Impact Images", Langmuir **20**, 11315-11320 (2004).*

*Alkschbirs M.I., Sabadini E., "Drag Reduction in Aqueous Poly(ethylene oxide) Solutions Based on Drop Impact Images" J. Phys. Chem. B **108**, 1183-1188 (2004).*

*Alkschbirs M.I., Sabadini E., "Drag Reduction in Polymer Solutions Based on Splash Visualization", Exper. Fluids **33**, 242-248 (2002).*

*Alkschbirs M.I., Sabadini E., "Drag Reduction Studied by Splashing Visualization", J. Visualization **4**, 217-222 (2001).*

### **4. Trabalhos Apresentados em Encontros Científicos (mais recentes).**

*Alkschbirs M.I., Bizotto V.C., Sabadini E., "Splash in polymers solutions", 15<sup>th</sup> Surfactants in Solution Symposium (06/2004), Fortaleza - CE.*

*Alkschbirs M.I., Bizotto V.C., Sabadini E., "Study of the drag reduction in polymer solutions using images of drop impact" 11<sup>th</sup> International Conference on Surface and Colloid Science (09/2003), Foz do Iguaçu - PR.*

*Alkschbirs M.I., Sabadini E., de Oliveira M.G., "Medida do tempo de relaxação de poli(óxido de etileno) no impacto de uma gota sobre uma superfície líquida", 26ª RA da SBQ (05/2003), Poços de Caldas - MG.*

### **5. Prêmios.**

*Melhor painel na Área de Físico-Química apresentado na 26ª RA da SBQ (05/2003), "Medida do tempo de relaxação de poli(óxido de etileno) no impacto de uma gota sobre uma superfície líquida".*

*Prêmio Lavoisier - melhor aluno do curso de Bacharelado em Química Tecnológica 1999/2002, CRQ-IV, 02/2003.*

### **6. Experiência Profissional.**

*Professora de Química no Colégio Politec em Americana (02/2005).*

*Professora de Química na E.E. Professora Alice Antenor em Sumaré -SP (08/2004).*

*Programa de estágio de capacitação docente (PED I), via pós-graduação, de QG 109 (Química Experimental I), para os cursos de Química e Farmácia (1º Semestre/2004), na UNICAMP.*

*Programa de estágio de capacitação docente (PED II), via pós-graduação, de QG 107 (Química I), para o curso de Biologia (1º Semestre/2003), na UNICAMP.*

*Monitoria, via graduação, de QG 102 (Química Experimental I) para o curso de Engenharia de Computação (2º Semestre/1998), na UNICAMP.*

*Monitoria no programa 'Seu Colégio na UNICAMP', (09/1997).*

*Monitoria, via graduação, de QG 102 (Química Experimental I) para o curso de Engenharia de Civil (1º Semestre/1997), na UNICAMP.*

*Monitoria, via graduação, de QG 107 (Química I) para o curso de Biologia (1º Semestre/1997), na UNICAMP.*

## **RESUMO**

O efeito da redução de atrito hidrodinâmico em soluções poliméricas nas estruturas produzidas pelo impacto de gotas foi determinado por meio da análise de imagens obtidas utilizando uma câmera CCD e um programa de tratamento de imagens. O impacto de uma gota contra uma superfície líquida causa o fenômeno conhecido como *splash*, onde duas principais estruturas são formadas: a coroa e o jato Rayleigh. A altura máxima atingida pelo jato Rayleigh foi utilizada como parâmetro para determinar a redução de atrito hidrodinâmico, proporcionada pela presença de pequenas quantidades (ppm) de polímeros de elevada massa molar presentes em solução.

A capacidade redutora de atrito hidrodinâmico do poli(óxido de etileno), PEO, o mais eficiente agente redutor de atrito, foi estudada em função da qualidade do solvente, da temperatura, da concentração, da massa molar e da flexibilidade intrínseca da cadeia polimérica. As modificações decorrentes de alguns destes fatores sobre o raio de giração do polímero e, conseqüentemente sobre o tempo de relaxação e a viscosidade elongacional, são responsáveis pelas modificações morfológicas observadas no jato Rayleigh. Estudos temporais da evolução do *splash* também foram desenvolvidos, onde se procurou correlacionar a taxa de deformação do líquido com o tempo de relaxação da cadeia polimérica. O presente trabalho mostra, de forma inédita, que é possível utilizar o *splash* nos estudos sobre a redução de atrito hidrodinâmico.

## *ABSTRACT*

The presence of very small amounts (ppm) of high-molecular weight polymers in a solution produces high levels of drag reduction in a turbulent flow. This phenomenon, termed as the Toms Effect, was studied using images of the impact of a small drop against shallows liquid surfaces, both liquids containing a drag reducer agent.

After the impact a crown and a cavity are created and the collapse of these structures impels a liquid column, named as Rayleigh jet. This phenomenon is termed splash.

The amplitude reached by the Rayleigh jet was used to estimate the energy of the drop stored in the liquid; therefore, the maximum height of the jet allow us to determine the percentage of drag reduction. The results were discussed in terms of different parameters such as polymer concentration, molecular weight in the poly(ethylene oxide), PEO, the most efficient drag reducer agent in aqueous system.

The splash in aqueous polymeric solution is dominated by the elongational viscosity and therefore, the polymer relaxation time has an important role in the process. We consider that the main contribution of this work to the drag reduction field is the new approach proposed to investigate this old hydrodynamic phenomenon.

# ÍNDICE

Lista da Principais Abreviaturas e Símbolos.....	xxi
Lista de Tabelas.....	xxv
Lista de Figuras.....	xxvii
<b>1. INTRODUÇÃO</b>	
1.1. O <i>SPLASH</i> .....	1
1.1.1. Definição do <i>splash</i> .....	1
1.1.2. Modelo para o <i>splash</i> ocorrendo em líquido alvo de pequena profundidade.....	5
1.2. A REDUÇÃO DE ATRITO HIDRODINÂMICO, <i>RA</i> .....	7
1.2.1. Definição.....	7
1.2.2. Modelos para explicar a redução de atrito hidrodinâmico.....	11
1.3. MODELOS HIDRODINÂMICOS DE POLÍMEROS EM SOLUÇÃO.....	16
1.3.1. Modelo de Rouse.....	16
1.3.2. Modelo de Zimm.....	20
1.4. A REDUÇÃO DE ATRITO HIDRODINÂMICO E O <i>SPLASH</i> .....	22
1.5. POLI(ÓXIDO DE ETILENO), PEO.....	25
1.5.1. Algumas informações sobre poli(óxido de etileno).....	25
1.5.2. Estudos sobre a redução de atrito hidrodinâmico em soluções de poli(óxido de etileno).....	27
<b>2. OBJETIVOS</b> .....	31
<b>3. MATERIAL E MÉTODO</b>	
3.1. MATERIAIS.....	32
3.2. MÉTODOS.....	33
3.2.1 Preparação das soluções poliméricas.....	33

3.2.2. Geração da gota formadora do <i>splash</i> e filmagem das estruturas de impacto.....	33
3.2.3. Digitalização e tratamento de imagens.....	36
3.2.4. Forma de análise dos resultados.....	37
3.3. DETERMINAÇÃO DAS PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS.....	39
3.3.1. Ângulo de Contato.....	39
3.3.2. Absorbância e Intensidade de Fluorescência Estacionária.....	41
3.3.3. Coeficiente de Difusão e Raio Hidrodinâmico.....	41
3.3.4. Densidade.....	42
3.3.5. Microscopia.....	43
3.3.6. pH.....	43
3.3.7. Tensão Superficial.....	43
3.3.8 Viscosidade de Cisalhamento.....	44
<b>4. RESULTADOS E DISCUSSÃO</b>	
4.1. INFLUÊNCIA DA PLACA DE IMPACTO.....	46
4.2. ASPECTOS MORFOLÓGICOS: MODELO DO <i>SPLASH</i> PARA SOLUÇÃO POLIMÉRICA.....	53
4.3. ASPETOS TEMPORAIS DO <i>SPLASH</i> .....	62
4.3.1. Aspectos temporais das estruturas do <i>splash</i> .....	63
4.3.2. Viscosidade elongacional.....	68
4.4. EFEITO DO SOLVENTE.....	76
4.4.1. Efeito da solução de $K_2SO_4$ .....	76
4.4.2. Efeito do $CH_2Cl_2$ .....	82
4.5. EFEITO DA TEMPERATURA DA SOLUÇÃO DE PEO.....	85
4.6. EFEITO DA MASSA MOLAR E DA CONCENTRAÇÃO DE PEO.....	90
4.7. EFEITO DE COMPLEXAÇÃO DE PEO.....	96

4.7.1. Complexo PEO-Poliácido acrílico.....	96
4.7.1.a) Efeito da concentração de PAA.....	98
4.7.1.b) Efeito do pH.....	103
4.7.1.c) Efeito da massa molar de PAA.....	106
4.7.2 Complexo PEO-Vermelho do Congo.....	109
4.7.2.a) Efeito da concentração de VC.....	111
4.7.2.b) Efeito da massa molar de PEO.....	120
4.7.2.c) Efeito da estrutura do complexante.....	123
4.8. EFEITO DA RIGIDEZ DA CADEIA POLIMÉRICA NA REDUÇÃO DE ATRITO: ESTUDO DE GOMAS.....	126
<b>5. CONCLUSÃO.....</b>	<b>132</b>
<b>6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>134</b>
<b>APÊNDICE 1.....</b>	<b>149</b>
<b>APÊNDICE 2.....</b>	<b>152</b>
<b>APÊNDICE 3.....</b>	<b>161</b>
<b>APÊNDICE 4.....</b>	<b>166</b>

## Lista das Principais Abreviaturas e Símbolos

$A$	Contribuição na altura do jato Rayleigh devido à presença de PEO no líquido alvo
$a$	Tamanho da unidade polimérica
$AANS$	Ácido 4-amino-1-naftalenosulfônico
$ARA$	Goma Arábica
$c$	Concentração
$CAR$	Goma Carrageana
$CMC$	Carboximetilcelulose
$D$	Profundidade do líquido alvo
$d$	Diâmetro da gota
$D_f$	Coefficiente de Difusão
$E^*$	Energias dissipativas não calculadas em $E_{co}$ e $E_{cv}$
$E_1$	Termo de energia no estágio 1 do splash
$E_1^*$	Energias dissipativas não calculadas em $E_3$
$E_2$	Termo de energia no estágio 2 do splash
$E_3$	Termo de energia no estágio 3 do splash
$E_{co}$	Energia da coroa
$E_{cv}$	Energia da cavidade
$E_d$	Energia total de impacto
$G$	Contribuição na altura do jato Rayleigh devido à presença de PEO na gota
$g$	Aceleração da gravidade ( $9,8 \text{ m.s}^{-2}$ )
$H_{co}$	Altura da coroa
$HEC$	Hidroetilcelulose
$H_j$	Altura do jato Rayleigh
$H_{jA}$	Altura do jato Rayleigh com PEO no líquido alvo
$H_{jA+G}$	Altura do jato Rayleigh com PEO na gota e no líquido alvo
$H_{jG}$	Altura do jato Rayleigh com PEO na gota
$H_p$	Altura do jato Rayleigh para a solução polimérica
$H_s$	Altura do jato Rayleigh para o solvente
$h$	Altura de queda da gota

$I_{\text{PEO+VC}}$	Intensidade de fluorescência da solução de PEO+VC
$I_{\text{VC}}$	Intensidade de fluorescência da solução de VC
$K_a$	Energi cinética da gota
$K_j$	Energia cinética do jato Rayleigh
$l$	Diâmetro da linha
$l_0$	Diâmetro da linha para $t = 0$
$M$	Massa Molar média do polímero
$m$	Número de meros
$m_g$	Massa da gota
$PAA$	Poliácido acrílico
$PEC$	Goma Pectina
$PEG$	Poliétileno glicol
$PEO$	Poli(óxido de etileno)
$pH$	Valor do pH para a solução de PEO+PAA
$pH_0$	Valor do pH para a solução de PAA
$P_j$	Energia potencial do jato Rayleigh
$r$	Raio da gota
$RA$	Redução de Atrito Hidrodinâmico
$R_{co}$	Raio da coroa
$Re$	Número de Reynolds
$R_g$	Raio de giração do polímero
$R_h$	Raio hidrodinâmico
$R_j$	Raio do jato Rayleigh
$S_a$	Energia superficial da gota
$S_j$	Energia superficial do jato Rayleigh
$T$	Temperatura
$t$	Tempo
$v$	Velocidade da gota
$VC$	Vermelho do Congo
$XAN$	Goma Xantana
$W$	Energia viscosa dissipada no líquido alvo

$\alpha$	Fator de expansão do polímero
$\gamma$	Taxa de deformação
$\eta$	Viscosidade de Cisalhamento
$\eta_0$	Viscosidade do solvente
$[\eta]$	Viscosidade intrínseca
$[\eta]_\theta$	Viscosidade intrínseca do polímero no solvente $\theta$
$\eta_{red}$	Viscosidade reduzida
$\eta_{sp}$	Viscosidade específica
$\varphi$	Grau de complexação
$\lambda_{exc}$	Comprimento de onda de excitação
$\theta$	Ângulo de contato
$\rho$	Densidade
$\sigma$	Tensão Superficial
$\tau$	Tempo de relaxação do modo fundamental da macromolécula
$\tau_r$	Tempo de Relaxação do modo normal do polímero no modelo de Rouse
$\mathcal{g}$	Razão de intensidade de fluorescência
$\Theta$	Constante de Flory-Fox

## Lista de Tabelas

<b>Tabela 1 -</b>	Polímeros sintéticos e naturais.....	32
<b>Tabela 2 -</b>	Solventes.....	32
<b>Tabela 3 -</b>	Outros.....	32
<b>Tabela 4 -</b>	Porcentagem de <i>RA</i> no splash para diferentes superfícies rígidas de impacto.....	47
<b>Tabela 5 -</b>	Termos de energia total para os três estágios do <i>splash</i> . Os valores entre parênteses correspondem aos valores percentuais da energia total, $E_d=4,5 \times 10^{-4}$ J.	55
<b>Tabela 6 -</b>	Combinação de experimentos realizados permutando os constituintes da gota e do líquido alvo.....	56
<b>Tabela 7 -</b>	Contribuição relativa da gota ( <i>G</i> ) e do líquido alvo ( <i>A</i> ) na redução de atrito hidrodinâmico observada no jato Rayleigh para a solução polimérica estudada, no qual a altura do jato atingiu 5,9 cm.....	59
<b>Tabela 8 -</b>	Taxa de formação e de colapso do jato Rayleigh para água e soluções poliméricas (40 ppm).....	68
<b>Tabela 9 -</b>	Valores de $\tau$ usando a cinética de afinamento do jato Rayleigh na base e no topo para solução de PEO ( $4 \times 10^6$ g.mol <sup>-1</sup> , 100 ppm).....	72
<b>Tabela 10 -</b>	Valores de $[\eta]$ , $R_g$ e $\tau$ para PEO em água e em solução de K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,5M.....	82
<b>Tabela 11 -</b>	Valores de $[\eta]$ e $\tau$ para PEO ( $4 \times 10^6$ g.mol <sup>-1</sup> ) em diferentes temperaturas.....	90
<b>Tabela 12 -</b>	Valores de $R_h$ , $[\eta]$ , $R_g$ , $\tau$ e máxima % <i>RA</i> para diferentes massa molares de PEO.	95
<b>Tabela 13 -</b>	Valores de <i>pH</i> e de $\varphi$ para as soluções de PEO-PAA estudadas. A concentração de PEO ( $4 \times 10^6$ g.mol <sup>-1</sup> ) foi fixada em 40 ppm.....	99
<b>Tabela 14 -</b>	Valores de $D_f$ e $R_h$ para o estudo do complexo PEO-PAA.....	102
<b>Tabela 15 -</b>	Valores de $D_f$ e $R_h$ para PAA de variadas massas molares.....	108
<b>Tabela 16 -</b>	Relação estequiométrica do complexo PEO-VC.....	118
<b>Tabela 17 -</b>	Valores de $D_f$ e $R_h$ para o estudo do complexo PEO-VC.....	119
<b>Tabela 18 -</b>	Algumas características das gomas estudadas [Whistler e Smart, 1953; Davidon, 1980].....	128

## Lista de Figuras

Figura 1 -	Seqüência de imagens obtidas em nosso laboratório mostrando a formação e o colapso da coroa no <i>splash</i> .....	1
Figura 2 -	Seqüência de imagens obtidas em nosso laboratório mostrando a formação e a fragmentação do jato Rayleigh.....	2
Figura 3 -	Figura de um vórtice formado após 10 ms, devido ao impacto de uma gota corada com fluoresceína contra uma superfície líquida [Reed, 1991].....	3
Figura 4 -	Modelo bidimensional da coroa no <i>splash</i> desenvolvido em situações de pequena profundidade do líquido alvo. As dimensões da altura da coroa ( $H_{co}$ ), raio da coroa ( $R_{co}$ ) e a profundidade do líquido alvo ( $D$ ) estão em destaque [Macklin e Metaxas, 1976].....	5
Figura 5 -	Esquema de um reômetro de escoamento turbulento para medidas de $RA$ [Hoyt, 1966; Bailey e Kosleke, 1976].	9
Figura 6 -	Ilustração mostrando a linha de bombeamento de petróleo no Alasca por uma extensão de 1287 Km, onde uma economia de energia da ordem de 20% é conseguida usando um redutor de atrito hidrodinâmico [Kulicke <i>et al.</i> , 1989].....	10
Figura 7 -	Foto de um teste realizado por bombeiros mostrando o aumento do alcance relativo do jato de água e de uma mistura contendo centenas de ppm de poli(óxido de etileno) [Bailey e Kolesve, 1976].....	11
Figura 8 -	Ilustração da deformação da cadeia polimérica induzida pelo escoamento.....	13
Figura 9 -	Modelo polimérico para a teoria de Rouse [Ferry, 1980].....	17
Figura 10 -	Força da mola na $n$ -ésima esfera, que sofre a ação de duas molas [Teraoka, 2002].....	17
Figura 11 -	Gráfico do coeficiente $\cos(in\pi/N)$ em função de $n$ par $N=100$ . Curvas para $i=1$ até 8 [Teraoka, 2002].....	19
Figura 12 -	Representação dos modos característicos de movimento de coordenadas para uma macromolécula. O primeiro modo, usado para comparação, corresponde a $i = 0$ e o seguinte a $i = 1$ [Ferry, 1980].....	20
Figura 13 -	Modelo para as interações hidrodinâmicas na cadeia polimérica, segundo a teoria de Zimm [Ferry, 1980].....	21
Figura 14 -	Representação esquemática de como um polímero pode prevenir a retração de uma gota [Bergeron <i>et al.</i> , 2001]..	24
Figura 15 -	Representação esquemática da ligação de hidrogênio entre água e PEO [Dormidontova, 2002].....	26
Figura 16 -	Redução da fricção em soluções aquosas de PEO de várias massas molares e diferentes concentrações [Hoyt, 1966; Baylei e Koleske, 1976].....	27
Figura 17 -	$RA$ como uma função do tempo para uma solução de PEO (massa molar $5 \times 10^6$ g.mol <sup>-1</sup> e concentração 20 ppm) [Bonn <i>et al.</i> , 1993].....	29
Figura 18 -	A $RA$ em função da concentração de PEO (massa molar $4 \times 10^6$ g.mol <sup>-1</sup> ) para diferentes números de Reynolds [Sellin <i>et al.</i> , 1982a].....	30
Figura 19 -	Esquema do dispositivo para o estudo do impacto de gotas (1-9) em conjunto com o equipamento para a captura de seqüência de imagens (10-15).....	34
Figura 20 -	Ilustração do frasco de Mariotte [Andrade <i>et al.</i> , 1986].....	35
Figura 21 -	Imagem ilustrando a definição da medida da altura do jato Rayleigh feita pelo <i>software</i> Image Pro-Plus 3.0.....	37
Figura 22 -	Exemplo da análise estatística realizada para as medidas da altura do jato Rayleigh para uma solução de PEO, pelo <i>software</i> Origin 5.0 (a) média estabelecida pela curva Gaussiana; (b) estabelecimento de um valor máximo mais provável.....	38
Figura 23 -	Esquema do dispositivo utilizado para medir o ângulo de contato, $\theta$ .....	40
Figura 24 -	Imagem obtida num dos estudos para determinação do ângulo de contato, $\theta$ .....	40
Figura 25 -	Medida da tensão superficial pelo método da placa de Wilhelmy [Drelich <i>et al.</i> , 2002].....	43
Figura 26 -	Viscosímetro de Ostwald [Lucas <i>et al.</i> , 2001].....	45

<b>Figura 27</b> -	Altura do jato Rayleigh para diversas superfícies rígidas de impacto.....	47
<b>Figura 28</b> -	Ângulo de contato para diversas superfícies rígidas de impacto.....	48
<b>Figura 29</b> -	Imagens microscópicas das placas de impacto em diferentes ampliações e posições de análise (à esquerda aumento de 100 vezes e 60°; à direita aumento de 40 vezes e 90°): (a) alumínio, (b) vidro, (c) mica e (d) aço.....	49
<b>Figura 30</b> -	Imagem da coroa produzida pelo impacto de uma gota corada (vista por cima), mostrando a cavidade que é formada no líquido alvo e a presença da película líquida sobre a placa [Alkschbirs, 1999].....	51
<b>Figura 31</b> -	Esquema dos estágios do <i>splash</i> .....	53
<b>Figura 32</b> -	Medidas (a) da altura e (b) do diâmetro da coroa para o experimento de permutação do constituinte gota/alvo (a barra de desvio corresponde à variação de 10 medidas).....	57
<b>Figura 33</b> -	Medida da altura do jato Rayleigh para o experimento de permutação do constituinte gota/alvo (o desvio corresponde a 10 medidas). Em amarelo está representado o acréscimo da altura do jato Rayleigh em relação ao jato para água pura com sua correspondente percentagem de contribuição para a altura do jato.....	58
<b>Figura 34</b> -	Representação esquemática para a contribuição da gota e do líquido alvo no <i>splash</i> .....	60
<b>Figura 35</b> -	Imagens representativas que mostram as diferenças de coloração observada na estrutura da coroa para (a) água e (b) solução de PEO ( $4 \times 10^6$ g.mol <sup>-1</sup> , 40 ppm). A mesma concentração do corante foi utilizada nos dois experimentos. O esquema apresentado mostra as diferentes contribuições do líquido da gota (preto) e do líquido alvo (branco) na estrutura da coroa [Alkschbirs, 1999].....	61
<b>Figura 36</b> -	Imagens representativas que mostram as diferença na área da mancha de corante deixada no líquido alvo pela gota corada após o impacto da gota para (a) água e (b) solução de PEO ( $4 \times 10^6$ g.mol <sup>-1</sup> , 40 ppm) [Alkschbirs, 1999].....	62
<b>Figura 37</b> -	Imagens mostrando a evolução da coroa para a solução de PEO ( $4 \times 10^6$ g.mol <sup>-1</sup> , 40 ppm). Os tempos estão apresentados com relação ao momento em que a gota atinge o líquido alvo.....	63
<b>Figura 38</b> -	Evolução temporal do raio da coroa para água e para solução de PEO ( $4 \times 10^6$ g.mol <sup>-1</sup> , 40 ppm).....	64
<b>Figura 39</b> -	Evolução temporal da altura da coroa para água e para solução de PEO ( $4 \times 10^6$ g.mol <sup>-1</sup> , 40 ppm).....	64
<b>Figura 40</b> -	Imagens mostrando a evolução do jato Rayleigh para a solução de PEO ( $4 \times 10^6$ g.mol <sup>-1</sup> , 40 ppm). O tempo está apresentado com relação ao momento em que o jato atinge sua altura máxima.....	65
<b>Figura 41</b> -	Evolução temporal da altura do jato Rayleigh para água e para soluções poliméricas (40 ppm). O tempo está apresentado com relação ao momento em que o jato aparece na superfície.....	67
<b>Figura 42</b> -	Ilustração do auto-afinamento da coluna líquida de solução polimérica formada num reômetro elongacional [Kolte e Szabo, 1999].....	69
<b>Figura 43</b> -	Imagens do afinamento do diâmetro da base do jato Rayleigh para solução de PEO ( $4 \times 10^6$ g.mol <sup>-1</sup> , 40 ppm).....	70
<b>Figura 44</b> -	Imagens do afinamento do diâmetro do topo do jato Rayleigh para solução de PEO ( $4 \times 10^6$ g.mol <sup>-1</sup> , 100 ppm).....	71
<b>Figura 45</b> -	Relação entre $\ln(l/l_0)$ para o diâmetro (■) da base e (■) do topo do jato Rayleigh em função do tempo, para solução de PEO ( $4 \times 10^6$ g.mol <sup>-1</sup> , 100 ppm).....	72
<b>Figura 46</b> -	Ilustração mostrando o comportamento de uma cadeia polimérica flexível em um escoamento elongacional para solução (a) diluída e (b) concentrada [Peiffer <i>et al.</i> , 1986].....	74
<b>Figura 47</b> -	Ilustração mostrando os estágios do <i>splash</i> e o comportamento do novelo do polimérico em cada estágio.....	75
<b>Figura 48</b> -	Estudo do efeito da concentração da solução de K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> na altura do jato Rayleigh para a solução de PEO.....	77
<b>Figura 49</b> -	Efeito da concentração de K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> na (a) densidade e (b) tensão superficial para a solução de PEO.....	78
<b>Figura 50</b> -	Viscosidade de cisalhamento em função da concentração de PEO em água e em solução de K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,5M.....	80
<b>Figura 51</b> -	Viscosidade reduzida em função da concentração de PEO em água e em solução de K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,5M.....	81

<b>Figura 52</b> - Seqüência de imagens mostrando o splash para o solvente $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .....	84
<b>Figura 53</b> - Altura do jato Rayleigh em função da temperatura para $\blacksquare$ $\text{H}_2\text{O}$ e $\circ$ solução de PEO.....	86
<b>Figura 54</b> - (a) Viscosidade de cisalhamento e (b) tensão superficial para $\blacksquare$ $\text{H}_2\text{O}$ e $\circ$ solução de PEO em função da temperatura.....	87
<b>Figura 55</b> - Viscosidade reduzida em função da concentração de PEO para diferentes temperaturas.....	89
<b>Figura 56</b> - Efeito da concentração e massa molar de PEO na altura do jato Rayleigh no <i>splash</i> ( $\blacksquare$ $1 \times 10^5$ g.mol <sup>-1</sup> , $\circ$ $6 \times 10^5$ g.mol <sup>-1</sup> , $\blacktriangle$ $9 \times 10^5$ g.mol <sup>-1</sup> , $\blacksquare$ $2 \times 10^6$ g.mol <sup>-1</sup> , $\nabla$ $4 \times 10^6$ g.mol <sup>-1</sup> ).....	91
<b>Figura 57</b> - Variação na tensão superficial de uma solução aquosa de PEO ( $5 \times 10^6$ g.mol <sup>-1</sup> ) para a faixa de concentração de 0-20 ppm.....	92
<b>Figura 58</b> - (a) Viscosidade de cisalhamento e (b) tensão superficial como função da massa molar e da concentração de PEO.....	93
<b>Figura 59</b> - Altura do jato Rayleigh e % <i>RA</i> como função da concentração de PEO ( $4 \times 10^6$ g.mol <sup>-1</sup> ).....	94
<b>Figura 60</b> - Esquema representado a complexação por ligação de hidrogênio entre PAA e PEO [Pradit <i>et al.</i> , 1991].....	97
<b>Figura 61</b> - Efeito da concentração de PAA na altura do jato Rayleigh no complexo PEO-PAA. A concentração de PEO foi fixada em 40 ppm.....	100
<b>Figura 62</b> - (a) Viscosidade de cisalhamento e (b) tensão superficial como função da concentração de PAA no complexo PEO-PAA.....	101
<b>Figura 63</b> - Altura do jato Rayleigh para o complexo PEO-PAA em função do pH do meio. As soluções aquosas de PEO e PAA foram fixadas em 40 e 60 ppm, respectivamente.....	104
<b>Figura 64</b> - (a) Viscosidade de cisalhamento e (b) tensão superficial como função do pH para o complexo PEO-PAA.....	105
<b>Figura 65</b> - Efeito da massa molar de PAA sobre a altura do jato Rayleigh no complexo PEO-PAA. As concentrações de PEO ( $4 \times 10^6$ g.mol <sup>-1</sup> ) e PAA foram fixadas em 40 e 60 ppm, respectivamente.....	106
<b>Figura 66</b> - (a) Viscosidade de cisalhamento e (b) tensão superficial como função da massa molar de PAA no complexo PEO-PAA. As concentrações de PEO ( $4 \times 10^6$ g.mol <sup>-1</sup> ) e PAA foram fixadas em 40 e 60 ppm, respectivamente.....	108
<b>Figura 67</b> - Estrutura da molécula de VC e possíveis sítios de ligação de hidrogênio (indicados pelas setas) [Inge <i>et al.</i> , 1979].....	109
<b>Figura 68</b> - Porcentagem de redução de atrito em função da concentração de VC para solução de PEO (massa molar $4 \times 10^6$ g.mol <sup>-1</sup> , concentração 5 ppm) para diferentes valores de número de Reynolds [Berman <i>et al.</i> , 1980].....	110
<b>Figura 69</b> - Efeito da concentração de VC na altura do jato Rayleigh no complexo PEO-VC.....	111
<b>Figura 70</b> - (a) Viscosidade de cisalhamento e tensão superficial como função da concentração de VC no complexo PEO-VC.....	112
<b>Figura 71</b> - Imagem representativa do jato Rayleigh para solução de (a) PEO ( $4 \times 10^6$ g.mol <sup>-1</sup> , 40ppm) e (b) PEO-VC (8 ppm).....	114
<b>Figura 72</b> - Imagens representativas (lateral e superior) da coroa para solução de (a) PEO ( $4 \times 10^6$ g.mol <sup>-1</sup> , 40ppm) e (b) PEO-VC (8 ppm).....	114
<b>Figura 73</b> - Espectro de absorbância UV/VIS para amostras de VC água (linha contínua) e em solução de PEO (linha tracejada).....	115
<b>Figura 74</b> - Espectro de fluorescência para amostras de VC água (linha contínua) e em solução de PEO (linha tracejada). A legenda é a mesma apresentada na Figura 70 e o espectro foi obtido tendo $\lambda_{\text{exc}} = 500$ nm. Em destaque aparece o espectro para concentração de VC = 8 ppm.....	116

<b>Figura 75</b> - Altura do jato Rayleigh e razão da intensidade de fluorescência ( $\lambda_{exc} = 500$ nm, $\lambda_{em} = 620$ nm).em função da concentração de VC.....	117
<b>Figura 76</b> - Representação esquemática da complexação PEO-VC.....	120
<b>Figura 77</b> - Efeito da massa molar de PEO sobre a altura do jato Rayleigh para solução de (◉) PEO e (◐) PEO-VC.....	121
<b>Figura 78</b> - (a) Viscosidade de cisalhamento e tensão superficial como função da massa molar para solução de (◉)PEO e (◐) PEO-VC.....	122
<b>Figura 79</b> - Estrutura molecular do ácido 4-amino-1-naftalenosulfônico, AANS, e possível sítio de ligação de hidrogênio (indicado pelas seta) [Inge <i>et al.</i> , 1979].....	123
<b>Figura 80</b> - Efeito da concentração de AANS na altura do jato Rayleigh no complexo PEO-AANS.....	124
<b>Figura 81</b> - (a) Viscosidade de cisalhamento e tensão superficial como função da concentração de AANS no complexo PEO-AANS.....	125
<b>Figura 82</b> - Altura do jato Rayleigh para soluções aquosas de algumas gomas.....	129
<b>Figura 83</b> - (a) Viscosidade de cisalhamento e (b) tensão superficial para soluções aquosas de algumas gomas.....	130

# 1. INTRODUÇÃO

## 1.1. O SPLASH.

### 1.1.1. Definição do splash.

O *splash* é um fenômeno que ocorre no impacto de uma gota contra uma superfície líquida (a qual chamaremos de líquido alvo). Após o impacto há a formação de uma estrutura conhecida como coroa, com subsequente desprendimento de gotas de seu topo (gotas secundárias) [Rein, 1993; Cossali *et al.*, 1997]. Simultaneamente com a formação da coroa sobre a superfície líquida, há a formação de uma cavidade sob a superfície [Macklin e Hobbs, 1969; Macklin e Metaxas, 1976; Cai, 1989]. Em dezenas de milissegundos após o impacto da gota, a cavidade se fecha e a coroa se colapsa. Todo este processo pode ser observado na Figura 1.

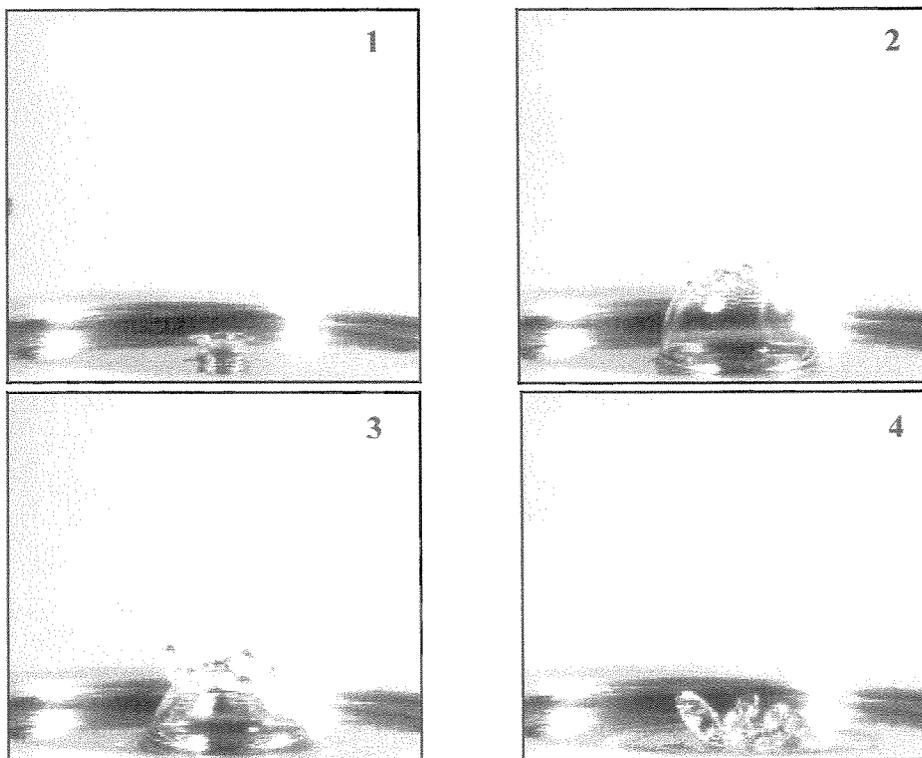


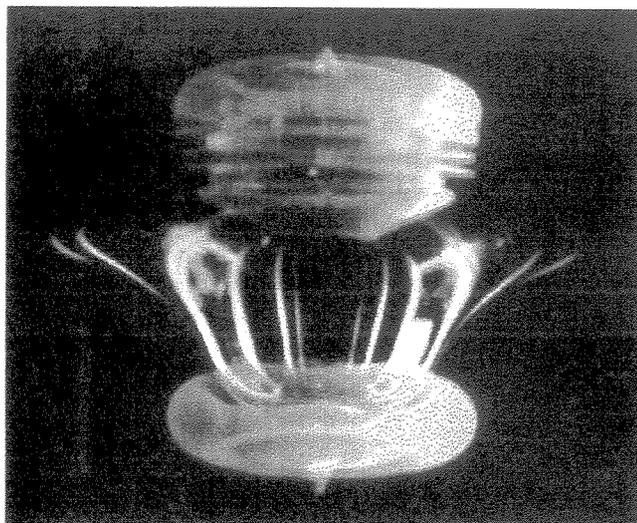
Figura 1 - Sequência de imagens obtidas em nosso laboratório mostrando a formação e o colapso da coroa no *splash*.

Surge então na superfície, mais especificamente na região central da coroa, uma coluna líquida, chamada de jato Rayleigh. Deste modo, o jato Rayleigh é impulsionado pelo colapso da coroa e o fechamento da cavidade [Hobbs e Osheroff, 1967; Hobbs e Kezweeny, 1967; Macklin e Hobbs, 1969; Levin e Hobbs, 1971; Cossali *et al.*, 1997]. O jato se desenvolve uniforme até que em um dado instante ele se fragmenta em uma ou mais gotas, devido à ação das forças capilares (Figura 2) [Macklin e Hobbs, 1969]. Devido à beleza das estruturas formadas o *splash* é muito utilizado em propagandas e anúncios comerciais.



**Figura 2** - Seqüência de imagens obtidas em nosso laboratório mostrando a formação e a fragmentação do jato Rayleigh.

No impacto de uma gota contra uma superfície líquida, o *splash* não é o único fenômeno que pode ocorrer. Se a profundidade do líquido alvo,  $D$ , for muito grande (com ordem de grandeza muitas vezes maior que o diâmetro da gota,  $d$ ) e a altura de queda da gota,  $h$ , for pequena, a gota irá coalescer no líquido alvo e formar uma estrutura em forma de vórtice. Portanto, todo o processo após o impacto ocorrerá no interior do líquido alvo [Chapman e Critchlow, 1967; Rodriguez e Mesler, 1985; Hsiao *et al.*, 1988; Rodriguez e Melsler, 1988; Cai, 1989; Anikumar *et al.*, 1991; Rein, 1993; Rein, 1996]. Na Figura 3 está ilustrada a formação de um vórtice de uma gota corada com fluoresceína, 10 ms após o impacto na superfície.



**Figura 3** - Figura de um vórtice formado após 10 ms, devido ao impacto de uma gota corada com fluoresceína contra uma superfície líquida [Reed, 1991].

A.M. Worthington foi o primeiro a estudar o fenômeno do *splash*, em meados de 1800, utilizando o método de fotografia instantânea, utilizando uma luz estroboscópica. Seus primeiros trabalhos foram motivados por curiosidade e pela beleza das estruturas que eram produzidas [Worthington, 1882; Engel, 1966; Prosperetti e Oguz, 1993; Kemp, 1998].

O *splash* tem sido usado de forma genérica para estudar a deformação produzida pelo impacto de gotas ou esferas sobre superfícies líquidas ou sólidas [Peregrine, 1981; Field, 1999; Thoroddsen e Shen, 2001]. Por este motivo, trabalhos sobre o *splash* são encontrados abrangendo várias áreas de conhecimento como em estudos sobre erosão de solos [Agassi *et al.*, 1994; Sharma *et al.*, 1995], impacto de meteoros e de mísseis [Gilbaarg e Anderson, 1948; May e Woodhull, 1950; May, 1952], processos de deposição [Macdonald e McCartney, 1988; Mundo *et al.*, 1995; Aziz e Chandra, 2000; Bergeron *et al.*, 2000; Bergeron e Quere, 2001], produção de som [Jones 1920; Prosperetti e Oguz, 1993], separação de cargas [Levin e Hobbs, 1971], entre outros.

Nestes estudos, diversas características do *splash* são utilizadas como parâmetros para medidas, como por exemplo, a área de deformação da gota [Crooks e Boger, 2000; Cooper-White *et al.*, 2002], a máxima profundidade da cavidade [Leng, 2001], a altura do jato Rayleigh [Macklin e Hobbs, 1969; Shin e McMahan, 1990; Cheny e Walters, 1999], o número de gotas secundárias formadas na coroa [Levin e Hobbs, 1971; Cossali *et al.*, 1997] entre outros.

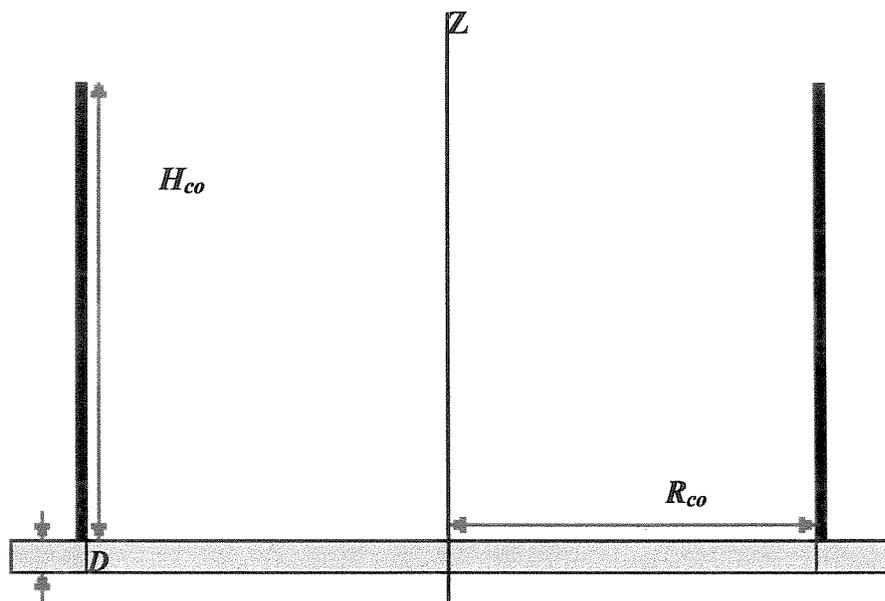
De uma maneira geral, o *splash* é dependente de parâmetros característicos do próprio fenômeno (altura de queda da gota,  $h$ ; profundidade do líquido alvo,  $D$ , e rugosidade de superfície de impacto,  $R_a$ ), e de características físico-químicas dos líquidos que formam a gota e o líquido alvo (densidade,  $\rho$ ; viscosidade,  $\eta$ , e tensão superficial,  $\sigma$ ) [Allen, 1975; Macklin e Metaxas, 1976; Range e Feuillebois, 1998; Cheny e Walters, 1999; Crooks e Boger, 2000; Crooks *et al.* 2001].

O movimento posterior ao impacto da gota (formação do coroa e, posteriormente do jato Rayleigh) é controlado pela ação oposta das forças superficiais e inerciais, e freado pelas forças viscosas. Assim, qualquer modificação num parâmetro do *splash* pode modificar este jogo de forças e alterar grandemente o fenômeno.

### 1.1.2. Modelo para o splash ocorrendo em líquido alvo de pequena profundidade.

Os estudos sobre os *splash* são divididos em duas categorias: aqueles que se desenvolvem em condições nas quais a profundidade do líquido alvo é pequena (com dimensões inferior ou igual ao diâmetro da gota), e aqueles nas quais a profundidade do líquido alvo é grande (com dimensões superiores ao diâmetro da gota) [Harlow e Shannon, 1967; Macklin e Metaxas, 1976; Allen, 1988].

Neste trabalho estaremos concentrados em estudos onde a profundidade do líquido alvo é pequena. Neste caso, a coroa pode ser representada, em duas dimensões, como sendo uma coluna cilíndrica oca, como mostrada na Figura 4.



**Figura 4** - Modelo bidimensional da coroa no *splash* desenvolvido em situações de pequena profundidade do líquido alvo. As dimensões da altura da coroa ( $H_{co}$ ), raio da coroa ( $R_{co}$ ) e a profundidade do líquido alvo ( $D$ ) estão em destaque [Macklin e Metaxas, 1976].

Todo o processo do *splash* ocorre devido à energia da gota (cinética e superficial) que bate sobre o líquido alvo. Esta energia, conhecida como  $E_d$ , a energia total de impacto, pode ser calculada utilizando a Equação 1:

$$E_d = \frac{1}{2} m_g v^2 + m_g g r + 4\pi r^2 \sigma \quad (1)$$

onde  $m_g$  (Kg); é a massa da gota  $v$  ( $m.s^{-1}$ ) é a velocidade de impacto;  $g$  ( $m.s^{-2}$ ) é a aceleração devido à gravidade;  $r$  (metros) é o raio da gota e  $\sigma$  ( $Kg.s^{-2}$ ) é a tensão superficial do líquido que constitui a gota [Macklin e Metaxas, 1976; Mao *et al.*, 1997].

No momento do impacto, a energia cinética (primeiro termo da Equação 1), é igual à energia potencial gravitacional da gota ( $mgh$ ). A energia da gota,  $E_d$ , produz as estruturas da coroa e da cavidade. De acordo com o modelo apresentado (Figura 4), as energias referentes a estas duas estruturas são, respectivamente:

$$U_{co} = \frac{1}{2} \pi g \rho H_{co} D R_{co}^2 + 4\pi R_{co} H_{co} \sigma \quad (2)$$

$$U_{cv} = \frac{1}{2} \pi g \rho D^2 R_{co}^2 + 2\pi R_{co} D \sigma \quad (3)$$

onde  $\rho$  ( $Kg.m^{-3}$ ) é a densidade do líquido,  $R_{co}$  (m) é o raio da coroa,  $H_{co}$  (m) é a altura da coroa [Engel, 1966; Engel 1967; van de Sande *et al.*, 1974; Macklin e Metaxas, 1976; Cossali *et al.*, 1997]. O primeiro termo das Equações (2) e (3) é referente à energia potencial gravitacional e o segundo termo à energia superficial.

A energia dissipada pela viscosidade no líquido alvo durante a formação da cavidade pode ser estimada por:

$$W = 4\pi\eta \int_0^t D \left( \frac{dR_{co}}{dt} \right)^2 dt \quad (4)$$

onde  $\eta$  é a viscosidade do líquido e  $t$ , no caso, o tempo para formação da coroa. Este termo representa somente 7% da energia de impacto da gota, mesmo para soluções altamente viscosas [Macklin e Metaxas, 1976].

Considerando a Lei de conservação de energia, o balanço dos termos de energia do *splash* é dado por:

$$E_d = U_{co} + U_{cv} + W + E^* \quad (5)$$

onde o termo  $E^*$  representa os outros termos de energia que estão associados a processos dissipativos como produção de som e calor.

O modelo usado é qualitativo e assume que a energia gravitacional (devido a variações na espessura da coroa) é desprezível ( $\approx 3\%$  de  $E_d$ ). Também são consideradas desprezíveis as energias das gotas que se desprendem da coroa ( $\approx 1\%$  de  $E_d$ ) e da onda de compressão causada pelo impacto viajando pelo líquido alvo ( $\approx 10^{-4}\%$  de  $E_d$ ) [Macklin e Metaxas, 1976]. Apesar disto, ele permite estimar a quantidade da energia de impacto que, nas frações de segundos, ficaram armazenadas nas estruturas do splash.

## **1.2. A REDUÇÃO DE ATRITO HIDRODINÂMICO, RA.**

### **1.2.1. Definição.**

A redução de atrito hidrodinâmico,  $RA$ , causada por polímeros foi primeiramente demonstrada sistematicamente logo após a Segunda Guerra Mundial, em 1946, pelo químico britânico B.A. Toms.

Investigando o mecanismo de degradação de soluções poliméricas de alta massa molecular submetidas a escoamentos vigorosos (turbulento), Toms observou que uma solução polimérica de poli(metilmetacrilato) em monoclorobenzeno oferecia menos resistência ao escoamento turbulento, através de um tubo, do que o solvente sozinho (uma descrição detalhada da história da descoberta do fenômeno pelo próprio Toms pode ser encontrada no Apêndice 1). Por este motivo, o fenômeno também é conhecido como Efeito Toms; mas também pode ser encontrado na literatura como Efeito não-Newtoniano, viscoelástico, Texas ou

Texas-Tom (este último em consideração à contribuição dos pesquisadores do Texas) [Toms, 1977; Leuchtag, 1978; Shenoy, 1984; Kulicke *et al.*, 1989]. Entretanto, desde 1883 há indícios do fenômeno de *RA*, onde se observou variação de cerca de 10% no atrito no bombeamento de água por tubos. Na época o fenômeno não foi compreendido, mas sabe-se hoje que ele é atribuído a uma substância viscosa produzida pelas algas em pequena quantidade [White e Hemmings, 1976].

Uma definição geral e normalmente aceitável de *RA* foi proposta por Savins. Ele definiu o efeito como qualquer modificação num sistema fluido turbulento que resulte em uma diminuição na taxa normal de energia friccional, quando a este fluido é adicionada uma substância redutora de atrito [White e Hemmings, 1976; Sellin *et al.*, 1982a; Kulicke *et al.*, 1989].

Vários tipos de substâncias são capazes de atuar como redutores de atrito, como macromoléculas, sólidos simples em suspensão (fibras e grãos), e soluções micelares [Patterson *et al.*, 1969].

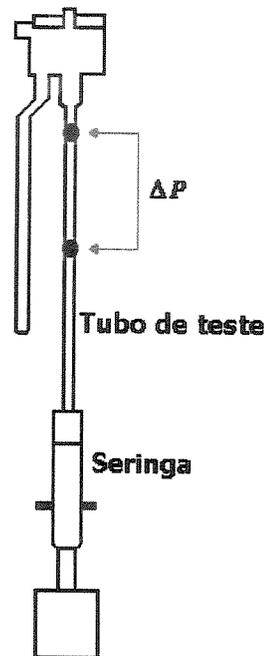
Entretanto, a maioria dos estudos se concentra na *RA* ocasionada pela adição de pequenas quantidades -partes por milhão, ppm - de polímeros solúveis (sintéticos ou naturais). Como uma regra geral, qualquer substância macromolecular de boa solubilidade, com uma elevada alta massa molar e estrutura linear, comporta-se como um efetivo redutor de atrito hidrodinâmico [White e Hemmings, 1976].

Existem várias maneiras possíveis de medir os níveis de *RA*. Mas comumente, a *RA* é relacionada com a pressão nas paredes medida através de transdutores de pressão instalados em dois pontos ao longo do tubo pelo qual o fluido escoar (Figura 5). Se o fluido perde menos energia ao escoar, então a diferença de pressão entre os dois pontos de medida é menor (ocorre menor perda de carga).

Neste caso, a  $RA$  é determinada pela seguinte expressão:

$$\% \text{ fricção} = \left[ 1 - \left( \frac{\Delta P_a}{\Delta P_s} \right) \right] \times 100 \quad (6)$$

onde  $\Delta P_a$  é a queda de pressão devido à fricção para a solução contendo a substância redutora de atrito e  $\Delta P_s$  é a queda de pressão devido à fricção para o solvente sozinho [Bailey e Kosleke, 1976; Sellin *et al.*, 1982a; Kulicke *et al.*, 1989].



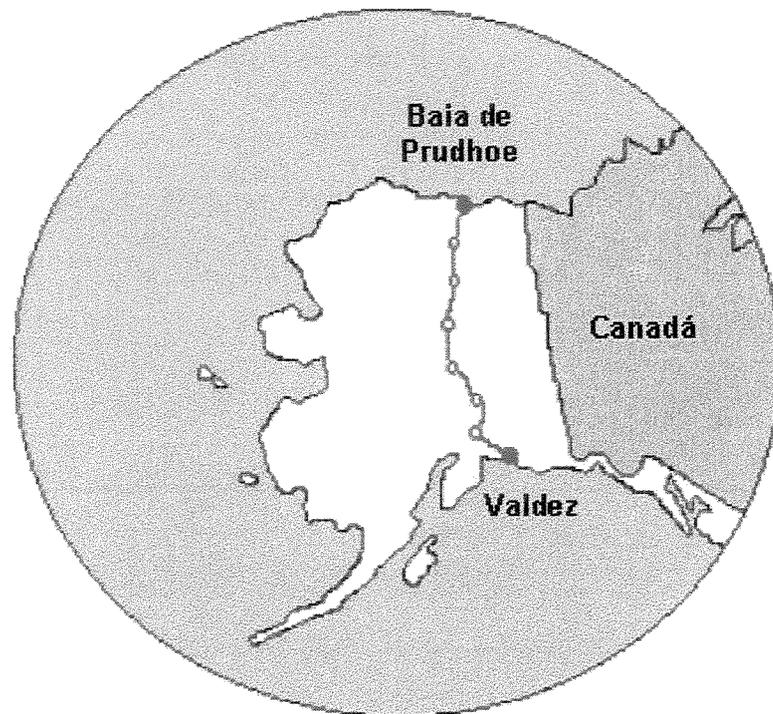
**Figura 5** - Esquema de um reômetro de escoamento turbulento para medidas de  $RA$  [Hoyt, 1966; Bailey e Kosleke, 1976].

A  $RA$  também pode ser representada convenientemente pelo fator de fricção de Fanning,  $f$ :

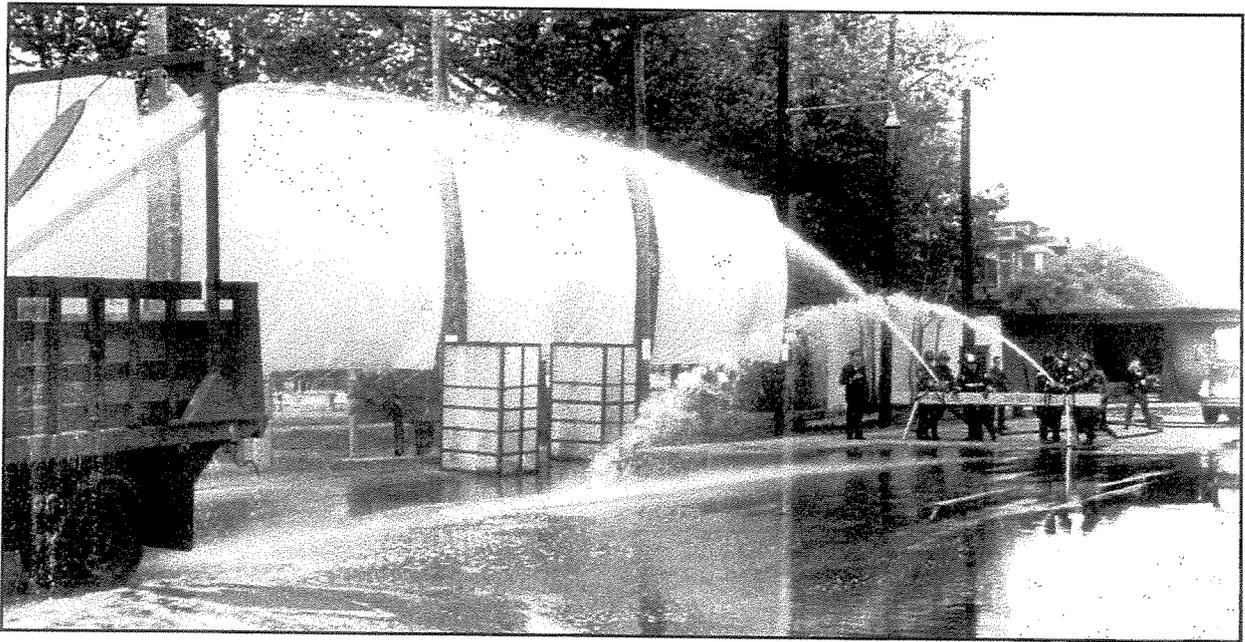
$$f = \left[ \frac{2d(\Delta P/l)}{\rho \langle v \rangle^2} \right] \quad (7)$$

onde  $\Delta P$  é a queda de pressão por atrito ao longo de um tubo de comprimento  $l$ ,  $d$  é o diâmetro do tubo e  $\langle v \rangle$  é a velocidade média sobre uma secção do tubo [Hand e Williams, 1971].

Como a  $RA$  ocorre em escoamento turbulento ela é de grande potencial para aplicação em processos que envolvem o bombeamento de líquidos. Dentre estes processos destaca-se o uso em linhas de escoamento de óleo cru (Figura 6) [Hoyt *et al.*, 1980; Sellin *et al.*, 1982b; e em bombeamento de águas em combate á incêndios (Figura 7) [Baylei e Kolesve, 1976; Sellin *et al.*, 1982b], além do uso em sistemas de tratamento de água e esgoto, e de irrigação [Patterson *et al.*, 1969; Kulicke *et al.*, 1989; Sellin *et al.*, 1982b].



**Figura 6** - Ilustração mostrando a linha de bombeamento de petróleo no Alasca por uma extensão de 1287 Km, onde uma economia de energia da ordem de 20% é conseguida usando um redutor de atrito hidrodinâmico [Kulicke *et al.*, 1989].



**Figura 7** – Foto de um teste realizado por bombeiros mostrando o aumento do alcance relativo do jato de água e de uma mistura contendo centenas de ppm de poli(óxido de etileno) [Bailey e Kolesve, 1976].

### ***1.2.2. Modelos para explicar a redução de atrito hidrodinâmico.***

Vários modelos são propostos para explicar a *RA*, os quais levam em consideração parâmetros moleculares (massa molecular, raio de giração, volume hidrodinâmico, rigidez da cadeia e agregação e interação entre moléculas do polímero e do solvente), assim como propriedades relacionadas ao escoamento como cavitação, transferência de calor e/ou de massa e turbulência [Hershey e Zakin, 1967; McCormick *et al.*, 1990b; Matthys, 1991; Bonn *et al.*, 1993].

Os modelos podem ser classificados em três categorias:

1) Aqueles baseados na escala de comprimento: a *RA* está correlacionada com o comprimento da cadeia polimérica ou o raio de giração. Virk [1975] observou que o ponto limite em que a fricção para a solução polimérica torna-se menor do que

para o solvente puro ( $\Omega$ ) está relacionado com as dimensões da molécula polimérica (raio de giração,  $R_g$ ):

$$R_g^3 \zeta = \Omega \quad (8)$$

onde  $\zeta$  é a tensão de cisalhamento.

2) Aqueles baseados na escala de tempo: a *RA* deve ocorrer somente em condições onde as taxas de deformação ( $\gamma$ ) são comparáveis ao recíproco do tempo de relaxação da macromolécula ( $1/\tau$ ):

$$\gamma = \frac{1}{\tau} \quad (9)$$

Esta relação suporta, portanto, a idéia de que a extensão macromolecular está envolvida na *RA* [Gadd, 1966; Morgan e McCormick, 1990].

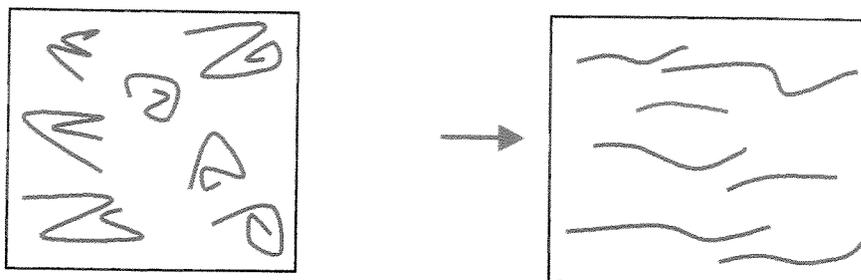
3) Aqueles baseados no balanço de energia: a maneira na qual a molécula polimérica afeta o balanço de energia no escoamento turbulento é estudada por esta categoria. As moléculas poliméricas interferem com os vórtices de pequena escalas e assim estabilizam o escoamento [Gadd, 1966; Morgan e McCormick, 1990].

De uma maneira geral, nenhum modelo sozinho é capaz de explicar a *RA* completamente, o que se deve em parte à dificuldade experimental para estudar a natureza da turbulência e soluções poliméricas tão diluídas [Hersehey e Zakin, 1967]. Entretanto, é possível esboçar um provável mecanismo para a *RA*, considerando todas as categorias de modelos apresentadas anteriormente.

No equilíbrio, a molécula polimérica está numa forma compacta e espiralada, de raio  $R_g$ , o qual depende principalmente do número de monômeros na molécula, a qual normalmente é muito grande. Quando colocada sob um escoamento, a macromolécula é deformada tendo sua estrutura estirada, que pode ser caracterizada por sua distância ponta-a-ponta,  $R$  (Figura 8) [Lumley, 1969]. Desta forma, se considerarmos um polímero linear e flexível, dissolvido totalmente em

um solvente, podemos expressar o raio de giração do polímero ( $R_g$ ) em termos do número de meros ( $m$ ) e o tamanho da unidade polimérica ( $a$ ) [De Gennes, 1990]:

$$R_g = m^{3/2} a \quad (10)$$



**Figura 8** - Ilustração da deformação da cadeia polimérica induzida pelo escoamento.

O estiramento da macromolécula produz um acréscimo na viscosidade do sistema, conhecido como viscosidade extensional ou elongacional [Sellin *et al.*, 1982a; Ryskin, 1987; Bhattacharjee e Thirumalaim 1991; Carrington *et al.*, 1997]. A viscosidade elongacional em soluções poliméricas é um efeito não-Newtoniano que ocorre somente onde as taxas de deformação ( $\dot{\gamma}$ ) são comparáveis ou maiores que o recíproco do tempo de relaxação da macromolécula ( $1/\tau$ ) [Kim *et al.*, 1993; Perkins *et al.*, 1997; Smith e Chu, 1998; Smith *et al.*, 1999; Eastman *et al.*, 2000].

Ryskin [1987], estendeu a idéia da viscosidade elongacional como causa da *RA*, propondo que o estiramento da macromolécula dissipa parte da turbulência gerada pelos vórtices, por absorvendo sua energia. A energia absorvida pela macromolécula é então transmitida como ondas de cisalhamento elástico, que eventualmente se extinguem devido à viscosidade de cisalhamento. Desta forma, o escoamento torna-se menos turbulento [Hershey e Zakin, 1967; Shenoy, 1984; McCormick *et al.*, 1990a; Morgan e McCormick, 1990; Sreenivasa e White, 2000; Cowan *et al.*, 2001].

Matematicamente, a interação polímero-vórtice foi tratada por De Gennes e Tabor [1990], sendo conhecida como Teoria Elástica da  $RA$ , a qual se baseia nas flutuações tridimensionais de velocidade,  $U(u)/u$ , que ocorrem num meio homogêneo e isotrópico, a qual por sua vez, pode estar comparada ao inverso do tempo de relaxação da macromolécula.

Essas flutuações estão relacionadas com a turbulência que ocorre num fluido numa dada escala espacial,  $u$ , levando à produção de vórtices que crescem na forma de uma cascata (cascata de Kolmogorov), ou seja, existe uma hierarquia de tamanho de vórtices, que começa com os menores, sendo que estes são os mais importantes do ponto de vista de interação polímero-escoamento, pois são os que possuem maiores frequências [Ryskin, 1987; Bonn *et al.*, 1993; Thirumalai e Bhattacharjee, 1996].

Se grandes valores de  $u$  (grandes vórtices) forem considerados, o valor de  $U(u)/u$  será menor que  $1/\tau$ . Neste caso, nenhuma contribuição importante do polímero será observada. Entretanto há um valor crítico de  $u$  ( $u^*$ ) onde as duas frequências - aquela relativa à formação dos vórtices, e a relacionada à relaxação do polímero - se igualam, a qual é dada por [De Gennes, 1990]:

$$u^* = m^{2,7} \gamma^{1/2} \quad (11)$$

Os efeitos viscoelásticos, entre os quais está a  $RA$ , ocorrem para frequências  $U(u)$  maiores que  $1/\tau$ , ou equivalentemente em escalas onde  $u < u^*$  [De Gennes, 1990; Thirumalai e Bhattacharjee, 1996].

No caso de soluções diluídas (que são as soluções estudadas neste trabalho), há um certo intervalo de escala espacial ( $u^* > u > u^{**}$ ) onde os vórtices de tamanho  $u$  são descritos pelo modelo de cascata e onde ocorre o início da deformação da cadeia polimérica - esta seria a faixa de valores de  $u$  nos quais as cadeias poliméricas sofreriam deformações passivas [De Gennes, 1990]. Neste caso, as

cadeias poliméricas se comportam como molas anarmônicas, que ao serem estiradas possuem energia  $F$  dada por:

$$F = kTS^{5/2} \quad (12)$$

onde  $k$  é a constante de Boltamann,  $T$  é a temperatura e  $S$  é uma lei de potência para a deformação que relaciona  $u$  e  $u^*$ , tal que:

$$S(u) = \left(\frac{u^*}{u}\right)^n \quad (13)$$

onde, em casos extremos,  $n < 2$ . Como resultado, relacionando com  $R_g$ :

$$S = \frac{R_{g1}^2}{R_{g0}^2} \quad (14)$$

onde  $R_{g0}$  é o raio de giração do polímero em repouso, e  $R_{g1}$  é o raio de giração no estado destorcido [De Gennes, 1990].

Resumindo, para freqüências  $u$  cujos valores são menores que  $u^*$  a macromolécula não será deformada, pois a freqüência dos vórtices é muito menor do que a freqüência de estiramento da cadeia polimérica. Para  $u > u^{**}$  o limite elástico é atingido, ou seja, a macromolécula não possui mais capacidade elástica, tendo o comportamento de um bastão rígido, podendo apenas se orientar no escoamento - por isso,  $u^{**}$  é conhecido como limite elástico [De Gennes, 1990]. Neste caso, a deformação das cadeias poliméricas é dada por:

$$S = S_{\max} \cong m^{2/5} \quad (15)$$

Portanto, a interação entre as moléculas polimérica e os vórtices deve ocorrer somente quando o tamanho das macromoléculas for comparável com o tamanho dos vórtices, ou seja, no intervalo  $u^* > u > u^{**}$ , chamada de região passiva.

Assim, a Teoria Elástica trata o novo polimérico como uma pequena mola, a qual, quando deformada, ganha uma certa energia elástica. No momento em que a macromolécula atinge um vórtice, sua deformação torna-se extrema (devido à

rápida mudança de gradiente de velocidade e tipo de escoamento) e, seu ganho em energia elástica é alto. Se esta energia elástica estiver dentro de um certo intervalo da energia cinética do vórtice, o movimento do vórtice é suprimido. Isso ocorre principalmente com pequenos vórtices e, portanto estes deixam de crescer e posteriormente de existir. Isto ocasiona um truncamento da cascata de vórtices, e a turbulência do escoamento é suprimida [Peterlin, 1970; Lacey, 1974; Morgan e McCormick, 1990].

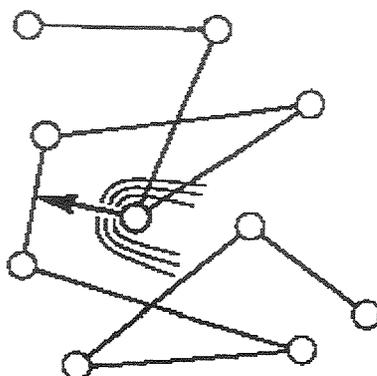
### ***1.3. MODELOS HIDRODINÂMICOS DE POLÍMEROS EM SOLUÇÃO.***

Para uma molécula polimérica composta de um grande número de segmentos, o movimento molecular (por exemplo, o estiramento como descrito anteriormente) dependerá do movimento cooperativo de todos os segmentos. Cada possível coordenada do movimento pode ser tratada como uma série de modos normais lineares ( $p_i$ ), e está associado com um tempo de relaxação característico,  $\tau$ . Assim, o conjunto completo de movimentos da macromolécula gera um espectro de tempos de relaxação [Ferry, 1980; Hatfield e Quake, 1999; Gupka *et al.*, 2000].

As duas teorias moleculares mais utilizadas para descrever o movimento macromolecular são a de Rouse e Zimm, que de uma forma geral, baseiam-se no modelo esfera-mola, os quais serão apresentados a seguir.

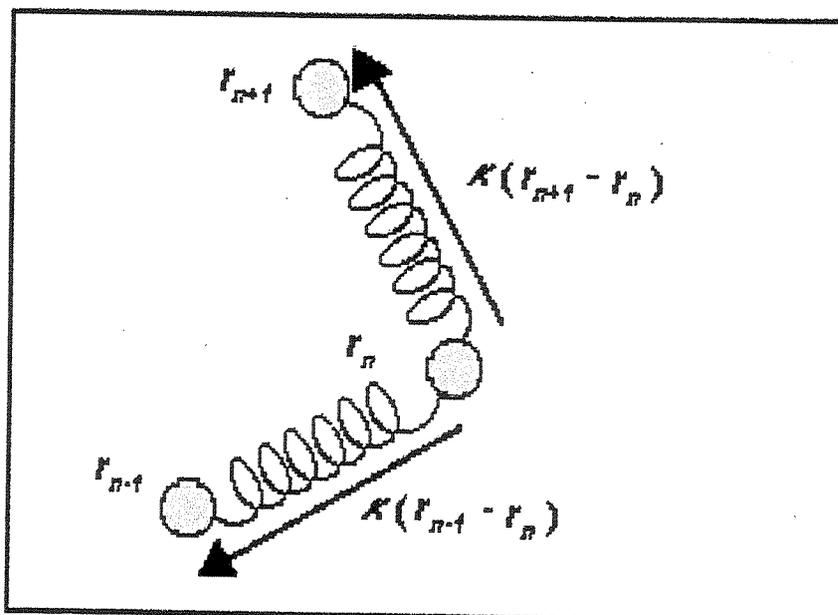
#### ***1.3.1. Modelo de Rouse.***

Na teoria de Rouse [Rouse, 1953; Rouse e Sittel, 1953; Sakanishi, 1968], o polímero é descrito como uma série de esferas conectadas com molas Hookeanas, que se movem independentemente - o movimento de uma dada esfera não é afetado pelo movimento da vizinha na mesma molécula (Figura 9).



**Figura 9** - Modelo polimérico para a teoria de Rouse [Ferry, 1980].

As forças elásticas na  $n$ -ésima esfera ( $n=2, 3, \dots, N-1$ ) são exercidas pelas duas molas que conectam as esferas adjacentes (Figura 10).



**Figura 10** - Força da mola na  $n$ -ésima esfera, que sofre a ação de duas molas [Teraoka, 2002].

A mola entre  $(n-1)$  e a  $n$ -ésima esfera exerce uma força de  $\kappa(r_{n-1}-r_n)$ . Da mesma forma, a outra mola exerce uma força  $\kappa(r_{n+1}-r_n)$ . Além disso, a  $n$ -ésima esfera recebe uma força randômica  $f_n$  que varia com o tempo das moléculas de solvente vizinhas. Desta forma, a equação de movimento do  $n$ -ésima esfera é dada por:

$$\zeta \frac{dr_n}{dt} = \kappa(r_{n-1} - r_n) + \kappa(r_{n+1} - r_n) + f_n(t) \quad (16)$$

para  $n=2, 3, \dots, N-1$ ; onde  $\kappa$  é a constante da mola e  $\zeta$  é o coeficiente de fricção de cada esfera no solvente [Teraoka, 2002].

O movimento das esferas terminais  $n=1$  e  $N$ , são casos especiais, representado nas Equações 17 e 18, respectivamente:

$$\zeta \frac{dr_1}{dt} = \kappa(r_2 - r_1) + f_1(t) \quad (17)$$

$$\zeta \frac{dr_N}{dt} = \kappa(r_{N-1} - r_N) + f_N(t) \quad (18)$$

Introduzindo  $r_0=r_1$  e  $r_{N+1}=r_N$ , as três equações anteriores (Equações 16, 17 e 18) tornam-se uma parte da equação geral para o modelo esfera-mola:

$$\zeta \frac{dr_n}{dt} = \kappa(r_{n-1} + r_{n+1} - 2r_n) + f_n(t) \quad (19)$$

para  $n=1, 2, \dots, N$  [Teraoka, 2002].

Como o movimento de cada esfera está relacionado com o movimento de uma outra esfera (ou seja, a mudança em  $r_n$  depende de  $r_{n-1}$  e  $r_{n+1}$ ; a mudança em  $r_{n-1}$  depende de  $r_{n-2}$  e  $r_n$  e assim por diante), a combinação linear de  $r_{(t)}$  em coordenadas normais, fornecerá a  $i$ -ésima coordenada normal,  $p_i(t)$  ( $i=0, 1, \dots$ ) [Teraoka, 2002]:

$$p_i(t) = \frac{1}{N} \sum_{n=1}^N \cos \frac{in\pi}{N} r_n(t) \quad (20)$$

A superposição do coeficiente  $\cos(in\pi/N)$  está plotado como uma função de  $n$  para  $N=100$  e  $i=1, 2, \dots, 8$ , na Figura 11.

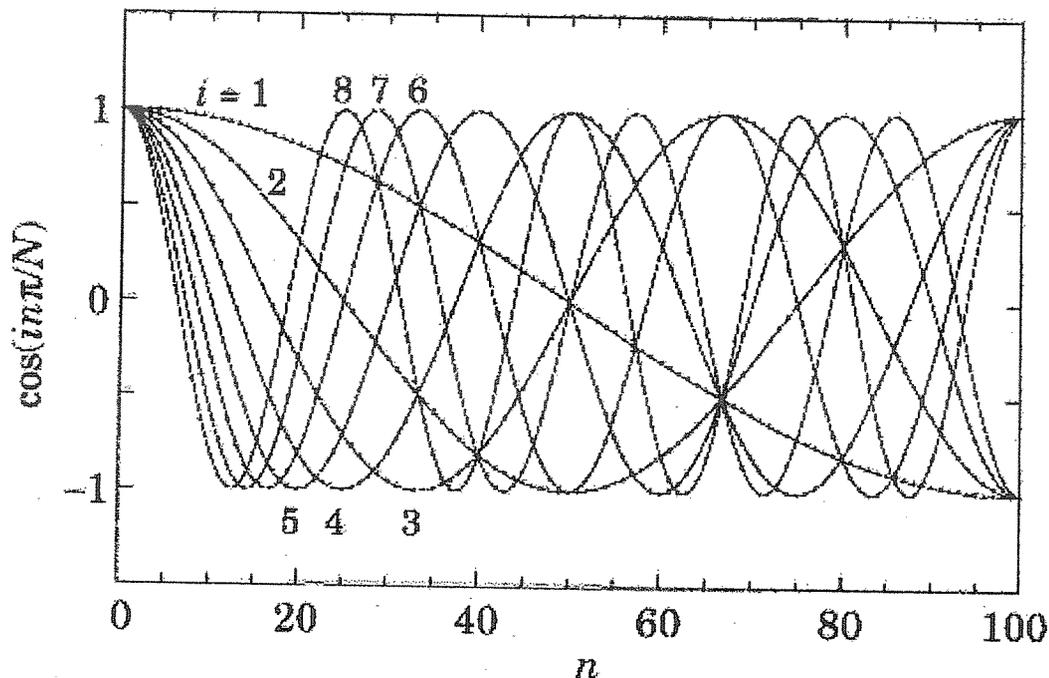
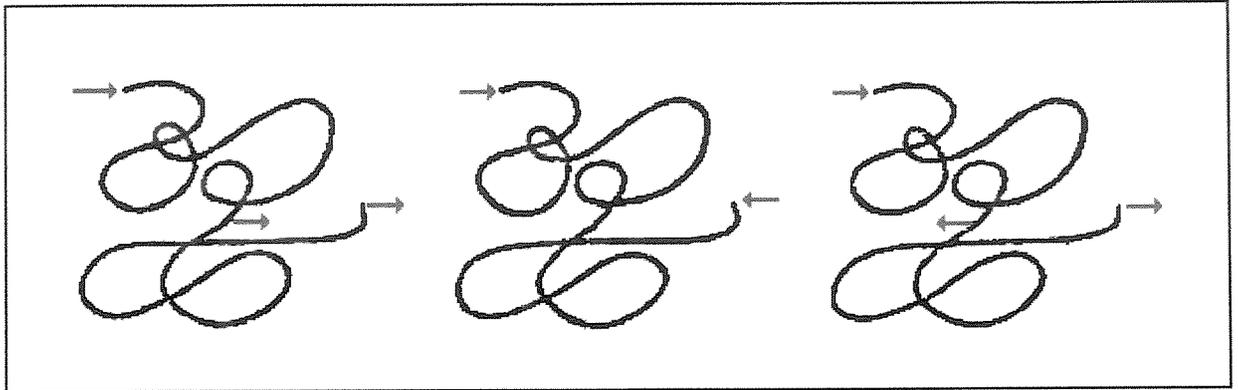


Figura 11 - Gráfico do coeficiente  $\cos(in\pi/N)$  em função de  $n$  par  $N=100$ . Curvas para  $i=1$  até 8 [Teraoka, 2002].

Pode-se observar que a magnitude do modo normal tende a diminuir com o aumento do número de modo,  $i$ . Portanto, espera-se que  $p_i(t)$  para grandes valores de  $i$  mude mais rapidamente com o tempo porque compreende movimentos mais localizados, que não dependem do rearranjo de toda a molécula [Teraoka, 2002]. Na Figura 12 está uma representação dos modos característicos de movimento de coordenadas para uma macromolécula flexível.

Na prática, o comportamento do polímero é dominado (em relação a todo o espectro de tempos de relaxação) pelo modo fundamental ( $i=1$ ), o mais longo tempo de relaxação, onde o movimento de todos os segmentos está envolvido, representando a translação de toda a molécula (quando  $i$  aumenta, o grau de

cooperação entre o movimento dos segmentos diminui, assim como  $\tau$ ) [Ferry, 1980].



**Figura 12** - Representação dos modos característicos de movimento de coordenadas para uma macromolécula. O primeiro modo, usado para comparação, corresponde a  $i = 0$  e o seguinte a  $i = 1$  [Ferry, 1980].

No modelo de Rouse, o tempo de relaxação do modo fundamental é dado por:

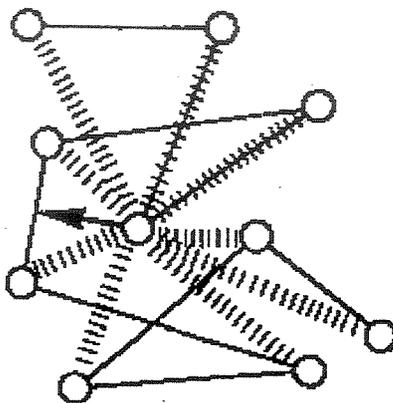
$$\tau_r = \zeta_r / \kappa = \frac{6\eta_0[\eta]M}{\pi^2 RT} \quad (21)$$

onde  $\zeta_r$  é o coeficiente de atrito do polímero do modelo de Rouse,  $\kappa$  é a constante da mola,  $\eta_0$  é a viscosidade do solvente,  $[\eta]$  é a viscosidade intrínseca,  $R$  é a constante dos gases,  $T$  a temperatura absoluta,  $M$  é a massa molar média do polímero [Crooks e Boger, 2000].

### 1.3.2 Modelo de Zimm.

Uma exata descrição do movimento de um polímero isolado em um solvente requer a inclusão dos efeitos de interação hidrodinâmica, os quais estão previstos no modelo de Zimm [Zimm, 1956; Kim *et al.*, 1993].

Na ausência de interação hidrodinâmica, o movimento n-ésima esfera não afeta uma outra esfera exceto pela força da mola. Com a interação hidrodinâmica presente, a velocidade de uma esfera afeta todas as outras através do escoamento do solvente [Teraoka, 2002]. Em outras palavras, o movimento viscoso das esferas é dominado pelas interações hidrodinâmicas - a presença de uma esfera vizinha (na mesma cadeia) aumenta o atrito viscoso na esfera usada como referência (Figura 13).



**Figura 13** - Modelo para as interações hidrodinâmicas na cadeia polimérica, segundo a teoria de Zimm [Ferry, 1980].

Devido a esta interação, o movimento na n-ésima esfera (descrito anteriormente pela Equação 19) agora é representado por:

$$\frac{dr_n}{dt} = \sum_{m=1}^N H_{nm} [\kappa(r_{m-1} + r_{m+1} + 2r_m) + f_m] \quad (22)$$

onde  $H_{nm}$  é um tensor que representa como a velocidade da m-ésima esfera afeta a velocidade da n-ésima esfera através do solvente entre elas [Teraoka, 2002].

Desta forma, o tempo de relaxação do modo fundamental será [Zimm, 1956; Hershey e Zakin, 1967]:

$$\tau_z = \zeta_z / \kappa = \frac{M\eta_0[\eta]}{0,586RT} \quad (23)$$

onde  $\zeta_z$  é o coeficiente de atrito do polímero do modelo de Zimm.

Através destes modelos, é possível compreender melhor o comportamento do polímero quando sob efeito de um fluxo elongacional, e correlacioná-lo com a redução de atrito hidrodinâmico.

#### ***1.4. A REDUÇÃO DE ATRITO HIDRODINÂMICO E O SPLASH.***

A idéia de relacionar a *RA* com o *splash* se iniciou em 1997, em nosso grupo de pesquisa, e resultou na dissertação de mestrado intitulado “Estudo do impacto de gotas usando redutores de atrito hidrodinâmico” [Alkschbirs, 1999]. Neste estudo pioneiro, a idéia principal é que a *RA* no *splash* pode ser determinada através da relação das medidas de altura do jato Rayleigh do solvente ( $H_s$ ) e da solução polimérica ( $H_p$ ):

$$\%RA = 1 - \left( \frac{H_s}{H_p} \right) \times 100 \quad (24)$$

numa analogia com a equação utilizada em medidas de queda de pressão, Equação 6 [Alkschbirs, 1999; Sabadini e Alkschbirs, 2002], mesmo considerando que o escoamento que ocorre em cada tipo de situação - num tubo e no *splash* - é muito diferente: no *splash* o escoamento é uniaxial, principalmente no processo de formação do jato Rayleigh.

Observou-se que a *RA* estudada no *splash* é dependente tanto de características físico-químicas (como concentração e massa molar do polímero) como da altura de queda da gota e da profundidade do líquido alvo [Alkschbirs, 1999; Sabadini e Alkschbirs, 2002]. A partir destes estudos, as condições

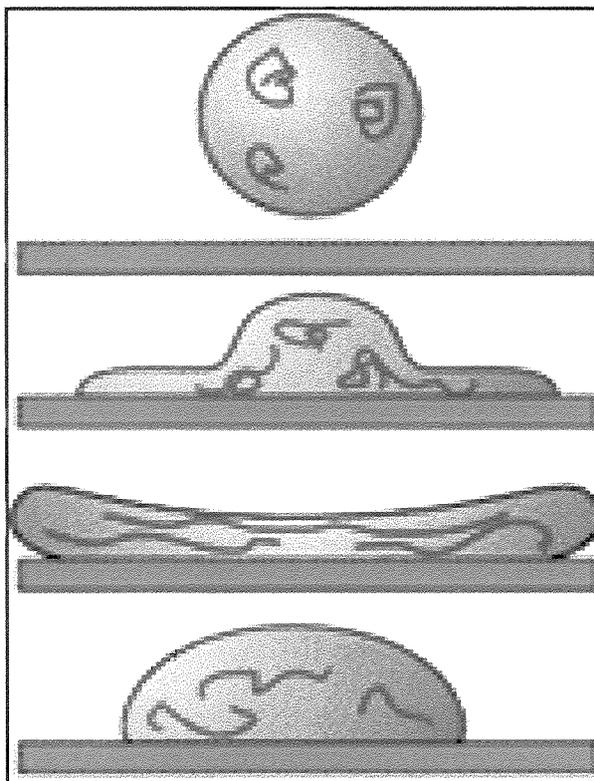
experimentais otimizadas para o *splash* utilizando soluções de PEO foram estabelecidas e continuam sendo utilizadas neste estudo.

A *RA* estudada por meio do *splash* parece ocorrer principalmente devido à diminuição nos processos dissipativos na deformação da gota de impacto e na formação da coroa para a solução polimérica [Sabadini e Alkschbirs, 2001; Sabadini e Alkschirs, 2002]. Todo o processo de impacto da gota ocorre numa região de escoamento turbulento, o que pode ser determinado a partir da determinação do número de Reynolds,  $Re$ , que é um número adimensional que mede a razão entre as forças inerciais para as viscosas [White e Hemmings, 1976; Kulicke *et al.*, 1989]:

$$Re = \frac{vr}{\eta} \rho \quad (25)$$

Nos estudos realizados,  $Re$  tem uma ordem de valor de  $10^3$ . Para o caso onde se utiliza solução polimérica, em princípio observa-se que um regime laminar (nãoturbulento) é alcançado, resultando numa maior conservação de energia inicial de impacto ( $E_d$ ). Como resultado desta maior conservação, o jato Rayleigh apresenta uma altura muito maior [Alkschbirs, 1999].

Os estudos sobre o *splash* envolvendo soluções poliméricas são poucos. Um destes trabalhos utiliza estas soluções unicamente como uma técnica para visualização de escoamento. No caso, a formação de ligamentos viscoelásticos no topo da coroa, para determinar a trajetória deste ligamento [Hoyt, 1989]. Outros trabalhos começam a relacionar o tempo de relaxação molecular da macromolécula com o tempo de deformação da gota durante o impacto. Observa que a viscosidade elongacional é o fator predominante influenciando a diferença no comportamento de retração da gota entre soluções Newtonianas e não-Newtonianas. Em estudos recentes, Bergeron *et al.* [2000; 2001] demonstraram que a retração de uma gota sobre uma superfície sólida é reprimida pela presença do polímero, Figura 14.



**Figura 14** – Representação esquemática de como um polímero pode prevenir a retração de uma gota [Bergeron *et al.*, 2001].

Quando a gota atinge a superfície sólida sofre uma expansão, que induz as moléculas poliméricas a se estirarem. Devido a este estiramento molecular, que resulta num aumento da viscosidade elongacional, o processo de retração da gota é retardado e subsequente ejeção de líquido da superfície não ocorre - contrário ao que ocorre numa solução Newtoniana [Klein, 2000; Bergeron *et al.*, 2000; Bergeron e Quere, 2001]. Este trabalho é bastante útil para a aplicação de produtos agrícolas, pois reduziu a perda de material devido à menor fragmentação do líquido quando o mesmo colide com a superfície das folhas.

Os estudos que observam o jato Rayleigh em soluções poliméricas diluídas e concentradas relacionam as mudanças significativas na altura do jato com o aumento da resistência ao escoamento [Cheny e Walters, 1996; Cheny e Walters,

1999; Nigen e Walters, 2001]. Poucos estudos sobre o *splash* em soluções poliméricas correlacionam qualquer característica deste com a *RA* e, portanto, os resultados apresentados neste devem ser considerados como sendo inéditos e que dão início a uma ampla área de estudos.

Os estudos sobre a *RA* usando as estruturas do *splash* estão concentrados em nosso grupo de pesquisa. Recentemente, foi defendida uma dissertação de Mestrado que abordou a *RA* em polieletrólitos [Bizotto, 2004].

Apesar da complexidade, acreditamos que os estudos envolvendo o *splash* permitem abordar o velho fenômeno da *RA*, considerando agora a questão do tempo de deformação do líquido, a energia superficial e tempo de relaxação do polímero.

## ***1.5. POLI(ÓXIDO DE ETILENO).***

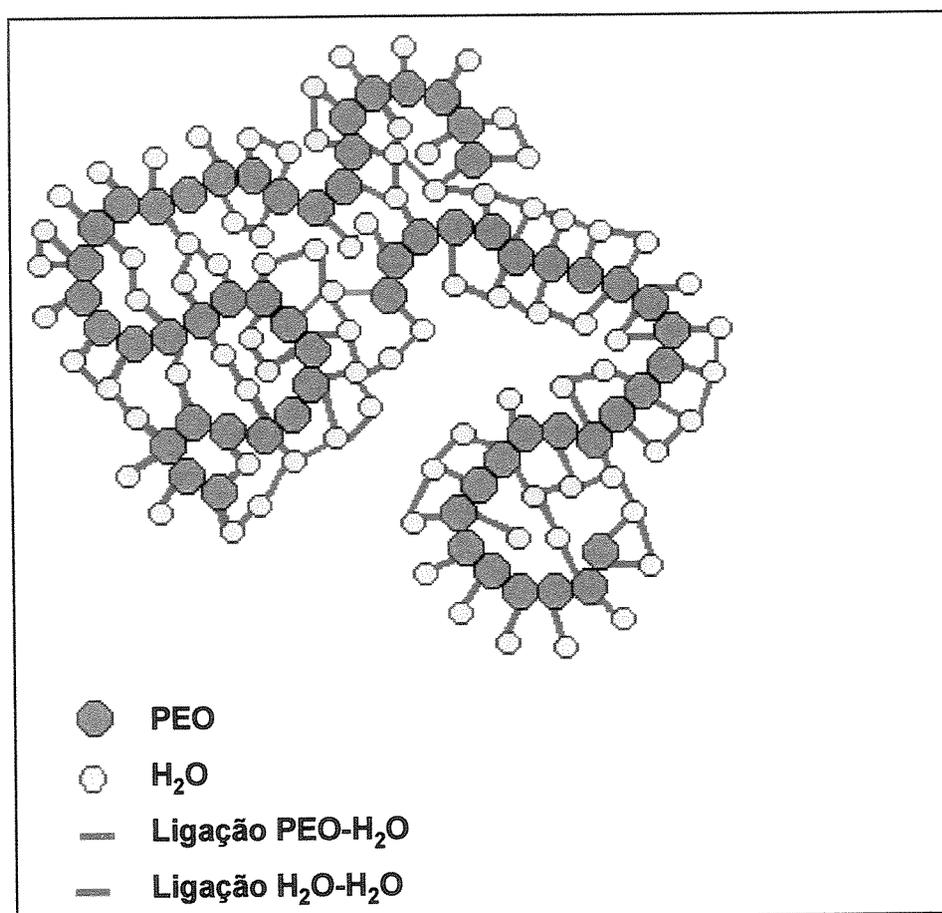
### ***1.5.1. Algumas informações sobre poli(óxido de etileno).***

Incomum aos outros polímeros, o poli(óxido de etileno), PEO, é encontrado comercialmente com uma grande extensão de massas molares (de oligômeros até massas molares da ordem de milhões). Os membros de baixa massa molar (até  $35 \times 10^3 \text{ g.mol}^{-1}$ ) são conhecidos como polietileno glicóis, PEG, enquanto os membros de alta massa molar como poli(óxido de etileno), PEO [Bailey e Koleske, 1976; Israelachvili, 1997; Spitzer *et al.* 2002]. Estes dois membros diferem suficientemente em suas propriedades, devido principalmente a grande diferença na massa molar e a importância relativa dos grupos finais de cadeia.

Poli(óxido de etileno), PEO, é um polímero cristalino, não-iônico, termoplástico, com a fórmula geral  $\text{H}(-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-)_n\text{OH}$  [Bailey e Koleske, 1976; Devanand e Selser, 1991]. Sua estrutura química inclui unidade hidrofóbica (etileno) e hidrofílica (oxigênio), que são responsáveis por algumas de suas características peculiares como solubilidade em uma variedade de solventes

orgânicos e em água [Kjellander e Florin, 1981; Crupi *et al.* 2000], insolubilidade a altas temperaturas [Bailey e Callard, 1959; Ataman, 1987] e tendência a formar uma monocamada na interface [Glass, 1968; Cao e Kim, 1994].

Estas propriedades peculiares o tornam de grande importância comercial e fundamental, como evidenciado pela extensiva literatura que existe, especialmente em solução aquosa [Cao e Kim, 1994; Kawaguchi *et al.* 1997; Kim, 1997; Duval e Sarazin, 2000; Rangelov e Brown, 2000]. De uma forma geral, as características do PEO em soluções aquosas devem-se principalmente a ligação de hidrogênio que ocorre entre o polímero e a água [Dormidontova, 2002]. (Figura 15).



**Figura 15** – Representação esquemática da ligação de hidrogênio entre água e PEO [Dormidontova, 2002].

### 1.5.2. Estudos sobre a redução de atrito hidrodinâmico em soluções de poli(óxido de etileno).

PEO é o mais efetivo redutor de atrito hidrodinâmico: valores superiores a 65% de *RA* podem ser alcançados utilizando concentrações na faixa de 20-500 ppm e um polímero de massa molar de  $1-5 \times 10^6$  g.mol<sup>-1</sup> [Bailey e Koleske 1976; Chen *et al*, 1998]. Por este motivo, soluções de PEO são extensivamente utilizadas nos estudos de *RA*.

Utilizando um esquema experimental semelhante àquele mostrado na Figura 5, Hoyt [1966] estudou o efeito da massa molar e da concentração de soluções aquosas de PEO, onde se mostrou a dependência destes fatores sobre o fator de fricção (Figura 16).

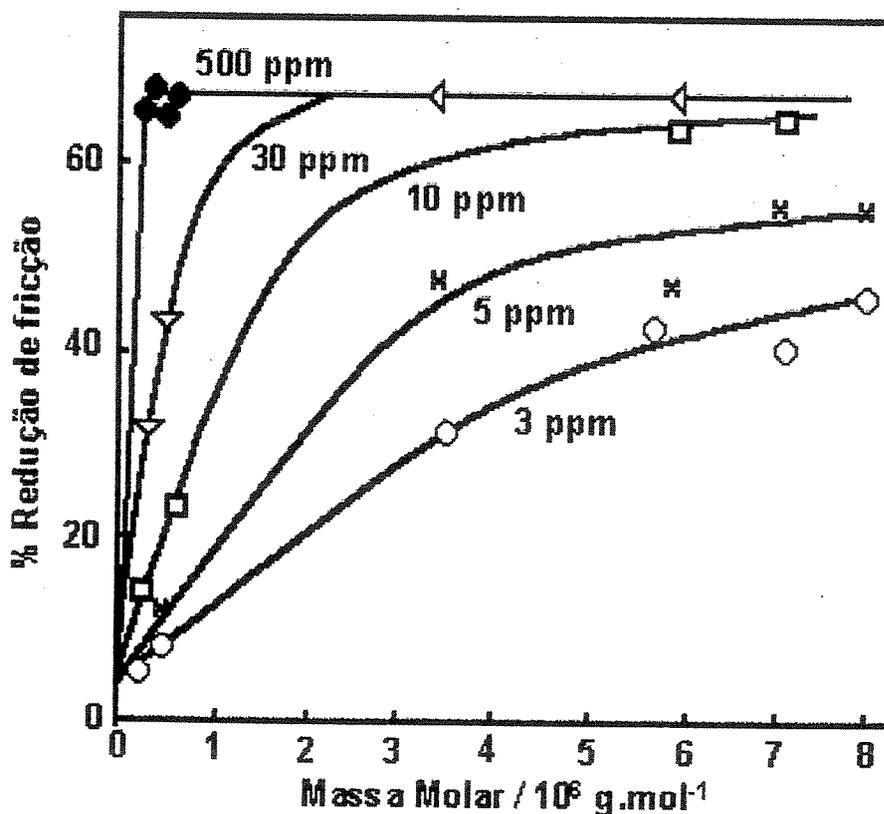


Figura 16 - Redução da fricção em soluções aquosas de PEO de várias massas molares e diferentes concentrações [Hoyt, 1966; Baylei e Koleske, 1976].

Este resultado está de acordo com a Teoria Elástica de De Gennes, apresentada anteriormente. Considerando o limite elástico ( $u^{**}$ ), a concentração limite de cadeias poliméricas ( $C_m$ ), abaixo da qual o polímero não apresenta nenhuma  $RA$  é dado por:

$$C_m = m^{(2,8 - \frac{2,7}{u})} \gamma^{(1 - \frac{3}{4u})} \quad (26)$$

onde  $u = (5x/2 + 2/3)^{-1}$  é obtido da Teoria de Cascata de Komogorov [De Gennes, 1990; Fouxon e Lebedev, 2003].

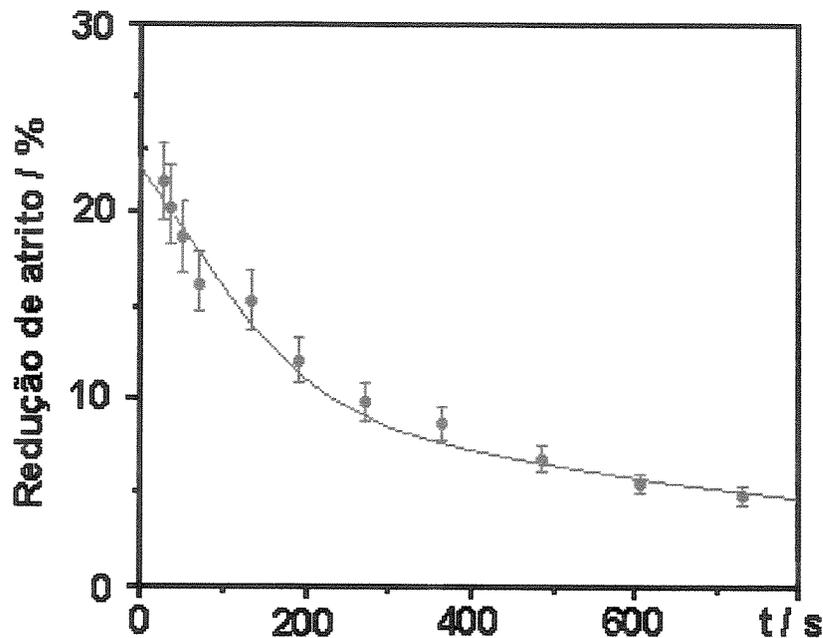
Desta forma, desde que  $1/u$  esteja na faixa de frequência entre 3 e 6 [De Gennes, 1990], conclui-se que o valor de  $C_m$  vai diminuindo com o aumento de  $m$  (o qual está diretamente relacionado com a massa molar), como é observado na Figura 16.

Outras características poliméricas também foram estudadas como efeito do solvente [Ramakrishnan e Rodriguez, 1973; McCormick *et al.*, 1990b], da temperatura [Peyser e Little, 1971], e de interação com outras substâncias [Berman *et al.*, 1980; Smutter *et al.*, 2001].

Alguns aspectos experimentais também têm sido estudados, como o número de passagens (passos) da solução no reômetro de escoamento turbulento, ou o tempo que a solução permanece em escoamento. A Figura 17 mostra um diagrama de  $RA$  em função do tempo para uma solução aquosa de PEO. Observa-se que para a porcentagem de redução de fricção diminui com o tempo, o que se deve à degradação ou quebra da cadeia polimérica.

Esta quebra ocorre devido à fragilidade da longa cadeia à aplicação de uma determinada força e, como resultado, há a destruição e diminuição da massa molar e conseqüentemente do raio de giração do polímero. Desta forma, as propriedades peculiares da solução polimérica (principalmente a viscoelasticidade) tornam-se

pequenas ou desaparecem [Fischer e Rodriguez, 1971; Kenis, 1971; Sellin *et al.*, 1982a; Bonn *et al.*, 1993; Choi *et al.*, 2000; Kalashikov, 2002].



**Figura 17** - *RA* como uma função do tempo para uma solução de PEO (massa molar  $5 \times 10^6$  g.mol<sup>-1</sup> e concentração 20 ppm) [Bonn *et al.*, 1993].

O valor do número de Reynolds, *Re*, também influencia a *RA* (Figura 18) [Hoyt, 1965; Sellin *et al.*, 1982a]. Uma maior *RA* é obtida para altos valores de *Re*, onde ocorre um maior escoamento turbulento e o polímero é capaz de reduzir mais o atrito devido ao processo elongacional que sofre.

Outros fatores experimentais estudados em reômetros de escoamento turbulento são principalmente as dimensões do tubo por onde passa a solução (diâmetro e comprimento) [Patterson *et al.*, 1969; Sellin *et al.*, 1982a] e a rugosidade da parede do tubo [Sellin *et al.*, 1982a; Felsen e Smith, 1973].

Assim, as condições para uma máxima *RA* dependem tanto de características químicas da própria solução polimérica (concentração, massa molar, raio de

gição) como de características físicas do sistema utilizado (tempo, número de Reynolds, rugosidade).

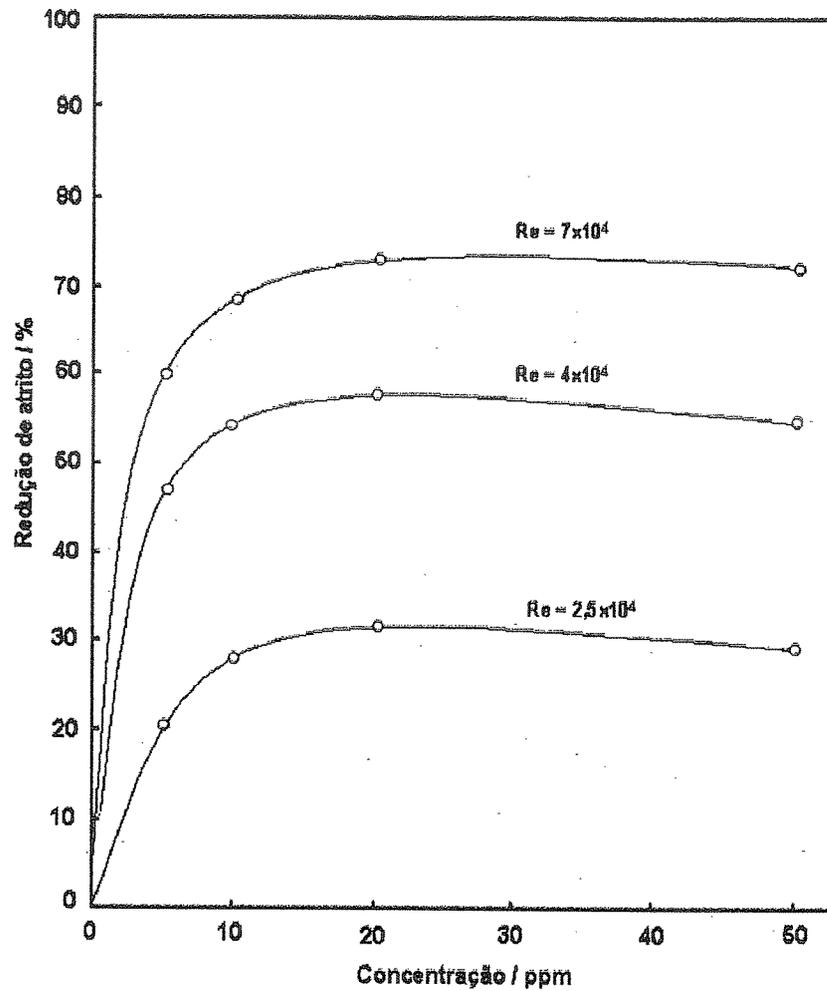


Figura 18 - A RA em função da concentração de PEO (massa molar  $4 \times 10^6 \text{ g.mol}^{-1}$ ) para diferentes números de Reynolds [Sellin *et al.*, 1982a].

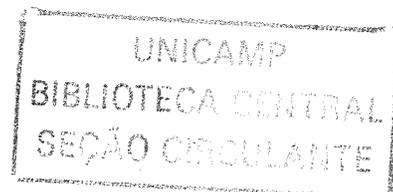
## 2. OBJETIVOS

Este trabalho tem por objetivo compreender os efeitos macromoleculares sobre a *RA* que ocorre no *splash*.

Através de técnica de filmagem utilizando uma câmera CCD, as estruturas das várias etapas do *splash* serão analisadas. Os efeitos morfológicos e temporais nas estruturas do *splash*, principalmente no jato Rayleigh, devido à presença de polímero serão correlacionados com a *RA*.

Diferentes efeitos sobre a macromolécula de PEO (o polímero no qual se concentra o trabalho) serão analisados. Os efeitos foram escolhidos de forma a modificar a macromolécula, principalmente seu raio de giração, uma vez que esta característica é determinante na propriedade elongacional da macromolécula.

A modificação no raio de giração será observada através da medida de viscosidade de cisalhamento da solução. Outros parâmetros fisico-químicos também serão analisados, cujos resultados servirão de base para o entendimento do comportamento macromolecular.



### 3. MATERIAL E MÉTODO

#### 3.1. MATERIAIS.

Os materiais utilizados nos experimentos estão apresentados nas Tabelas 1, 2 e 3, á seguir.

**Tabela 1 - Polímeros sintéticos e naturais.**

Polímero	Abreviação	Marca	Massa Molar /g.mol <sup>-1</sup>
Poli(óxido de etileno)	PEO	Aldrich	1x10 <sup>5</sup> ; 6x10 <sup>5</sup> ; 9x10 <sup>5</sup> ; 2x10 <sup>6</sup> ; 4x10 <sup>6</sup>
Poli(ácido acrílico)	PAA	Aldrich	2x10 <sup>3</sup> ; 15x10 <sup>3</sup> ; 4,5x10 <sup>5</sup> ; 7,5x10 <sup>5</sup> ; 1,25x10 <sup>6</sup>
Hidroxietilcelulose	HEC	Aldrich	2,5x10 <sup>5</sup>
Carboximetilcelulose	CMC	Aldrich	2,5x10 <sup>5</sup> ; 7x10 <sup>5</sup>
Pectina	PEC	Sigma	5x10 <sup>4</sup> -1,8x10 <sup>5</sup> *
Carrageana	CAR	Sigma	1x10 <sup>5</sup> -2x10 <sup>5</sup> *
Goma Arábica	ARA	Sigma	2,6x10 <sup>5</sup> -1,2x10 <sup>6</sup> *
Goma Xantana	XAN	Sigma	13x10 <sup>6</sup> -50x10 <sup>6</sup> *

\* [Davidson, 1980].

**Tabela 2 - Solventes.**

Solvente	Marca
Água deionizada, H <sub>2</sub> O	-
Diclorometano, CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	Merck
Água deuterada, D <sub>2</sub> O	Merck

**Tabela 3 - Outros.**

Substância	Marca
Sulfato de potássio, K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Carlo Erba e Riedel-deHaën
Vermelho do Congo	Carlo Erba
Ácido 4-amino-1-naftalenosulfônico	Merck
Ácido Clorídrico	Vetec
Hidróxido de Sódio	Merck

## 3.2. MÉTODOS.

### 3.2.1. Preparação das soluções poliméricas.

As soluções poliméricas (Tabela 1) foram utilizadas conforme recebidas pelo fabricante e preparadas de acordo com o método sugerido por Little e Wigard [1970]. Após a pesagem em balança analítica, a massa polimérica foi espalhada sobre uma superfície de água contida num Béquer e, seguidas 3 horas, a solução foi cuidadosamente homogeneizada. Essa homogeneização foi realizada ocasionalmente até completadas 24 horas, sendo então a solução transferida quantitativamente para um balão volumétrico. Após completa diluição no balão, foi novamente homogeneizada e utilizada após 1 hora.

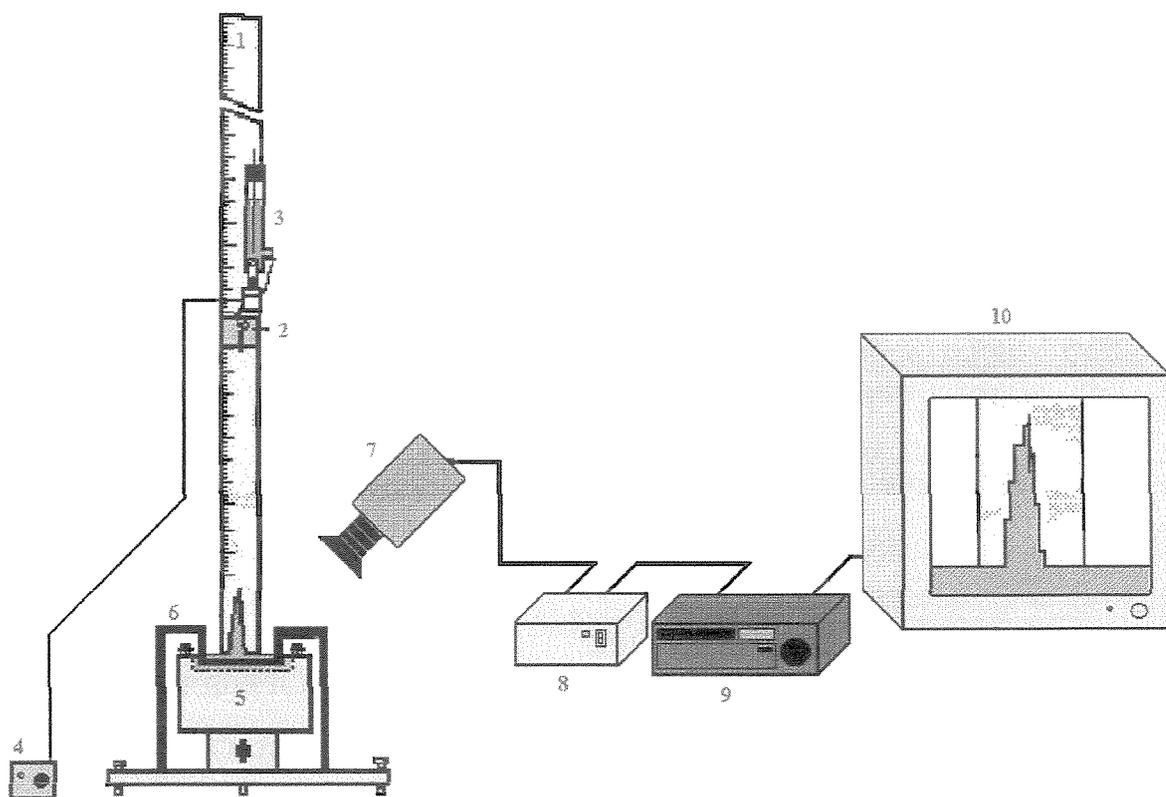
Na necessidade de preparar soluções poliméricas contendo aditivo (polímero, sal, corante), amostras separadas da solução polimérica e do aditivo foram transferidas quantitativamente para um balão volumétrico de forma a apresentarem após a diluição as concentrações desejadas de cada constituinte da mistura.

Havendo a necessidade de estocagem da solução preparada, esta foi mantida em geladeira, sendo que seu uso não excedeu mais que uma semana após sua preparação, para eliminar provável degradação do polímero [Sellin *et al.*, 1982a].

### 3.2.2. Geração da gota formadora do splash e filmagem das estruturas de impacto.

Um dispositivo para gerar a gota formadora do *splash* está apresentado na Figura 19. Sobre uma régua metálica (1, que consiste de um perfil de ferro em forma de T escalado, onde foi colada uma fita métrica), é fixada uma base magnética Mitutoyo (2). Esta base contém um frasco de Mariotte (3), uma válvula solenóide (Cole Parmer Instrument Co., 3 vias, 1,5 Watts, 30 Psi) e um tubo de

vidro na saída, que estão interligados entre si por tubos de Teflon de 0,5mm de diâmetro externo.



**Figura 19** - Esquema do dispositivo para o estudo do impacto de gotas (1-9) em conjunto com o equipamento para a captura de seqüência de imagens (10-15).

O frasco de Mariotte (Figura 20) é o reservatório do líquido da gota e consiste de um sistema de alimentação de líquidos por gravidade, capaz de proporcionar uma vazão constante e precisa, além de ser isento de pulsações [Andrade *et al.*, 1986].

A válvula solenóide pode ser controlada por um circuito temporizador (4), alimentado por uma fonte de  $\pm 12$  V e 500 mA. Desta forma, quando o circuito foi acionado, uma gota foi gerada, se desprendendo do tubo de Teflon por ação da

gravidade. Esta gota viaja em queda livre até atingir a câmara de impacto, presa na base da régua metálica.

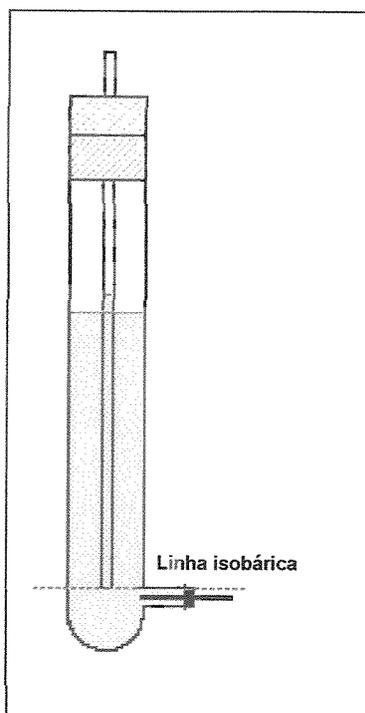


Figura 20 - Ilustração do frasco de Mariotte [Andrade *et al.*, 1986].

Esta câmara metálica consiste de uma câmara de alumínio com temperatura controlada presa sobre um elevador com parafuso micrométrico (5). Dentro da câmara de alumínio foi colocada uma placa de Petri e sobre esta uma placa rígida (aço inoxidável, vidro, mica ou alumínio anodizado), sustentada por dois braços laterais de aço (6), fixos também na base da régua metálica. Isto torna possível controlar e ajustar a profundidade do líquido onde a gota cairá por meio de medidas com um paquímetro manual Mitutoyo, específico para medidas de profundidade. Isto é realizado a cada 10 gotas que caem sobre a superfície.

Nos estudos realizados, a base magnética foi fixada na maior altura atingida pela régua, equivalente a uma altura de queda de  $(183,5 \pm 0,5 \text{ cm})$ ; e a profundidade do líquido alvo foi mantido em  $(0,30 \pm 0,01) \text{ cm}$ .

As estruturas de impacto formadas são filmadas utilizando uma câmera Sony (7, 3-CCD *Color Video Camera DXC-9000*), com velocidade do obturador de (1/10000) s e velocidade de 30 quadros por segundo. A câmera foi conectada a um adaptador Sony (8, modelo CMA-17) que possibilita que as imagens fossem gravadas em uma fita VHS utilizando um vídeo cassete (9, Panasonic S-VHS Ag-1980). Como o vídeo cassete estava ligado ao televisor (10, Panasonic TC-14C6), as imagens filmadas podem então ser visualizadas. Previamente ao uso da câmera para a filmagem das imagens de impacto, suas diversas funções foram estudadas e um padrão de filmagem foi estabelecido.

Uma lâmpada de halogênio, não mostrada no esquema, foi direcionada para a região de impacto para que as imagens fossem obtidas e sempre foi utilizada uma escala externa para fazer, posteriormente, a calibração das imagens.

A evolução temporal do *splash* foi obtida usando uma câmera CCD (*Red Lake, model PCI 8000s*), com uma velocidade de captura de imagens de 1000 imagens por segundo.

### ***3.2.3. Digitalização e tratamento de imagens.***

Após a gravação das imagens na fita VHS, o vídeo cassete possibilitou o “congelamento” da imagem desejada utilizando o módulo JOG/SHUTTLE.

O vídeo cassete foi conectado a um computador contendo uma placa de digitalização *Media Cybernetics*. As imagens foram digitalizadas e arquivadas no computador, sendo que os parâmetros morfológicos de interesse foram obtidos utilizando o *software* Image Pro-Plus 3.0. Um típico jato Rayleigh com a barra de medida é mostrado na Figura 21.

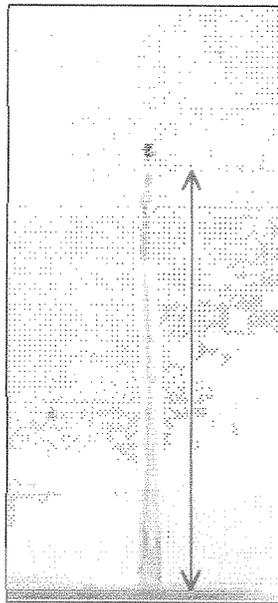


Figura 21 - Imagem ilustrando a definição da medida da altura do jato Rayleigh feita pelo *software* Image Pro-Plus 3.0.

#### 3.2.4. Forma de análise dos resultados.

Determinados os valores dos parâmetros de interesse pelo *software* de análise de imagens, estes são analisados no *software* Origin 5.0.

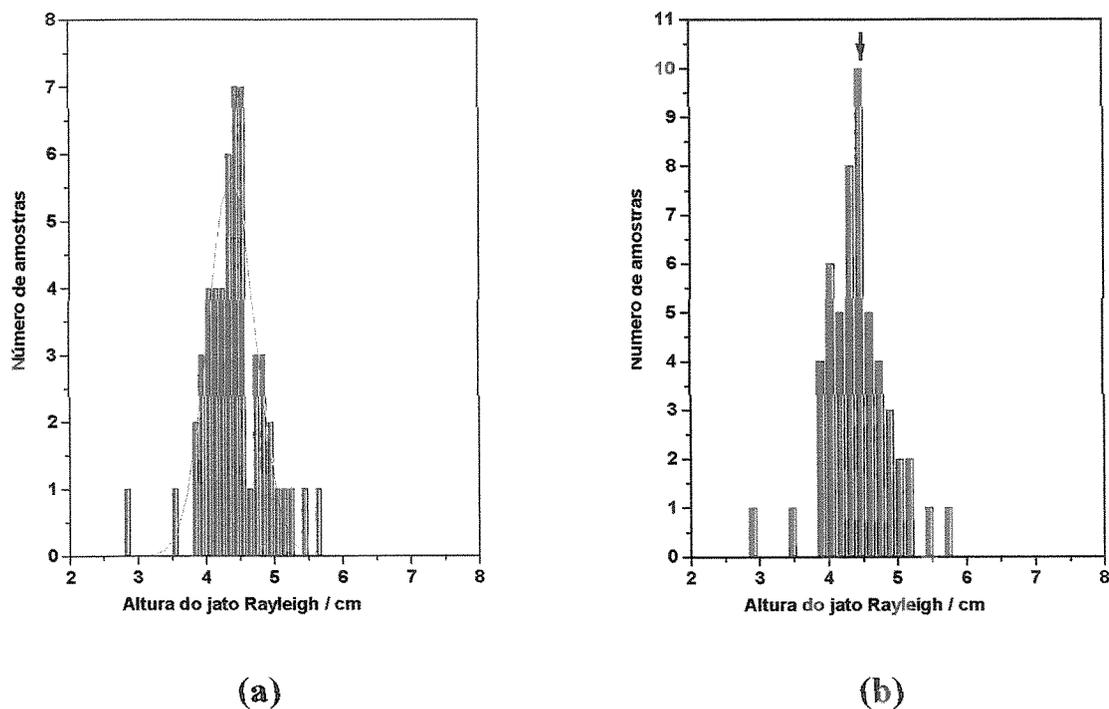
Como o vídeo-cassete trabalha numa taxa de aquisição de (1/30) s, somente algumas imagens de todo o processo do *splash* foram obtidas. Devido a isto, duas imagens para um mesmo estudo podem não estar num mesmo instante. Para garantir que o instante das imagens fosse o mesmo, foi adotada uma forma especial de análise dos dados (descrita a seguir), onde um grande número de imagens foi analisado para se obter uma média para cada estudo realizado (aproximadamente 50 imagens).

Na Figura 22 está apresentada uma forma de análise de um resultado típico obtido para a altura do jato Rayleigh em um dos estudos que foi realizado.

Todos as medidas conseguidas da análise das imagens estão mostradas na forma de um histograma na Figura 22a. A altura média e o desvio padrão do jato

Rayleigh medido pela curva Gaussiana para o exemplo é  $(4,4 \pm 0,3)$  cm. Entretanto, esta média diz respeito a todas as imagens das alturas do jato Rayleigh filmadas, e não a um valor máximo atingido pelo jato: algumas das imagens foram obtidas quando o jato ainda estava em ascensão e outras quando o mesmo estava descendo.

O parâmetro que nos interessa é a altura máxima atingida pelo jato e, por isso, tornou-se necessária uma redefinição estatística dos dados: desconsiderar com critério estatístico os pontos que não estivessem na região em que o jato atinge a altura máxima.



**Figura 22** – Exemplo da análise estatística realizada para as medidas da altura do jato Rayleigh para uma solução de PEO, pelo *software* Origin 5.0 (a) média estabelecida pela curva Gaussiana; (b) estabelecimento de um valor máximo mais provável.

Um novo histograma foi então construído, de forma que a faixa (a largura) do histograma, que irá definir o desvio padrão, é ajustada no software considerando sempre 10 pontos em torno do máximo (Figura 22b). A altura máxima é obtida da média dos 10 pontos e o desvio, da largura que definiu o histograma com os 10 pontos. Este procedimento foi adotado para cada conjunto de imagens de que envolveu cada um dos estudos realizados. No exemplo em questão, a altura máxima do jato Rayleigh ficou sendo de  $(4,5 \pm 0,1)$ cm.

Determinado a altura máxima do jato Rayleigh, a porcentagem da redução de atrito foi determinada utilizando a Equação 24.

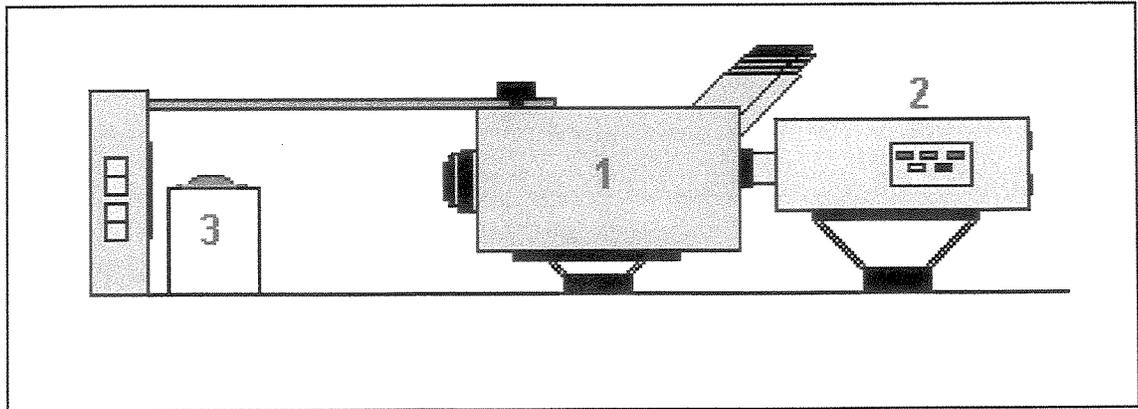
### ***3.3. DETERMINAÇÃO DAS PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS.***

Para complementar o estudo do *splash*, algumas propriedades físico-químicas das soluções estudadas foram determinadas, as quais são apresentadas brevemente a seguir.

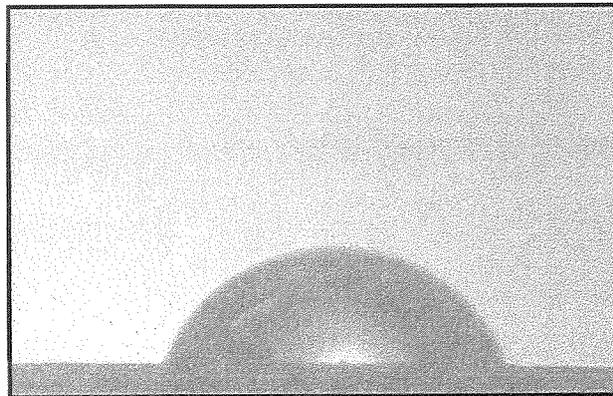
#### ***3.3.1. Ângulo de contato.***

As medidas do ângulo de contato,  $\theta$ , foram realizadas utilizando um estereoscópio binocular (1, Micronal) em posição horizontal, tendo acoplado uma câmera CCD (2, Hyper HAD, Sony). Uma gota de água deionizada ou da solução de interesse foi colocada sobre a superfície em estudo (no caso, as placas de impacto), sobre uma porta-amostra (3), Figura 23.

A câmera CCD está diretamente conectada com a placa de digitalização (Media Cybernetics) possibilitando a visualização da imagem no *software* Image Pro-Plus 3.0, onde é digitalizada e posteriormente estudada. Uma imagem obtida num dos estudos está ilustrada na Figura 24.



**Figura 23** - Esquema do dispositivo utilizado para medir o ângulo de contato,  $\theta$ .



**Figura 24** - Imagem obtida num dos estudos para determinação do ângulo de contato,  $\theta$ .

Quando a gota é colocada sobre a superfície em estudo, três interfaces são formadas: entre o sólido-gás, o líquido-gás e o líquido-sólido, com suas respectivas tensões  $\sigma_{sg}$ ,  $\sigma_{lg}$ ,  $\sigma_{sl}$ . A linha de interseção das três superfícies de separação é denominada linha de contato e o ângulo entre as interfaces líquido-gás e sólido-gás (ângulo de contato), é expresso pela equação de Young [Shaw, 1980]:

$$\cos \theta = (\sigma_{sg} - \sigma_{sl}) / \sigma_{lg} \quad (27)$$

A molhabilidade da solução expressa pelo ângulo  $\theta$ , expressa o grau de interação entre o líquido e a superfície. De uma maneira geral, se  $\theta > 90^\circ$  ocorre umedecimento e se  $\theta < 90^\circ$  não ocorre umedecimento [Shaw, 1980].

### 3.3.2. Absorbância e Intensidade de Fluorescência Estacionária.

As medidas de absorbância foram realizadas utilizando um Espectrofotômetro UV/VIS HP8453 com arranjo de diodos e cubeta de quartzo com caminho óptico de 1 cm.

As medidas de intensidade fluorescência estacionária,  $I$ , foram realizadas utilizando o aparelho *Luminescence Spectrometer* LS55 (Perkin Elmer), e cubeta de quartzo de caminho óptico de 1 cm.

### 3.3.3. Coeficiente de Difusão e Raio Hidrodinâmico.

As medidas do coeficiente de difusão,  $D_f$ , foram determinadas utilizando a técnica de ressonância magnética nuclear de próton, RMN  $^1\text{H}$ , no aparelho Espectrômetro Varian Unity Inova 500, à frequência de 500 MHz, à temperatura de 25°C. Utilizou-se de tubos e RMN de 5 mm de diâmetro.

A seqüência de pulsos utilizada foi a GCSTEL (do inglês *Compensated Gradient Stimulated Spin-Lock*), a qual faz uso dos pulsos de gradiente com polaridade invertida. Para maiores detalhes, veja Apêndice 2.

Foram utilizados entre 16 e 25 valores das intensidades de gradiente de campo magnético pulsados, na faixa 7,6-95,3 gauss.cm<sup>-1</sup> (1 gauss = 10<sup>-4</sup>T). A duração de cada pulso de gradiente esteve na faixa de 2-4 ms. O número de transientes utilizados, a cada valor de intensidade de gradiente, foi  $nt=16$ .

O tempo entre o primeiro e o último pulso de gradiente,  $\Delta$ , esteve na faixa de 0,05-0,1 s. O intervalo de repetição esteve entre 1-1,5 s e o tempo de aquisição,  $at$ , entre 3,3-4,6 s.

A difusão molecular consiste nos movimentos aleatórios (brownianos) das moléculas, devido à energia térmica do sistema. Verifica-se, experimentalmente, que a probabilidade  $s(x,t)dx$  do centro de massa de uma molécula, inicialmente na

posição  $x$ , ter se deslocado para uma nova posição  $x + dx$ , bem próxima da inicial, após o tempo  $t$ , é dado por:

$$s(x, t)dx = \sqrt{\frac{1}{4\pi D_f t}} \cdot \exp\left(-\frac{x^2}{4D_f t}\right) dx \quad (28)$$

onde  $D_f$  é o coeficiente de difusão da molécula [Stilbs, 1987; de Souza, 2001; de Souza e Laverde Jr., 2002].

A equação de Stokes-Stein (Equação 29) fornece a dependência do coeficiente de difusão de uma partícula esférica, em solução, à diluição infinita, com o seu raio hidrodinâmico,  $R_h$ , com a viscosidade do solvente,  $\eta$  e com a temperatura da solução,  $T$  [de Souza e Laverde Jr., 2002]:

$$D_f = \frac{KT}{6\pi\eta R_h} \quad (29)$$

### 3.3.4. Densidade.

As medidas de densidade,  $\rho$ , foram realizadas utilizando o aparelho DMA 58 *Density Meter* (Anton Paar). O funcionamento do aparelho baseia-se em medidas eletrônicas do período de oscilação ( $1/t$ ), sofrida por um tubo em U, preenchido com uma amostra de massa,  $m$ :

$$1/t = 1/2\pi \left( \sqrt{\frac{d}{m + \rho V}} \right) \quad (30)$$

onde  $d$  é a constante da mola,  $V$  é o volume da amostra (fixo) [Manual de Operação do DMA 58].

### 3.3.5. *Microscopia.*

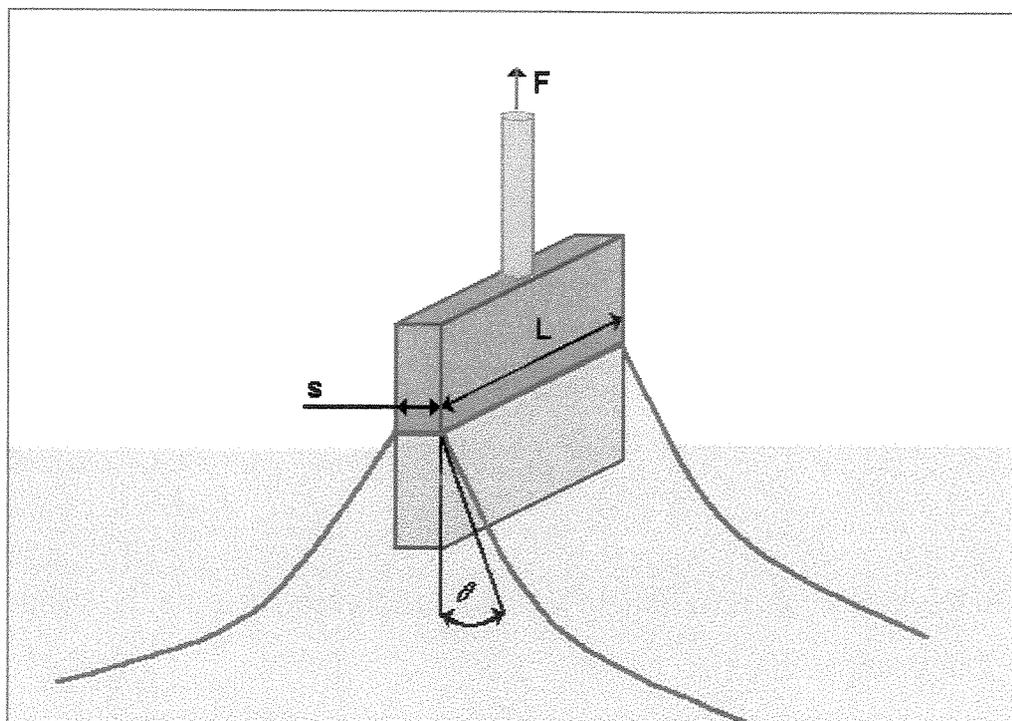
A análise microscópica foi realizada utilizando um microscópio eletrônico de varredura (Jeol, JSMT -300). As amostras não-condutoras foram previamente metalizadas com ouro por 120 s a vácuo (Metalizador Balt-Tec Med 020).

### 3.3.6. *pH.*

As medidas de pH foram realizada utilizando o pHmêtro Orion modelo 410A com eletrodo de vidro.

### 3.3.7. *Tensão Superficial.*

As medidas de tensão superficial,  $\sigma$ , foram realizadas utilizando um Tensiômetro Sigma 701 *System Unit* com placa de Wilhelmy, esquematicamente apresentado na Figura 25.



**Figura 25** - Medida da tensão superficial pelo método da placa de Wilhelmy [Drelich *et al.*, 2002].

O fundamento básico deste método é que uma fina placa quando toca a superfície líquida forma um menisco, fazendo com que seu peso aumente. Este aumento de peso é transmitido a uma microbalança como uma força,  $F$ , que se relacionada com a tensão superficial de acordo com a Equação 31:

$$\sigma = \frac{F}{p \cos \theta} \quad (31)$$

onde  $p$  é o perímetro da placa (na Figura 25,  $p = 2(L+s)$ ). No caso, o ângulo de contato é assumido ser igual a zero [Shaw, 1980; Drelich *et al.*, 2002].

### 3.3.8. Viscosidade de Cisalhamento.

As medidas de viscosidade de cisalhamento,  $\eta$ , foram realizadas utilizando um Viscosímetro Capilar do tipo Ostwald 50 (Vidrolabor), Figura 26. O viscosímetro é preenchido com 10 mL da solução de estudo (medidos numa proveta de 10 mL) e deixado estabilizar, à temperatura desejada, num banho de vidro com controlador de aquecimento (Haake, DL 30).

Utilizando o tempo de escoamento,  $t_e$  (tempo de escoamento do líquido entre os dois meniscos num dos bulbos do viscosímetro, indicado na Figura 22 e medido num cronômetro), é possível determinar a viscosidade de cisalhamento da solução em estudo,  $\eta$ , aplicando-se a Equação 32:

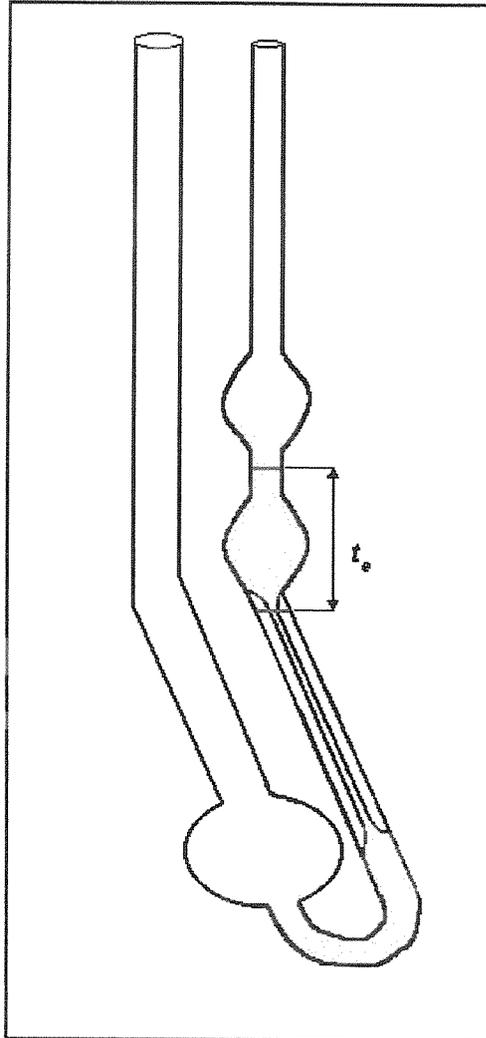
$$\eta = \eta_0 \cdot \frac{\rho}{\rho_0} \cdot \frac{t_e}{t_{e0}} \quad (32)$$

onde o sub-índice zero (0) denota as medidas para o solvente, no caso água [Shaw, 1980; Lucas *et al.*, 2001].

Em uma determinada temperatura, os valores de  $t_{e0}$  e  $\rho_0$  são medidos experimentalmente. Para temperatura na faixa entre 20°C e 100°C, o valor de  $\eta_0$  em cP, é determinado pela Equação 33:

$$\eta_0 = \log_{10} \frac{\eta_T}{\eta_{20^\circ}} = \frac{1,372(20 - T) - 0,001053(T - 20)^2}{T + 105} \quad (33)$$

onde  $T$  é a temperatura da solução (K),  $\eta_T$  é a viscosidade na temperatura desejada e  $\eta_{20^\circ}$  é a viscosidade para  $T=20^\circ\text{C}$  (tabelada como sendo igual à 1,002 cP) [Lide, 1989].



**Figura 26** – Viscosímetro de Ostwald [Lucas *et al.*, 2001].

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1. INFLUÊNCIA DA PLACA DE IMPACTO.

Alguns estudos têm demonstrado que o impacto de gotas sobre uma superfície sólida sofre influência da rugosidade desta superfície, principalmente no que se refere à expansão da gota, que é um parâmetro importante em processos de pintura e sistemas de injeção, entre outros [Mao *et al.*, 1997; Range e Feuillebois, 1998; Thoroddsen e Sakakibara, 1998].

Para todo o trabalho apresentado a seguir, o *splash* foi estudado em condições na qual a superfície líquida de impacto possui pequena profundidade e, portanto, é esperado que a rugosidade - e talvez a natureza da superfície de impacto - tenha algum efeito sobre o *splash*. Com o objetivo de estudar estes efeitos foram realizados experimentos com diferentes superfícies rígidas - placas - imersas no líquido alvo. Foram escolhidos quatro diferentes tipos de materiais (alumínio anodizado; aço inoxidável 304; vidro e mineral mica) e dois tipos de soluções (água e solução aquosa de PEO  $4 \times 10^6$  g.mol<sup>-1</sup>, 40 ppm), sendo que o constituinte do líquido alvo é o mesmo da gota. O resultado obtido está apresentado na Figura 27.

A altura do jato Rayleigh para água (concentração de PEO = 0 ppm) é praticamente independente do tipo de superfície rígida de impacto; entretanto, a altura do jato para a solução polimérica é significativamente afetada por esta. Por meio da Equação 24, as % *RA* foram calculadas para cada superfície estudada (Tabela 4), e a seguinte ordem foi observada:

$$\text{Mica} < \text{Alumínio} \approx \text{Vidro} < \text{Aço}$$

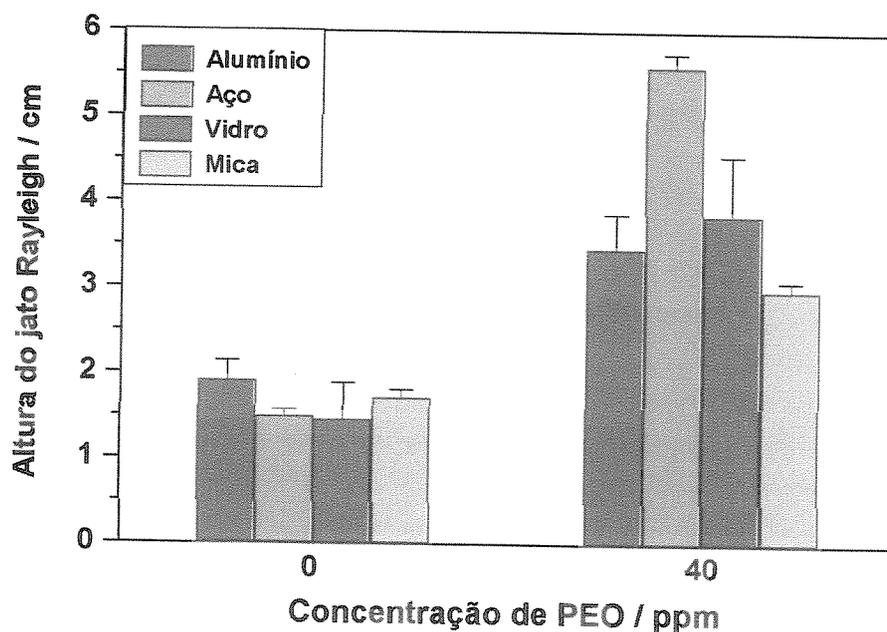


Figura 27 - Altura do jato Rayleigh para diversas superfícies rígidas de impacto.

Tabela 4 - Porcentagem de *RA* no splash para diferentes superfícies rígidas de impacto.

Superfície Rígida de Impacto	% <i>RA</i>
Alumínio	57
Aço	73
Vidro	61
Mica	50

Algumas características das placas podem ser consideradas para explicar a ordem de *RA* estabelecida. Entre estas se destacam a interação da solução com a superfície rígida e a rugosidade da placa.

A interação da solução com a superfície rígida pode ser estudada por meio de medidas de ângulo de contato,  $\theta$ . Das superfícies em estudo, realizou-se a medida do ângulo de contato da água e da solução de PEO (Figura 28).

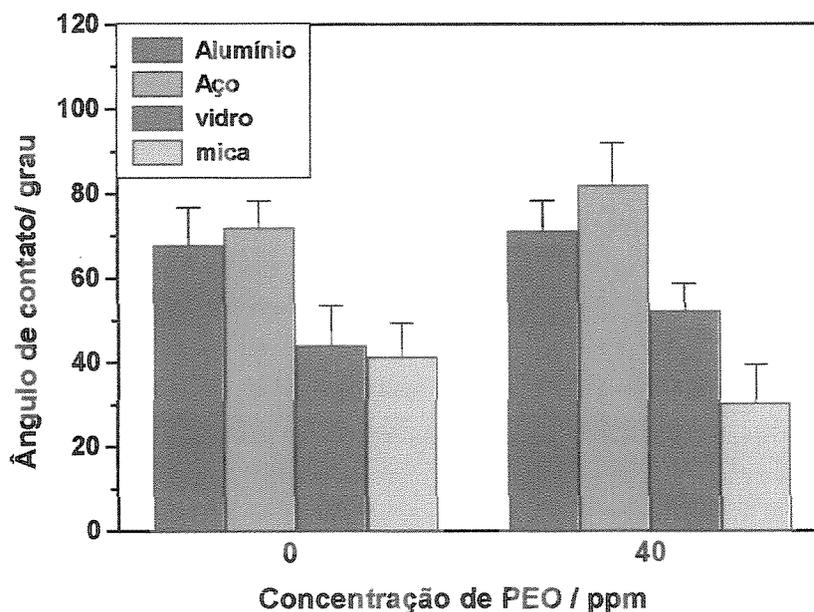


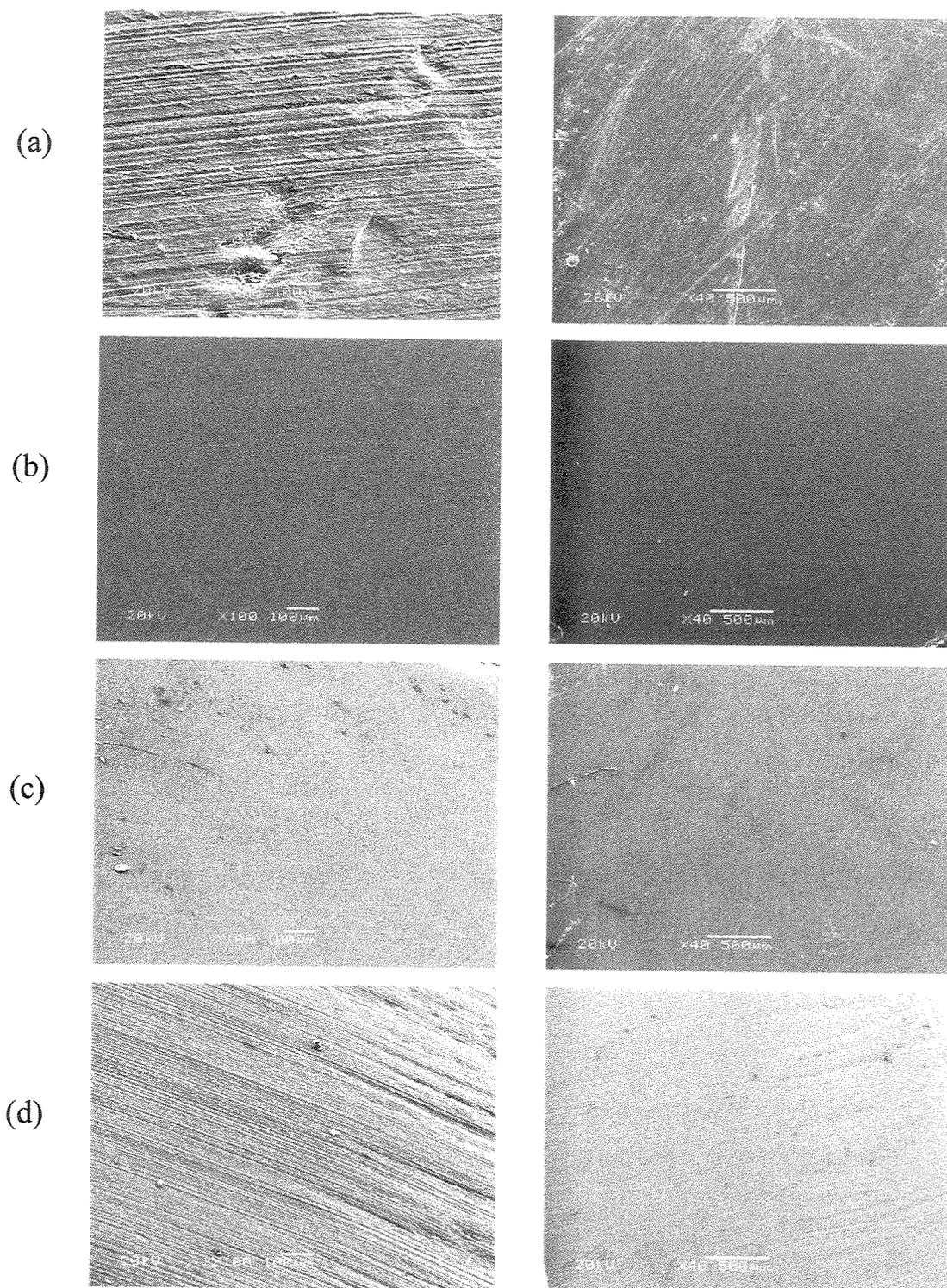
Figura 28 - Ângulo de contato para diversas superfícies rígidas de impacto.

O efeito do menor valor da tensão superficial apresentada pela solução de PEO estudada ( $62 \text{ mN.m}^{-1}$ ) em relação à água ( $72 \text{ mN.m}^{-1}$ ) não ficou evidente nos valores de  $\theta$ , os quais deveriam ser menores. Mas, de uma maneira geral, a medida expressa a molhabilidade da superfície pela solução, que segue a seguinte ordem:

$$\text{Alumínio} \approx \text{Aço} < \text{Vidro} \approx \text{Mica}$$

Uma relação entre as alturas do jato Rayleigh e os valores de ângulo de contato não é possível ser estabelecida, como será posteriormente explicado.

A rugosidade das superfícies estudadas foi analisada qualitativamente pela da técnica de microscopia eletrônica de varredura, uma vez o estudo em um rugosímetro não foi possível de ser realizado. Algumas imagens obtidas estão apresentadas na Figura 29.



**Figura 29** - Imagens microscópicas das placas de impacto em diferentes ampliações e posições de análise (à esquerda aumento de 100 vezes e 60°; à direita aumento de 40 vezes e 90°): (a) alumínio, (b) vidro, (c) mica e (d) aço.

Das imagens microscópicas pode-se concluir que:

- 1) a placa de alumínio (a) apresenta, aparentemente, uma maior rugosidade caracterizada um grande número de riscos e por vincos profundos. Além disso, observam-se defeitos na superfície. Isto deve ter sido provocado pelo processo de anodização que foi efetuado na placa.
- 2) as placas de vidro (b) e mica (c) apresentam nenhuma ou pouca rugosidade, podendo portanto, serem caracterizadas como placas lisas. O fato da placa de mica ter uma superfície lisa é a característica mais pronunciada dos minerais tipo micas. As micas figuram entre os minerais mais abundantes na natureza, e geralmente, são ortossilicatos de alumínio, potássio e hidrogênio [Betejin, 1977; Slater, 1964]. A sua cristalografia mostra que são constituídas de lâminas de folhas e é esta constituição que a caracteriza como sendo uma superfície lisa.
- 3) a placa de aço (d) possui uma rugosidade menor que a placa de alumínio, já que o número de riscos é menor e os vincos não são tão profundos.

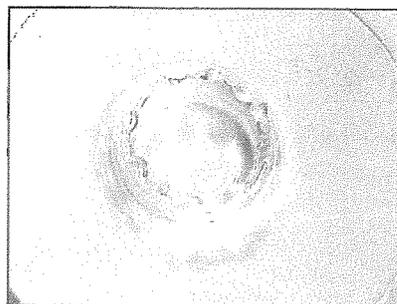
Com estas considerações, a seguinte ordem para a rugosidade pode ser escrita:

**Mica  $\approx$  Vidro < Aço < Alumínio**

Para compreender como a natureza da superfície de impacto influencia no *splash* é necessário dar uma idéia geral de como o processo do splash ocorre. Logo após o impacto da gota na superfície líquida, um filme de líquido é expandido da periferia da gota, formando a cavidade na superfície líquida. Inicialmente, a cavidade é esférica, mas rapidamente torna-se hemiesférica devido à expansão. A cavidade e o líquido expandido em sua periferia comprimem uma onda na superfície líquida, causada pela tensão superficial [Harlow e Shannon, 1967; Macklin e Metaxas, 1976; Mao *et al.*, 1997]. A onda comprimida apresenta em sua periferia finos filmes líquidos, formando

assim a estrutura da coroa. Com o fechamento da cavidade e o colapso da coroa, ocorre a formação do jato Rayleigh [Hobbs e Osheroff, 1967; Hobbs e Kezweeny, 1967; Macklin e Hobbs, 1969; Levin e Hobbs, 1971; Cossali *et al.*, 1997].

Principalmente durante a formação da cavidade, uma película líquida de líquido permanece em contato direto com a placa (Figura 30).



**Figura 30** – Imagem da coroa produzida pelo impacto de uma gota corada (vista por cima), mostrando a cavidade que é formada no líquido alvo e a presença da película líquida sobre a placa [Alkschbirs, 1999].

Por causa disto considera-se que o efeito de interação do líquido pelas superfícies sólidas estudadas possui pequena ou nenhuma influência sobre o *splash*. Portanto, é possível concentrar a análise na questão da rugosidade das placas.

O efeito da rugosidade sobre o *splash* é mostrado em estudos do impacto de esferas rígidas (lisas ou rugosas) sobre soluções poliméricas (com grande profundidade). Nestes estudos, observa-se que o impacto da esfera lisa não produz a coroa, e que o jato Rayleigh possui uma menor altura do que aquele formado pelo impacto da esfera rugosa, onde uma coroa é formada [Cheny e Walters, 1999]. Este mesmo efeito foi observado por Worthington [1882], estudando soluções aquosas.

Portanto, aparentemente, existe uma correlação entre a formação da coroa e a altura do jato Rayleigh. Os modelos propostos para a formação da coroa são controversos: alguns atribuem a formação da coroa a uma curvatura convexa formada pela gota no momento do impacto, a qual gera um novo componente de velocidade no escoamento; outros, a uma diferença de velocidades de expansão da gota do líquido alvo, levando a uma onda de descontinuidade (como uma onda de choque) [Range e Feuillebois, 1998].

Desta forma, como os estudos indicam, é razoável que uma superfície rugosa favoreça a formação da coroa seja qual for o modelo adotado (ou gerando uma curvatura mais convexa ou uma maior diferença de velocidades).

A presença da coroa parece ser essencial para a formação do jato Rayleigh, levando-se em conta que é o movimento de fechamento da cavidade e desabamento da coroa que o formam. Assim, as placas de mica e de vidro, por serem as mais lisas, provavelmente produzem um menor movimento do líquido no sentido perpendicular ao líquido alvo, gerando uma coroa com menor energia. Além disso, o movimento de escoamento na direção das ondas de choques no líquido alvo pode ser facilitado pela menor rugosidade, resultando num retorno de menor energia para o centro da coroa, onde o jato é formado [Scheller e Busfield, 1995; Mao *et al.*, 1997; Park *et al.*, 2003].

A diferença na altura do jato Rayleigh observada para as placas de alumínio e aço está diretamente relacionada com a diferença de rugosidade: a grande rugosidade (defeito) na superfície da placa de alumínio deve diminuir o movimento do líquido (dissipando a energia cinética de impacto) resultando num jato de menor altura.

Considera-se nesta discussão que em todos os casos o regime de escoamento turbulento é alcançado, mas é possível que a turbulência seja mais efetiva quanto mais rugosa for a superfície. Deste ponto de vista, em

superfícies lisas onde a turbulência é menor, é provável que a eficiência do polímero em reduzir o atrito seja menor (como observado), pois o efeito torna-se mais pronunciado à medida que a turbulência aumenta.

Assim, a formação de uma coroa bem estruturada, causada em parte pelo efeito de rugosidade de superfície, parece essencial para a formação do jato Rayleigh e, portanto, para a observação da *RA* no *splash* causada por uma solução polimérica.

#### 4.2. ASPECTOS MORFOLÓGICOS: MODELO DO SPLASH PARA SOLUÇÃO POLIMÉRICA.

De uma maneira simplificada, o *splash* pode ser dividido em três estágios, como na Figura 31, a seguir apresentada.

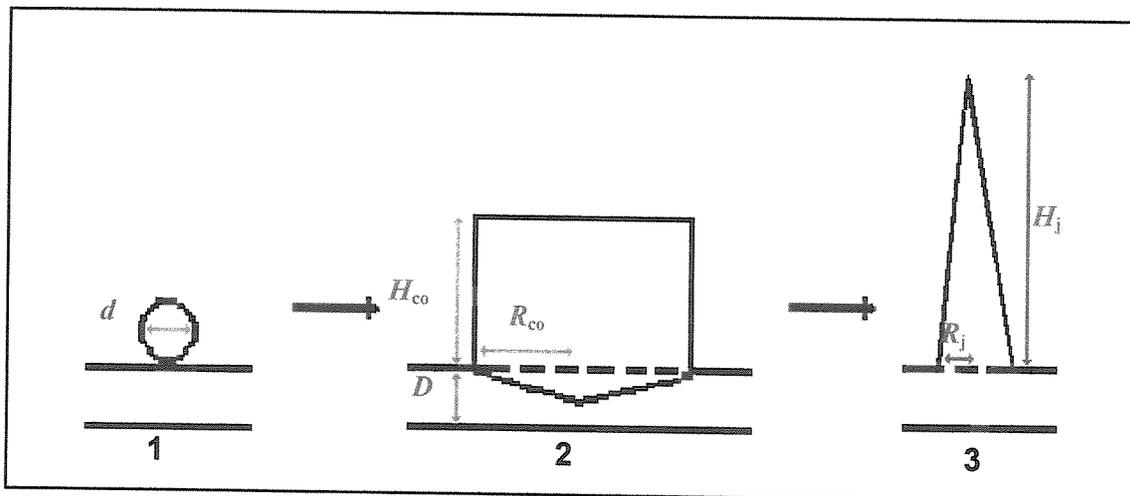


Figura 31- Esquema dos estágios do *splash*.

**Estágio 1:** O primeiro estágio é aquele que ocorre no momento do impacto da gota com o líquido alvo, possuindo a gota energia cinética ( $K_a$ ), e energia superficial ( $S_a$ ), e energia potencial gravitacional nula. A energia total de impacto,  $E_d$ , é a soma destas duas energias, que pode ser determinado a partir da Equação 1, anteriormente apresentada.

**Estágio 2:** Neste estágio, a coroa atinge a sua máxima amplitude. As energias envolvidas neste processo podem ser determinadas considerando o modelo apresentado por Macklin e Metaxas [1976] (Equações 34 e 35), assumindo que a coroa seja um cilindro oco de espessura desprezível:

$$E_2 = E_{co} + E_{cv} \quad (34)$$

onde  $E_{co}$  é a energia devido à coroa e  $E_{cv}$  é a energia devido à cavidade. Neste estágio, a energia total,  $E_d$ , será:

$$E_d = E_2 + E^* \quad (35)$$

onde  $E^*$  representa os outros termos de energia não calculados.

**Estágio 3:** Estamos propondo que a energia do jato Rayleigh possa ser estimada por um modelo simples, apresentado a seguir: quando atinge o seu máximo, o jato Rayleigh pode ser considerado como sendo um cone líquido com altura  $H_j$ , e raio  $R_j$ . Neste momento sua energia cinética,  $K_j$ , é nula, possuindo, portanto, somente energia potencial,  $P_j$ , e energia superficial,  $S_j$ .

$$P_j = \frac{\pi}{3} \rho g R_j^2 H_j^2 \quad (36)$$

$$S_j = A\sigma = \pi R_j \left[ R_j + (H_j^2 + R_j^2)^{1/2} \right] \sigma \quad (37)$$

Neste estágio, a energia do jato Rayleigh,  $E_3$ , será:

$$E_3 = E_j = P_j + S_j \quad (38)$$

Considerando a conservação de energia:

$$E_d = E_3 + E_1^* \quad (39)$$

onde  $E_1^*$  representa os termos de energias não calculados.

Os termos de energia calculados quando a gota possui uma altura de queda de 183,5 cm e profundidade de líquido alvo de 3 mm, utilizando os

dados estatísticos  $d$ ,  $H_{co}$ ,  $R_{co}$ ,  $R_j$ ,  $H_j$  e as medidas de  $\sigma$  e  $\rho$  para água e solução de PEO ( $4 \times 10^6$  g.mol<sup>-1</sup>, 40 ppm), estão apresentados na Tabela 5.

**Tabela 5** – Termos de energia total para os três estágios do *splash*. Os valores entre parênteses correspondem aos valores percentuais da energia total,  $E_d = 4,5 \times 10^{-4}$  J.

	$R_{co} / \text{mm}$	$H_{co} / \text{mm}$	$R_j / \text{mm}$	$H_j / \text{mm}$	$E_{cv} / 10^{-4} \text{J}$	$E_{co} / 10^{-4} \text{J}$	$E_j / 10^{-4} \text{J}$
<b>Água</b>	12,17	8,56	3,24	15,00	0,38 (8)	1,57 (35)	0,39 (8)
<b>PEO</b>	11,28	8,97	3,40	50,43	0,32 (7)	1,36 (30)	3,59 (79)

O termo de energia total de impacto,  $E_d$ , é constituído, quase que totalmente, da energia cinética da gota,  $K_a$ . Aproximadamente 40% da energia de impacto são utilizadas na formação da coroa e da cavidade,  $E_2$ . A presença do polímero praticamente não altera esta energia. Acreditamos fundamentalmente que neste estágio (que ocorre aproximadamente 10 ms após o impacto), o momento é conservado e, portanto, os parâmetros morfológicos são praticamente os mesmos para água e para a solução polimérica. No entanto, conforme mostrado posteriormente, as diferenças morfológicas podem ser observadas em experimentos com gotas coradas.

Segundo o modelo para água, apenas 8% da energia original é mantida na formação do jato Rayleigh; no entanto, em torno de 79% é armazenada no jato Rayleigh para a solução de PEO. Ainda para a solução polimérica, considerando que no estágio 2 a energia  $E_2$  corresponde a 37% da energia total, então os 42% restantes (que completam os aproximados 79%) devem ser originados principalmente de energia armazenada no líquido alvo.

Para verificar a contribuição relativa da gota e do líquido alvo na formação do jato Rayleigh, realizou-se um conjunto de experimentos onde foi permutado o constituinte da gota e do líquido alvo em água e PEO ( $4 \times 10^6$  g.mol<sup>-1</sup>, 40 ppm), isto é, realizou-se experimentos combinados como mostrados na Tabela 6.

**Tabela 6** – Combinação de experimentos realizados permutando os constituintes da gota e do líquido alvo.

<b>Experimento</b>	<b>Gota</b>	<b>Líquido alvo</b>
<b>1</b>	Água	Água
<b>2</b>	Solução de PEO	Água
<b>3</b>	Água	Solução de PEO
<b>4</b>	Solução de PEO	Solução de PEO

Os resultados obtidos estão apresentados nas Figuras 32 e 33. Nas Figuras 32a e 32b observa-se que independentemente da permutação realizada as medidas da coroa permanecem praticamente as mesmas, havendo muito pouca alteração quando o polímero está presente.

O mesmo não ocorre com o jato Rayleigh, que apresenta maior amplitude (altura), quando o constituinte PEO está presente no líquido alvo (Figura 33). Este resultado coincide com a hipótese levantada anteriormente, de que há um acúmulo de energia no líquido alvo durante o estágio de formação da coroa (considerando aqui que o termo de energia  $E_2$  é semelhante para água e solução de PEO).

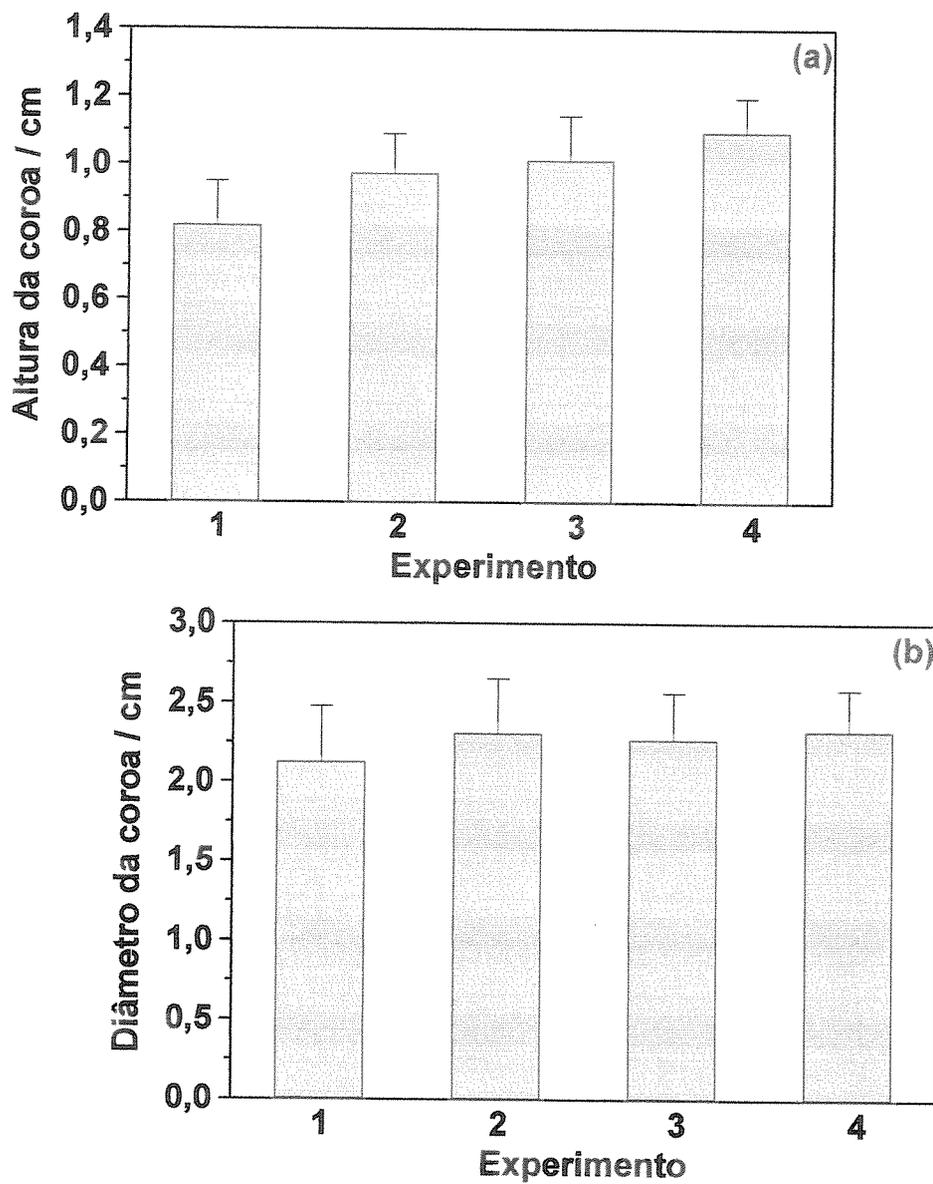


Figura 32 – Medidas (a) da altura e (b) do diâmetro da coroa para o experimento de permutação do constituinte gota/alvo (a barra de desvio corresponde à variação de 10 medidas).

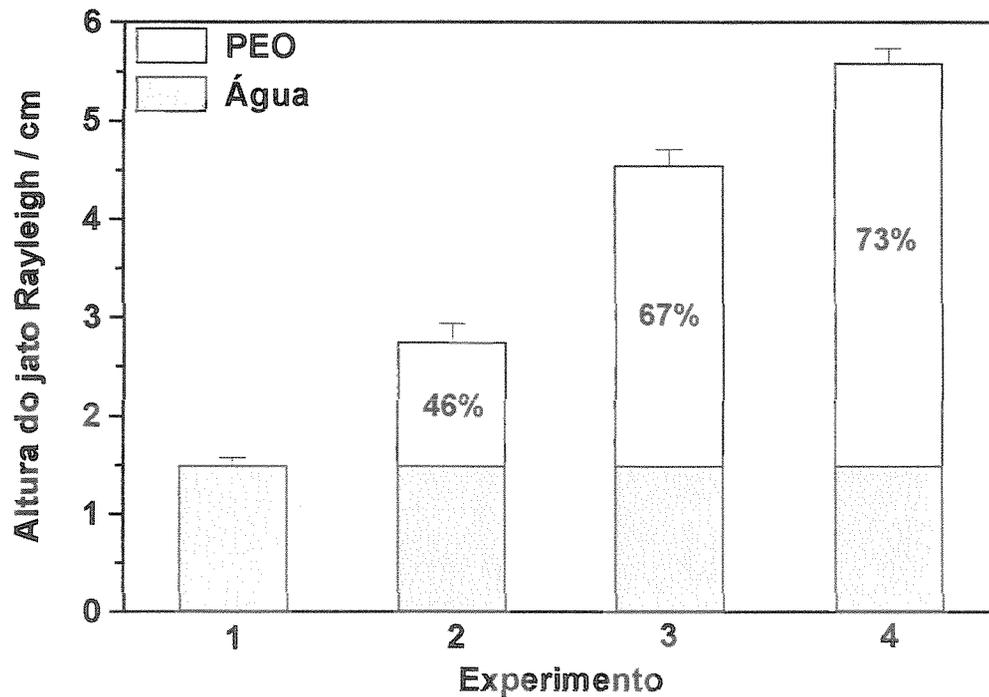


Figura 33- Medida da altura do jato Rayleigh para o experimento de permutação do constituinte gota/alvo (o desvio corresponde a 10 medidas). Em amarelo está representado o acréscimo da altura do jato Rayleigh em relação ao jato para água pura com sua correspondente percentagem de contribuição para a altura do jato.

A contribuição relativa da gota e do alvo pode ser obtida utilizando um modelo simplificado, é proposto a seguir: utilizando água tanto na gota como no líquido alvo, a altura do jato Rayleigh será:  $H_j$ .

Com PEO tanto na gota como no líquido alvo, teremos uma contribuição adicional ( $G + A$ ) a altura do jato,  $H_j$ :

$$H_{j_{G+A}} = H_j + G + A \quad (40)$$

onde o novo termo ( $G + A$ ) está associado com a redução de atrito. É importante salientar que somente o termo  $H_{j_{G+A}}$  pode ser medido.

Ainda, quando temos água na gota e PEO no líquido alvo, a altura  $H_{jA}$  será:

$$H_{jA} = H_j + A \quad (41)$$

e quando PEO na gota e água no líquido alvo, a altura  $H_{jG}$  será:

$$H_{jG} = H_j + G \quad (42)$$

Assim, neste modelo estamos assumindo que a presença de PEO em um dos constituintes do jato (gota ou alvo) não afeta a altura do outro sem o PEO, o que é uma idealização, uma vez que sempre haverá algum nível de mistura entre os líquidos.

Com as considerações expostas, e utilizando os dados obtidos na Figura 33 foi possível calcular a contribuição relativa da gota e do líquido alvo na altura do jato Rayleigh em uma solução polimérica (Tabela 7). Assim determinou-se que grande parte da energia (70%) utilizada na formação do jato Rayleigh provém do líquido alvo.

Estes estudos complementaram os resultados observados em experimento de visualização quando se utilizou uma gota corada no impacto [Alkschbirs, 1999]. Neste estudo, a contribuição da gota e do líquido alvo na formação das estruturas de impacto pode ser realizada e, de uma maneira geral, podem ser representadas pela Figura 34.

Tabela 7 – Contribuição relativa da gota ( $G$ ) e do líquido alvo ( $A$ ) na redução de atrito hidrodinâmico observada no jato Rayleigh para a solução polimérica estudada, no qual a altura do jato atingiu 5,9 cm.

$G / \text{cm}$	$A / \text{cm}$
1,3	3,1

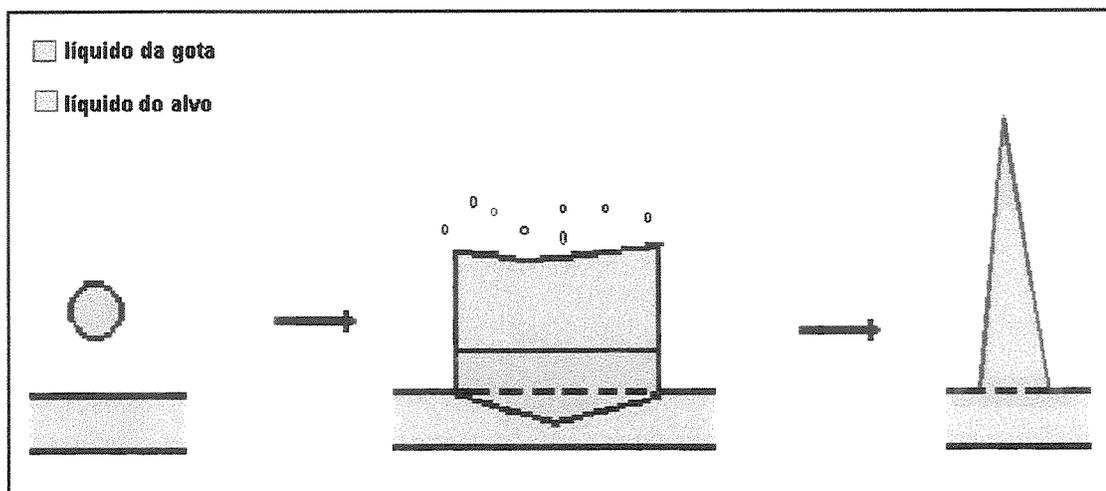
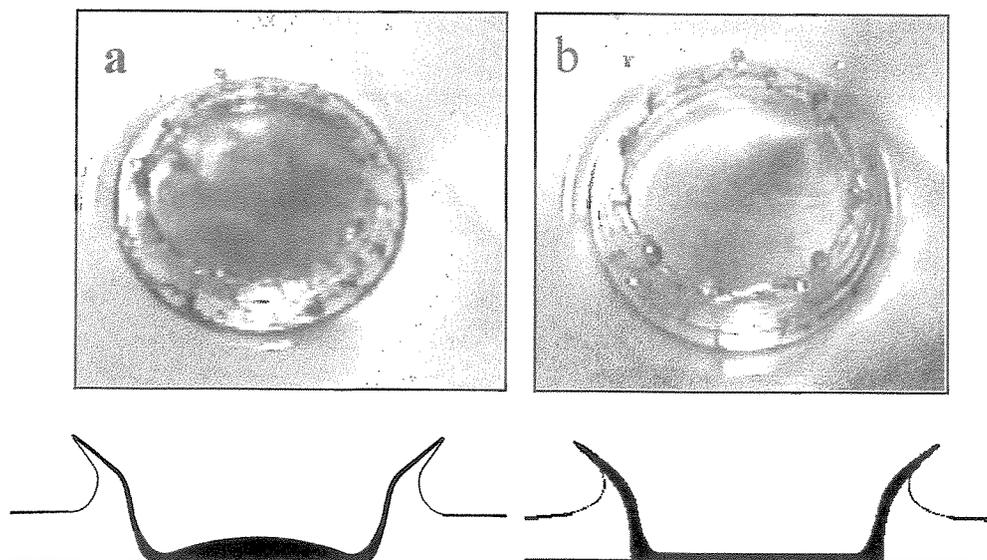


Figura 34 – Representação esquemática para a contribuição da gota e do líquido alvo no *splash*.

Ou seja, a gota contribui principalmente para a formação da base da coroa e do jato Rayleigh, além de nesta última estrutura participar em seu topo.

Observou-se que a presença do polímero altera a contribuição do líquido da gota e do alvo nestas estruturas. Na formação da coroa, a gota contendo PEO ( $4 \times 10^6 \text{ g.mol}^{-1}$ , 40 ppm) sofre maior expansão superficial (o caminho óptico referente ao fundo da estrutura reduz, produzindo a menor tonalidade da coloração), indicando que o líquido da gota participa muito mais das paredes da coroa (Figura 35) [Alkschbirs, 1999; Sabadini e Alkschbirs, 2001].



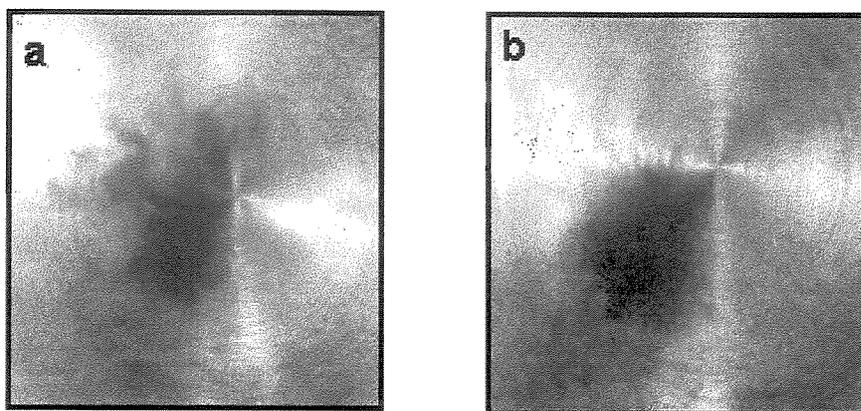
**Figura 35** - Imagens representativas que mostram as diferenças de coloração observada na estrutura da coroa para (a) água e (b) solução de PEO ( $4 \times 10^6$  g.mol<sup>-1</sup>, 40 ppm). A mesma concentração do corante foi utilizada nos dois experimentos. O esquema apresentado mostra as diferentes contribuições do líquido da gota (preto) e do líquido alvo (branco) na estrutura da coroa [Alkschbirs, 1999].

Outro efeito destacado é a menor extensão de mistura dos líquidos da gota e do alvo para a solução de PEO. Observa-se que a área da mancha de corante deixada no líquido alvo pela gota corada após o impacto é aproximadamente 2 vezes menor para a solução de PEO ( $\approx 5$  cm<sup>2</sup>) do que para a água ( $\approx 11$  cm<sup>2</sup>), Figura 36 [Alkschbirs, 1999; Sabadini e Alkschbirs, 2001].

Estas diferenças morfológicas observadas ocorrem devido à diferença na dissipação da energia de impacto. Sabe-se que grande parte desta energia é dissipada na mistura dos líquidos da gota e do alvo.

Uma vez que a presença do PEO reduz a possibilidade de perturbação que produz a mistura dos líquidos (ocasionando, assim, a *RA* no *splash*), a

extensão da mistura será menor principalmente quando o polímero está presente no líquido alvo. No momento do impacto, a gota passa de uma forma esférica para uma forma de disco (formando o fundo e as paredes da coroa), e retorna para a forma esférica no durante o colapso da coroa. Na presença do PEO, a coerência espacial é mais pronunciada, uma vez que os conteúdos dos líquidos da gota e do líquido alvo se misturam menos. Com isto, há uma menor dissipação da energia de impacto, resultando numa maior altura para jato Rayleigh e, conseqüentemente, numa maior *RA*.



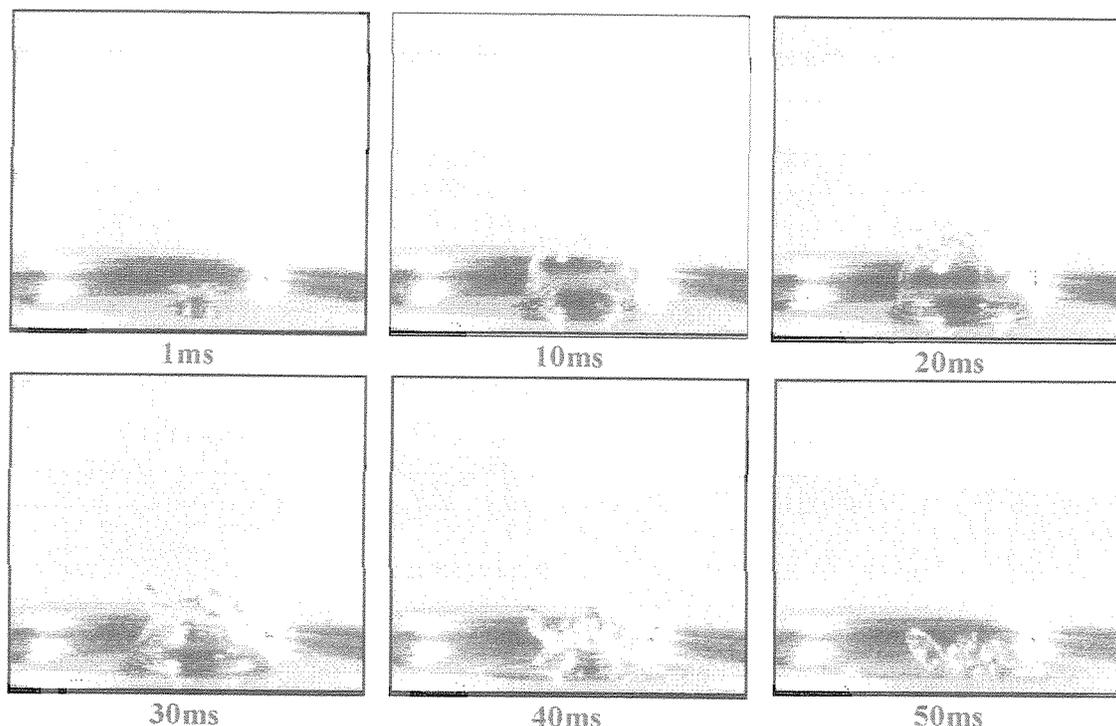
**Figura 36** - Imagens representativas que mostram as diferença na área da mancha de corante deixada no líquido alvo pela gota corada após o impacto da gota para (a) água e (b) solução de PEO ( $4 \times 10^6$  g.mol<sup>-1</sup>, 40 ppm) [Alkschbirs, 1999].

### ***4.3. ASPECTOS TEMPORAIS DO SPLASH.***

Utilizando a câmera *Motion Scope* PCI 8000s (*RedLake Imaging*) foram realizados estudos do *splash* para água e soluções poliméricas. Com esta câmera é possível capturar imagens quadro a quadro (com velocidade de 1000 quadros/s), permitindo a determinação do tempo decorrido durante o processo desde o seu início, quando a gota atinge o líquido alvo ( $t = 0$  s).

### 4.3.1. Aspectos temporais das estruturas do splash.

As imagens seqüenciais da formação da coroa até seu total colapso estão apresentadas na Figura 37, para a solução de PEO ( $4 \times 10^6$  g.mol<sup>-1</sup>, 40 ppm).



**Figura 37** - Imagens mostrando a evolução da coroa para a solução de PEO ( $4 \times 10^6$  g.mol<sup>-1</sup>, 40 ppm). Os tempos estão apresentados com relação ao momento em que a gota atinge o líquido alvo.

Estudando a evolução da coroa para água e solução de PEO, em termos de raio da coroa, observou-se que estas se comportam de forma semelhante (Figuras 38 e 39, respectivamente). Este resultado parece estar de acordo com aqueles apresentados na Tabela 5, referentes ao balanço de energia no *splash*.

Os parâmetros de evolução da coroa,  $R_{co}(t)$  e  $H_{co}(t)$ , são independentes da presença do polímero redutor de atrito, como observado por Rozhkov *et al.*

[2003] estudando a retração de lamelas líquidas produzidas pelo impacto de uma gota sobre superfície sólida.

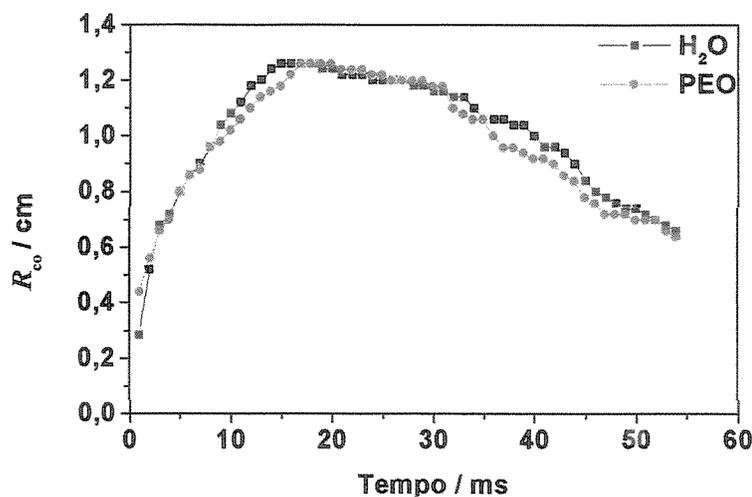


Figura 38 - Evolução temporal do raio da coroa para água e para solução de PEO ( $4 \times 10^6$  g.mol<sup>-1</sup>, 40 ppm).

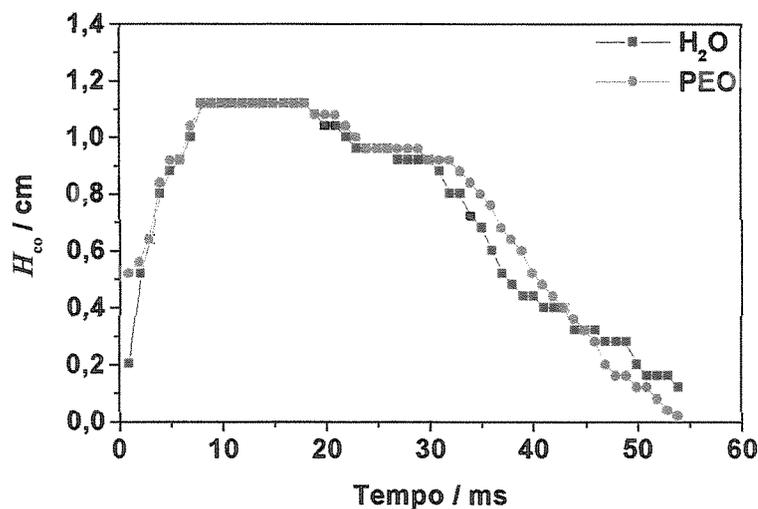
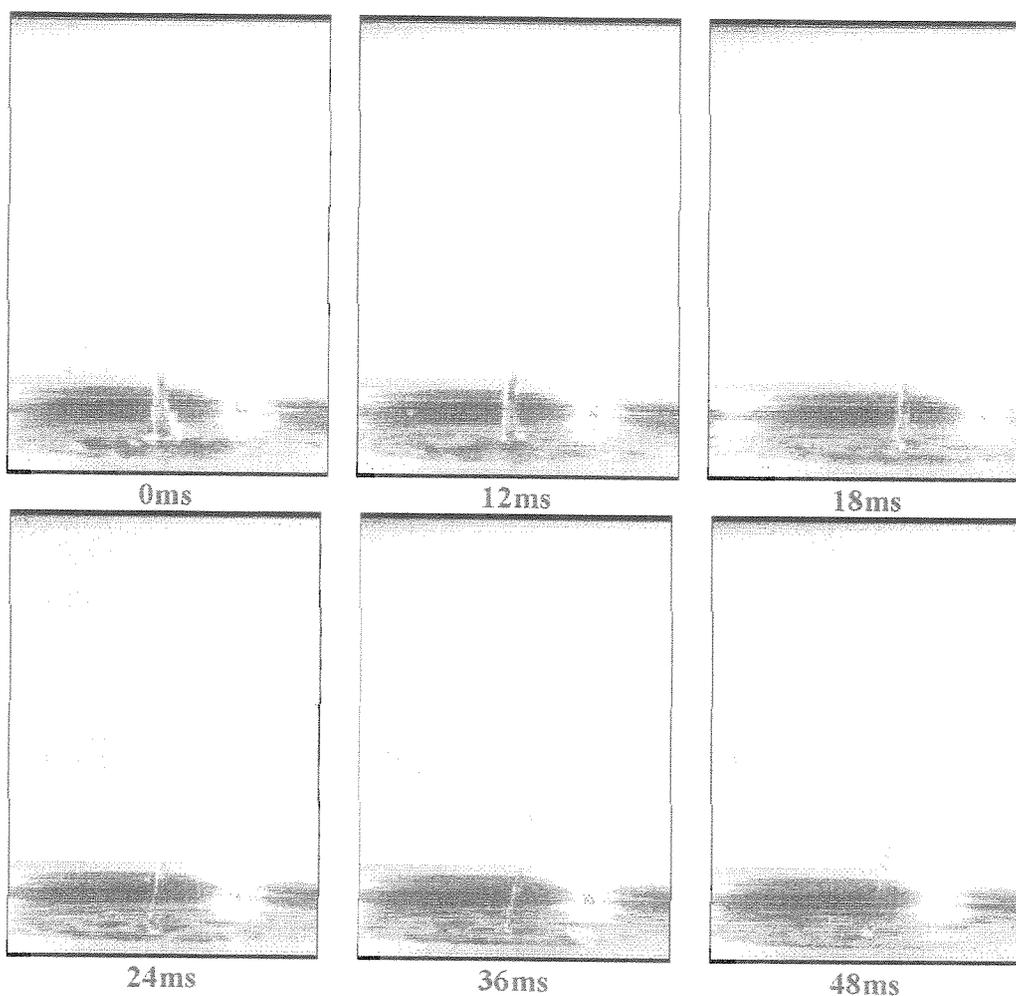


Figura 39 - Evolução temporal da altura da coroa para água e para solução de PEO ( $4 \times 10^6$  g.mol<sup>-1</sup>, 40 ppm).

É interessante mencionar que as taxas de formação dos parâmetros da coroa, em relação a seu diâmetro e altura, são semelhantes para água e para a solução de PEO (96cm/s e 90 cm/s, respectivamente), o mesmo ocorrendo

com as velocidades de colapso (45 cm/s e 43 cm/s, respectivamente). Notadamente, o colapso é muito mais lento. Nos dois casos (formação e colapso), a velocidade foi determinada considerando as partes lineares das curvas.

A Figura 40 apresenta uma seqüência de imagens para o colapso do jato Rayleigh para a solução polimérica.



**Figura 40** - Imagens mostrando a evolução do jato Rayleigh para a solução de PEO ( $4 \times 10^6$  g.mol<sup>-1</sup>, 40 ppm). O tempo está apresentado com relação ao momento em que o jato atinge sua altura máxima.

Á partir de um certo instante, o jato começa a formar gotas em sua extensão, as quais são produzidas devido à força centrípeta capilar que supera a força inercial, criando ondas capilares em direção ao centro da coluna do jato [Mourougou-Candoni *et al.*, 1997]. Desta forma, a energia superficial na extensão do jato é diminuída.

O impressionante na Figura 40 é que estas gotas formadas na extensão do jato parecem ficar “congeladas” no lugar em que são formadas ou se movimentam muito pouco. Aqui, pode-se observar o efeito da viscosidade elongacional: as gotas formadas ficam interligadas por um fio de solução [Goldin *et al.*, 1969; Boger e Walters, 1993; Cheny e Walters, 1999; Mun *et al.*, 1998; Christanti e Walker, 2001].

A evolução temporal do jato Rayleigh para água e algumas soluções poliméricas (40 ppm) está apresentada na Figura 41. Observam-se significativas diferenças na evolução do jato Rayleigh para água e as soluções poliméricas, não somente em termos da altura mas também em relação ao tempo de vida do jato Rayleigh. Inicialmente, o jato para a água e para as soluções poliméricas possui comportamentos semelhantes, mas a partir de aproximadamente 20ms depois que o jato surge na superfície, uma diferença pronunciada aparece, a qual permanece até o desaparecimento completo do jato.

De forma geral, a altura atingida pelos jatos das soluções poliméricas e o tempo decorrido desde a formação até o colapso do jato são maiores que para água, demonstrando com clareza a diferença na evolução temporal para a água e para as soluções poliméricas. Esta diferença deve-se principalmente à viscosidade elongacional que as soluções poliméricas possuem.

A viscosidade elongacional depende da extensão macromolecular, bem como da flexibilidade da cadeia polimérica e, por isso, o efeito elástico da

solução de PEO  $4 \times 10^6 \text{ g.mol}^{-1}$  é destacado dos demais polímeros. No entanto, a elasticidade da solução de CMC e surpreendente, uma vez que este polímero é considera como semi-rígido [Harrison *et al.*, 1999].

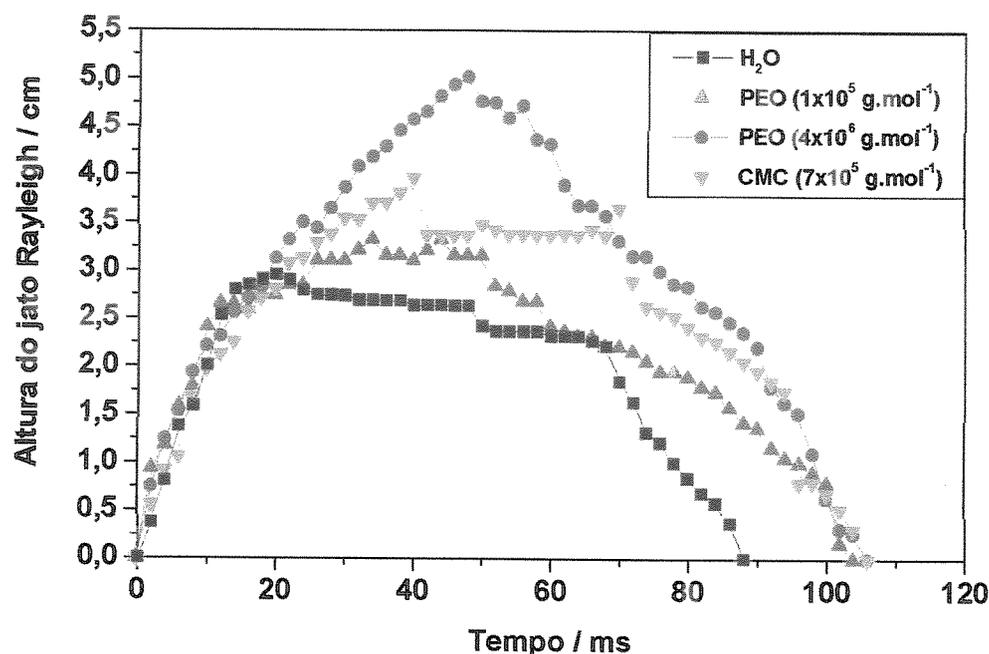


Figura 41 - Evolução temporal da altura do jato Rayleigh para água e para soluções poliméricas (40 ppm). O tempo está apresentado com relação ao momento em que o jato aparece na superfície.

Pode-se observar que a altura máxima alcançada pelo jato Rayleigh para os diferentes polímeros ocorre num mesmo intervalo de tempo (entre 40-50 ms), enquanto que para água ocorre em metade do tempo. Esta observação pode ser explicada pela baixa viscosidade e alta tensão superficial apresentados pela água, que favorece a quebra do jato e a formação de gotas [Cheny e Walters, 1999].

O tempo de vida do jato Rayleigh (formação e colapso) para as soluções poliméricas estudadas é semelhante (aproximadamente 110 ms), mas suas taxas (formação e colapso) são diferentes (Tabela 8). Estas taxas foram

determinadas a partir da regressão linear realizada no intervalo de tempo considerado.

**Tabela 8** - Taxa de formação e de colapso do jato Rayleigh para água e soluções poliméricas (40 ppm).

Solução	Taxa de Formação <sup>†</sup> / cm.ms <sup>-1</sup>		Taxa de colapso <sup>‡</sup> / cm.ms <sup>-1</sup>	
	inicial	final	inicial	final
Água	0,16	0,00	0,04	0,10
PEO (1x10 <sup>5</sup> g.mol <sup>-1</sup> )	0,13	0,01	0,03	0,07
PEO (4x10 <sup>6</sup> g.mol <sup>-1</sup> )	0,14	0,06	0,07	0,11
CMC (7x10 <sup>5</sup> g.mol <sup>-1</sup> )	0,14	0,01	0,05	0,10

<sup>†</sup> taxa de formação: inicial (0-20ms); final (20-50 ms).

<sup>‡</sup> taxa de colapso: inicial (50-80 ms); final (>80 ms).

A elevada elasticidade da solução de PEO 4x10<sup>6</sup> g.mol<sup>-1</sup> é refletida no valor da taxa de formação final e de colapso inicial do jato. É interessante notar que o valor da taxa de formação inicial é independente da solução estudada, mostrando que no início do processo a presença do polímero não tem qualquer efeito. Provavelmente isto ocorra porque nesta etapa do processo do *splash*, como há ocorre uma diferença no sentido do escoamento da coroa para o jato, o polímero esteja ainda enovelado.

#### 4.3.2. Viscosidade elongacional.

Por meio de analogia com experimentos realizados em reômetros do tipo elongacional, foi possível estimar o valor do tempo de relaxação de uma solução de PEO usando imagens do colapso do jato Rayleigh. Esta é a primeira vez que o tempo de relaxação foi determinado por este tipo de experimento.

As medidas num reômetro elongacional consistem do monitoramento do afinamento de uma coluna líquida (formada por uma solução polimérica), contida entre duas placas. A coluna líquida é formada quando as placas são bruscamente separadas, Figura 42.

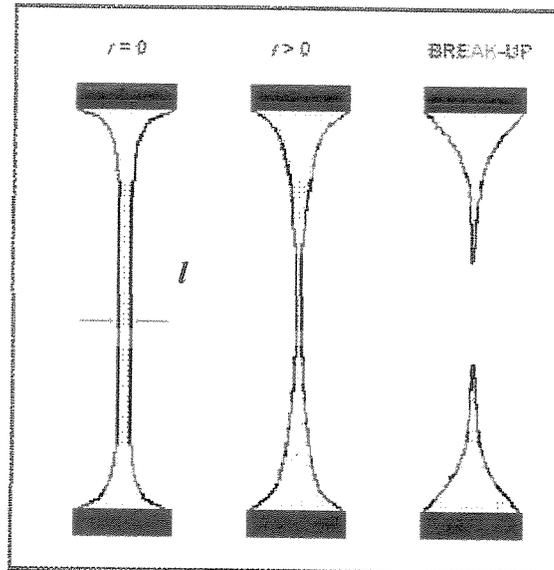


Figura 42 - Ilustração do auto-afinamento da coluna líquida de solução polimérica formada num reômetro elongacional [Kolte e Szabo, 1999].

Sabe-se que em fluxo elongacional o auto-afinamento da linha fina de solução polimérica pode ser dividido em dois regimes. O primeiro é o regime viscoelástico, onde o polímero é estendido pelo fluxo elongacional; o segundo é um regime quase-Newtoniano, onde a total extensão é alcançada, resultando numa alta e constante viscosidade elongacional [Kolte e Szabo, 1999; Stelter *et al.*, 2000; Stelter *et al.*, 2002].

A diminuição no diâmetro da linha, no primeiro regime, ocorre de acordo com a seguinte lei:

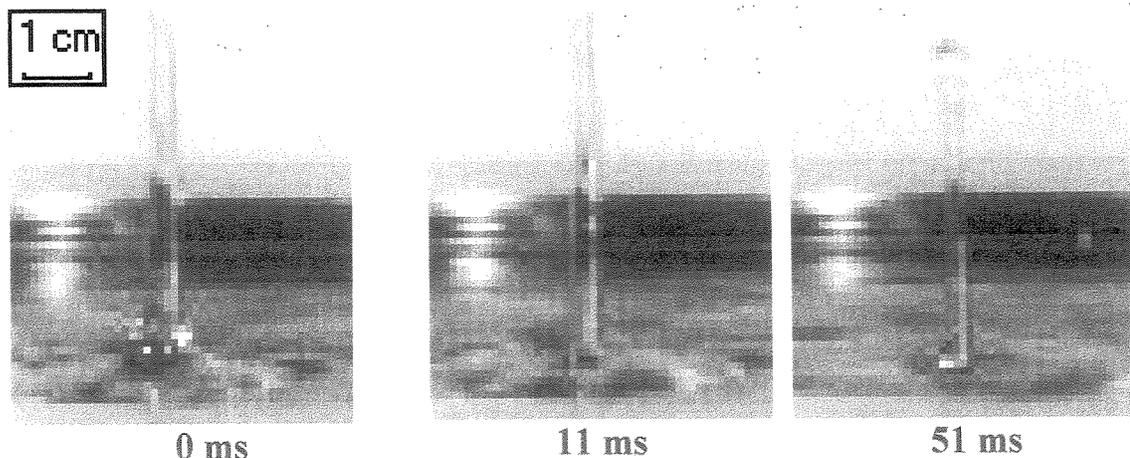
$$l = l_0 e^{-t/3\tau} \quad (43)$$

onde  $l$  é o diâmetro da linha e  $l_0$  é seu valor inicial (para  $t = 0$ ). No segundo regime:

$$l = l_0 - \frac{\sigma}{\eta_{E,t}} t \quad (44)$$

onde  $\eta_{E,t}$  é a viscosidade elongacional terminal [Stelter *et al.*, 2000; Stelter *et al.*, 2002].

O jato Rayleigh para a solução polimérica sofre o mesmo efeito da viscosidade elongacional que a coluna líquida no reômetro elongacional, tanto em sua base, como no topo. Ao atingir a altura máxima, o jato passa um curto período com altura praticamente constante, onde basicamente, somente as forças capilares estão atuando. Ocorre, então, o afinamento do diâmetro do jato. Nas Figuras 43 e 44 está ilustrado o afinamento da base e do topo do jato Rayleigh, respectivamente. No topo, este afinamento resulta na formação de gotas. Estas gotas são formadas ao longo da coluna, em estágios consecutivos de tempo [Goldin *et al.*, 1969; Christanti e Walker, 2002].



**Figura 43** - Imagens do afinamento do diâmetro da base do jato Rayleigh para solução de PEO ( $4 \times 10^6$  g.mol<sup>-1</sup>, 40 ppm).

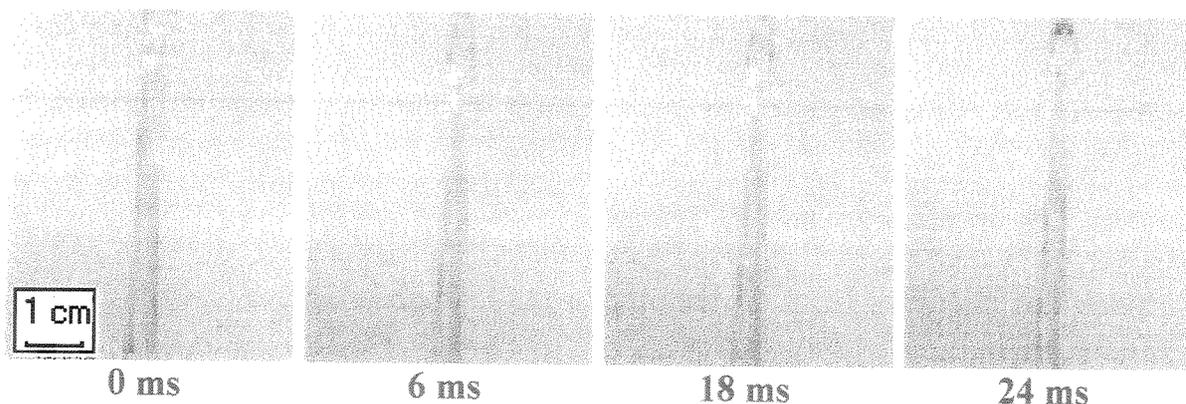


Figura 44 - Imagens do afinamento do diâmetro do topo do jato Rayleigh para solução de PEO ( $4 \times 10^6$  g.mol<sup>-1</sup>, 100 ppm).

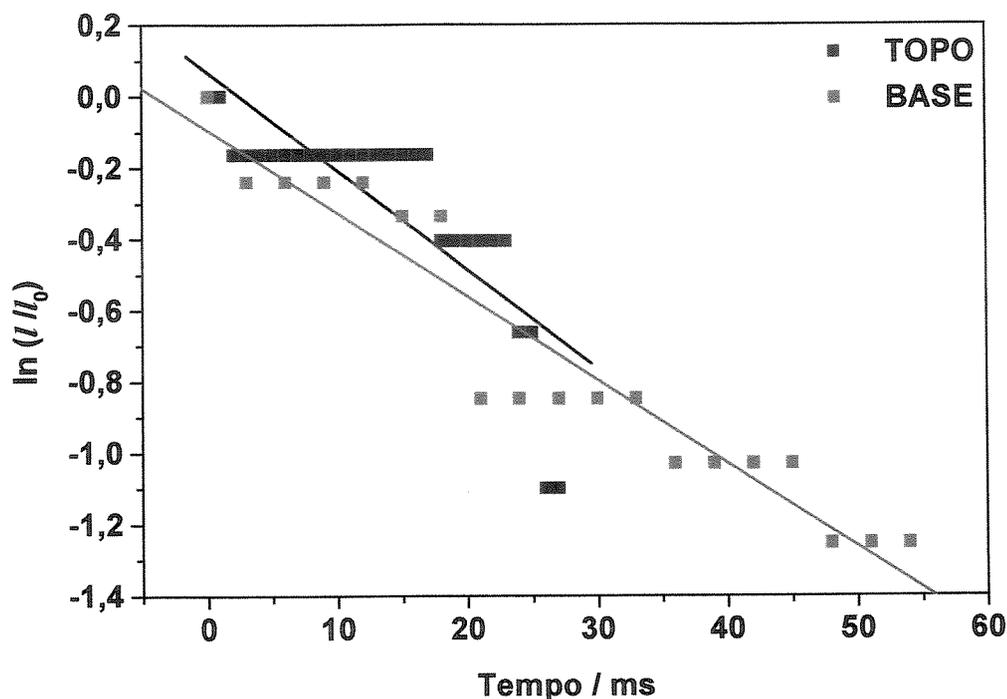
Assumindo que as Equações 43 e 44 descrevem a cinética de afinamento observado para o jato Rayleigh, uma estimativa do valor de  $\tau$  e  $\eta_{E,t}$  poderiam, a princípio, serem obtidos a partir do instante em que a altura máxima é atingida e, para o topo, na região precedente a formação das gotas que se formam.

No estudo da cinética de afinamento do jato Rayleigh observou-se que o segundo regime do afinamento da coluna (Equação 44) não pode ser obtido, pois uma relação linear entre o diâmetro do jato Rayleigh com o tempo não foi alcançada. É provável que isto se deva tanto ao método de análise utilizado como à própria dinâmica do processo do splash.

Para o primeiro regime (Equação 43), o gráfico de  $\ln(l/l_0)$  em função de  $t$  para o estudo do afinamento da base e do topo está apresentado na Figura 45. Os valores de  $\tau$ , obtidos a partir do coeficiente angular, estão apresentados na Tabela 9.

Observa-se na Tabela 9 que o tempo de relaxação calculado através do diâmetro na base é praticamente o mesmo do topo, considerando que o erro experimental é grande (principalmente devido a limitações experimentais,

como o aumento da imagem do jato, que acaba diminuindo o foco da imagem e dificulta a medida do diâmetro do jato). Os resultados obtidos no reômetro elongacional também não são bem ajustados pela equação [Kolte e Szabo, 1999; Stelter *et al.*, 2000], mas os valores numéricos obtidos podem ser considerados uma estimativa do tempo de relaxação do polímero em solução.



**Figura 45** - Relação entre  $\ln(l/l_0)$  para o diâmetro (■) da base e (■) do topo do jato Rayleigh em função do tempo, para solução de PEO ( $4 \times 10^6$  g.mol<sup>-1</sup>, 100 ppm).

**Tabela 9** - Valores de  $\tau$  usando a cinética de afinamento do jato Rayleigh na base e no topo para solução de PEO ( $4 \times 10^6$  g.mol<sup>-1</sup>, 100 ppm).

Ponto de medida do diâmetro	$\tau$ /ms
Base	14
Topo	12

O valor de  $\tau$  obtido nos experimentos como jato Rayleigh para o PEO em água são próximos àqueles citados na literatura - 10 ms [Stelter *et al.*, 2002] e 8 ms [Rozhkov *et al.*, 2003] - medidos através do reômetro elongacional. Isto indica a possibilidade de usar o diâmetro do jato Rayleigh como uma aproximação para medir o tempo de relaxação de um polímero em solução.

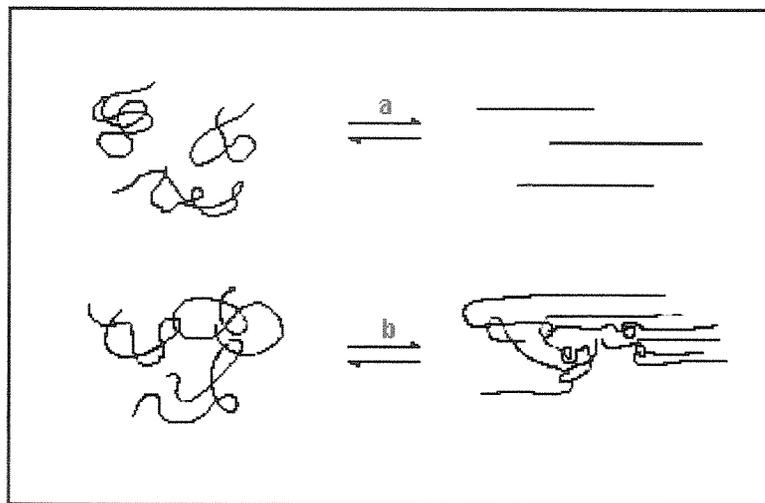
A solução de PEO estudada foi a de concentração 100 ppm, mas o mesmo efeito de afinamento também pode ser observado para soluções mais diluídas, como por exemplo, 40 ppm. Entretanto, nestas soluções mais diluídas o "fio" de líquido que se forma é muito fino para ser determinado pelo método aqui adotado, ou mesmo pelo reômetro elongacional [Gupta *et al.*, 2000; Rozhkov *et al.*, 2003].

Espera-se que o valor de  $\tau$  para concentrações diferentes da utilizada anteriormente (100 ppm) seja diferente: um aumento na concentração aumenta o número de interações entre as cadeias poliméricas, dificultando assim a completa extensão destas no escoamento elongacional, Figura 46 [Peiffer *et al.*, 1986; Kim *et al.*, 1998; Gupta *et al.*, 2000].

Assim, um menor valor de  $\tau$  é provavelmente obtido para soluções com concentração menor que 100 ppm, pois as cadeias poliméricas estão mais isoladas, se alinhando e estendendo devido ao escoamento, mais rápido e facilmente. O inverso deve ocorrer para soluções mais concentradas, devido ao efeito de interação mutual [Stelter *et al.*, 2000; Rozhkov *et al.*, 2003].

Desta forma, se considerarmos que o tempo para a formação e colapso do jato Rayleigh ocorre num intervalo de tempo de 100 ms (Figura 40), e que o tempo de relaxação para a solução de PEO ( $4 \times 10^6$  g.mol<sup>-1</sup>, 100 ppm) está em torno de 10 ms, pode-se inferir que a cadeia polimérica sofre vários

estiramentos durante a deformação da solução ( $\approx 10$ ), causando assim o efeito de *RA* observado.



**Figura 46** - Ilustração mostrando o comportamento de uma cadeia polimérica flexível em um escoamento elongacional para solução (a) diluída e (b) concentrada [Peiffer *et al.*, 1986].

Um esquema ilustrativo propondo os vários estágios do *splash* e o comportamento do novelo polimérico nestes estágios está mostrado na Figura 47.

Anteriormente ao impacto, o novelo está no seu estado de equilíbrio enovelado (1). Quando ocorre o impacto, o escoamento para formar a coroa e a cavidade possibilita que o novelo se estire (2). Provavelmente, quando a coroa e a cavidade atingem seus valores máximos ( $\approx 20$ ms após o impacto) o novelo está todo estirado (3). A cavidade então começa a se fechar e a coroa a desabar, mudando a direção do escoamento, fazendo com que o novelo polimérico fique enovelado novamente (4). Estes dois movimentos combinatórios produzem o jato no centro de onde antes existia a coroa. O novelo polimérico, então, começa novamente a se alongar com o escoamento, aproximadamente uniaxial (5).

Quando o jato atinge sua altura máxima ( $\approx 100\text{ms}$  após o impacto), o novelo polimérico alcança sua total extensão (6): a variação na altura passa a ser inexistente e ocorre somente o auto-afinamento do jato. Neste estágio, o novelo polimérico sofre vários processos de contração-estiramento (7), o que possibilita sua determinação pelo método adotado anteriormente.

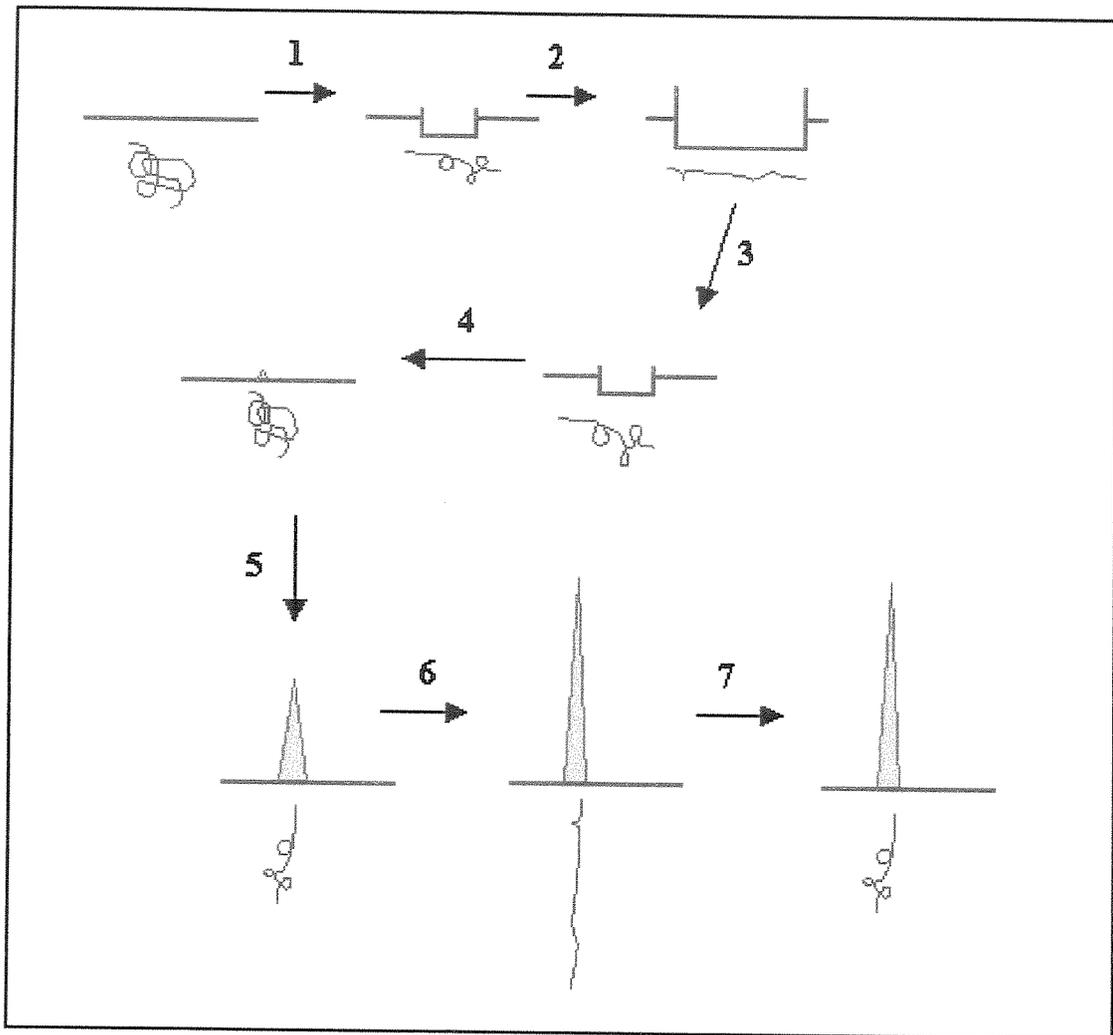


Figura 47 - Ilustração mostrando os estágios do *splash* e o comportamento do novelo do polimérico em cada estágio.

#### 4.4. EFEITO DO SOLVENTE.

As propriedades reológicas de soluções poliméricas são, em grande parte, controladas pelas interações polímero-solvente. Quando a interação polímero-solvente é intensa o solvente é denominado bom solvente e o novelo polimérico é expandido. Se a interação é mínima ou nula, o polímero irá adquirir uma conformação aproximada de uma esfera rígida e assim o volume hidrodinâmico também é mínimo. Nesta situação, o solvente é denominado de mau solvente.

Quando a interação polímero-solvente é igual ou aproximadamente igual à interação polímero-polímero - ou seja, entre situações de bom e mau solvente - esta situação é denominada de estado  $\theta$  e o solvente é considerado ser um solvente  $\theta$  [Gedde, 1995].

Assim, variando o solvente para a solução de PEO foi possível estudar seu efeito sobre a  $RA$  pelo *splash*, observando a altura do jato Rayleigh. Foram escolhidos dois solventes para serem estudados: uma solução de sulfato de potássio,  $K_2SO_4$  e diclorometano,  $CH_2Cl_2$ .

Como o maior valor de  $RA$  é conseguido utilizando PEO  $4 \times 10^6$  g.mol<sup>-1</sup> na faixa de concentração de 40-50 ppm, nos estudos subseqüentes utilizaremos a condição de 40 ppm para as soluções poliméricas a serem estudadas.

##### 4.4.1. Efeito da solução de $K_2SO_4$ .

O procedimento neste estudo envolveu a preparação de soluções estoques de  $K_2SO_4$  e de PEO e misturá-las de forma que no volume final houvesse a concentração desejada de cada espécie de interesse. Uma solução de  $K_2SO_4$  0,45M e 35°C pode ser considerada um solvente  $\theta$  para o PEO

[Bailey e Callard, 1959; Brandrup e Immergut, 1975; Kawaguchi *et al.*, 1997], desde que a distribuição de massas molares seja pequena [Amu, 1982]. Variando-se a concentração de  $K_2SO_4$  e mantendo-se constante a concentração de PEO determinou-se a altura do jato Rayleigh mantendo-se a temperatura em  $25^\circ C$ . O resultado está apresentado na Figura 48.

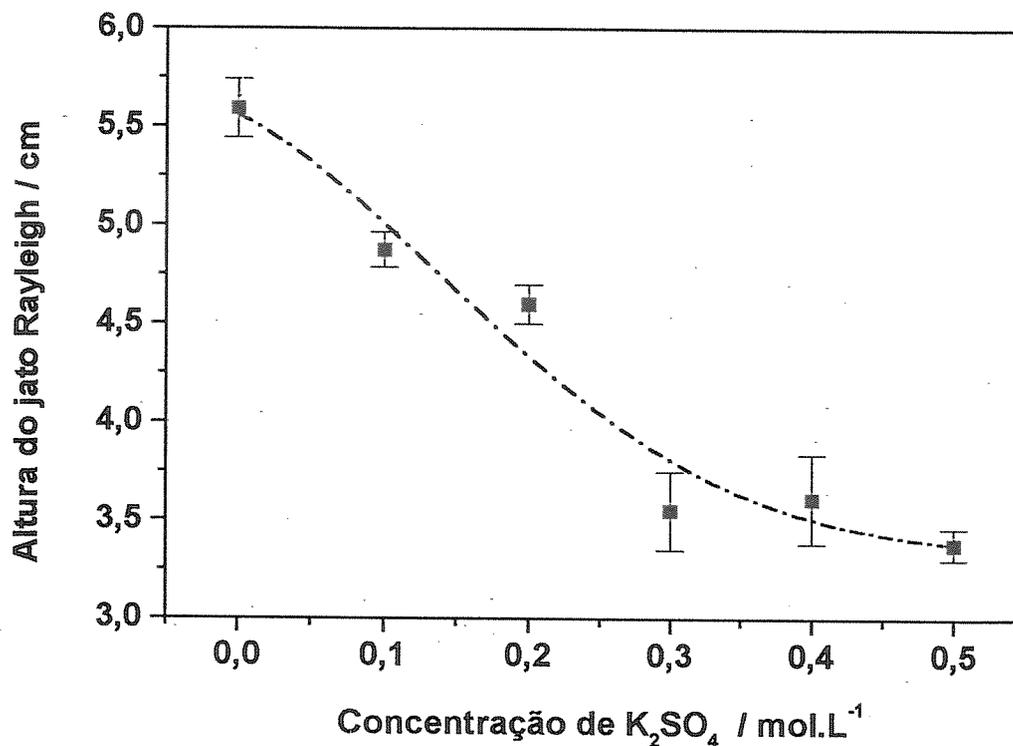


Figura 48 - Estudo do efeito da concentração da solução de  $K_2SO_4$  na altura do jato Rayleigh para a solução de PEO.

Observa-se que o jato Rayleigh diminui de altura com a presença do  $K_2SO_4$  em solução, até que uma altura mínima de aproximadamente 3,5 cm é atingida a partir da concentração de 0,3M e um aumento na concentração de sal não altera a altura significativamente.

O valor da densidade (Figura 49a) aumenta conforme se aumenta a concentração de sal, pois este aumenta efetivamente o peso da solução. A

tensão superficial (Figura 49b) também sofre um aumento com a presença do sal (de aproximadamente  $5 \text{ mN.m}^{-1}$ ), próprio da presença de íons em solução. Conforme se aumenta a concentração de sal em solução, a tensão diminui, devido á diminuição da interação polímero-solvente, o que faz com que o polímero tenha a tendência a permanecer na interface ar/solução, alterando a função de excesso [Ataman, 1987].

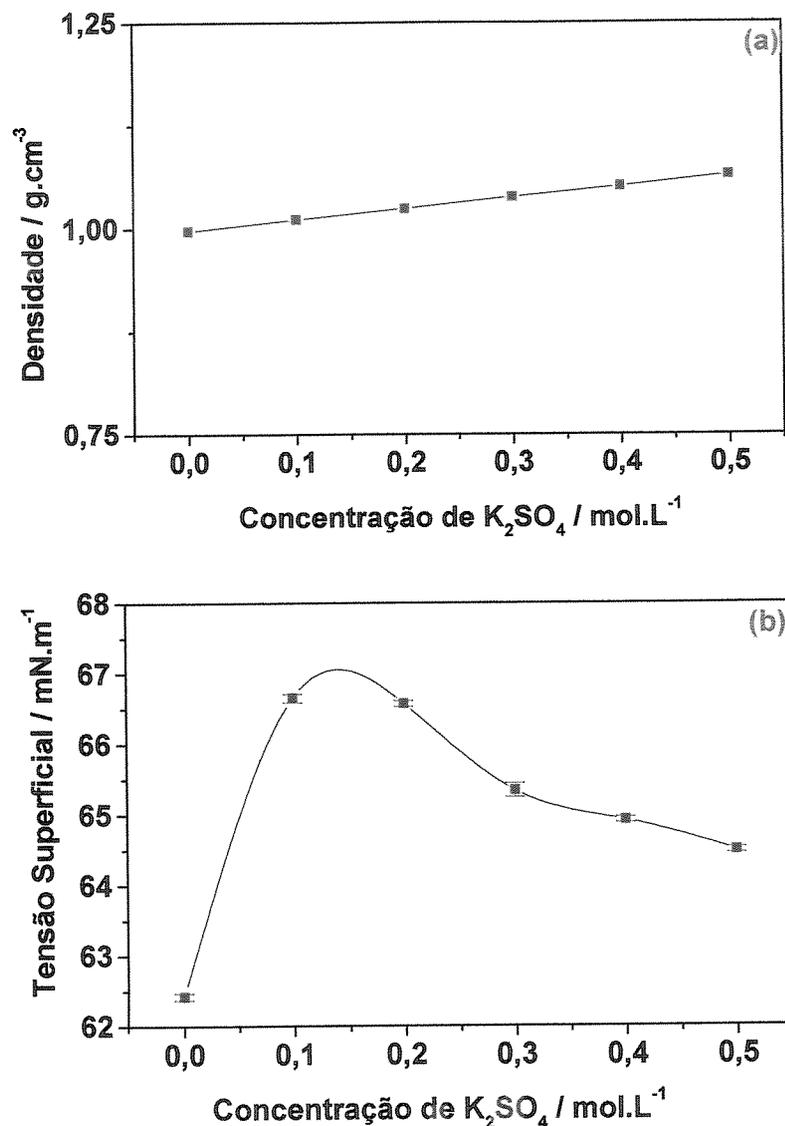
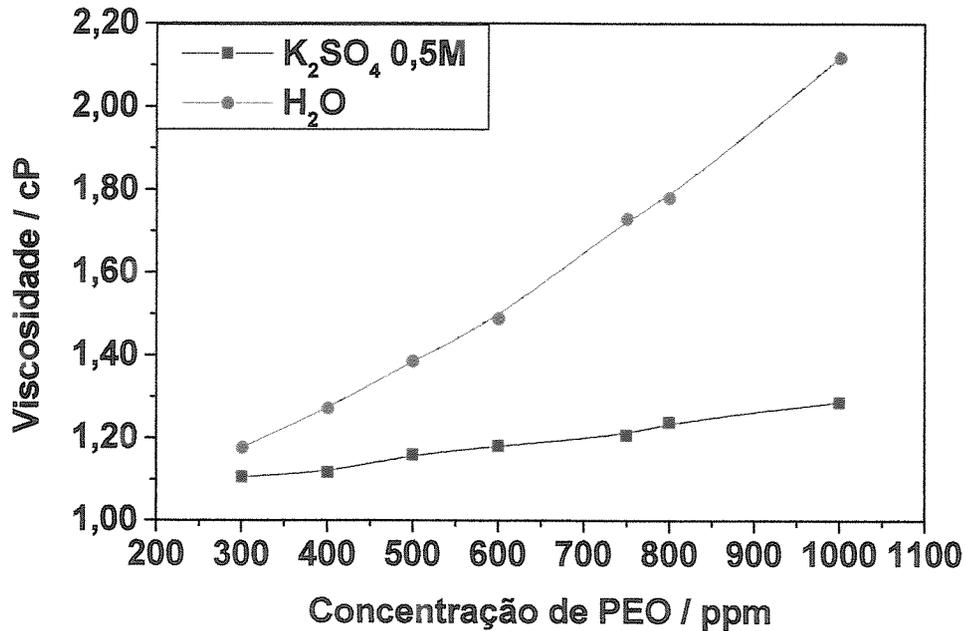


Figura 49 - Efeito da concentração de  $\text{K}_2\text{SO}_4$  na (a) densidade e (b) tensão superficial para a solução de PEO.

Assim, numa primeira análise parece que o efeito da diminuição na altura do jato Rayleigh devido à presença de sal não pode ser atribuído a um efeito de superfície, como abordado por Scott e Stephens [1972], em estudos sobre o padrão de propagação de ondas em superfícies de soluções aquosas contendo monocamadas de PEO. Caso houvesse este efeito, a diminuição da tensão superficial (relacionada com um aumento de polímeros na superfície) ocasionaria um aumento na altura do jato, o que não é observado.

Portanto, a diminuição na altura do jato deve estar relacionada com a compactação do PEO devido à redução na qualidade do solvente pelo aumento da concentração de  $K_2SO_4$  [Bailey e Kosleke, 1976; Ananthapadmanabhan e Goddard; 1987]. A compactação do novelo polimérico produz uma redução na viscosidade elongacional do polímero e a capacidade de reduzir a energia dos vórtices diminui. Com isso, a altura do jato também diminui.

As características do novelo polimérico, em um bom solvente e em um solvente  $\theta$ , podem ser estudadas por viscosimetria. A viscosidade de cisalhamento para uma solução de PEO ( $4 \times 10^6$  g.mol<sup>-1</sup>) em água e  $K_2SO_4$  0,5M foi determinada em uma faixa de concentração entre 400 e 1000 ppm, à temperatura de 25°C. Os resultados estão apresentados na Figura 50. Observa-se que a presença do sal na solução polimérica de PEO causa uma diminuição na viscosidade, o que está diretamente relacionado com a diminuição do volume hidrodinâmico adquirido pela cadeia polimérica.



**Figura 50** - Viscosidade de cisalhamento em função da concentração de PEO em água e em solução de K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5M.

O fator de expansão,  $\alpha$ , indica o quanto o novelo polimérico se expande em água em relação ao solvente  $\theta$  (neste caso, K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5M a 25°C), é determinado a partir da seguinte relação [Flory e Osterheld, 1954; Ramakrishnan e Rodriguez, 1973; Uceta e Zubiaha, 1991; Gedde, 1995; Güner e Kibarer, 2001]:

$$\alpha^3 = \frac{[\eta]}{[\eta]_{\theta}} \quad (45)$$

A viscosidade intrínseca para água e para o solvente  $\theta$  pode ser determinada pelas seguintes relações:

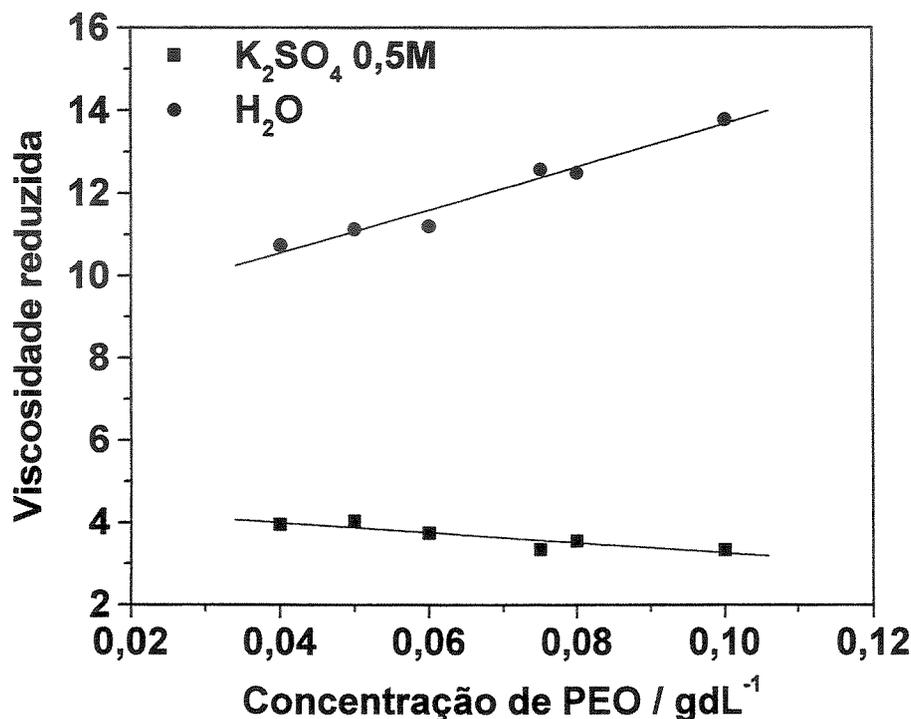
$$\eta_{sp} = \eta - 1 \quad (46)$$

$$\eta_{red} = \frac{\eta_{sp}}{c} \quad (47)$$

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \eta_{red} \quad (48)$$

onde  $c$  é a concentração,  $\eta_{sp}$  é chamado de viscosidade específica e  $\eta_{red}$  é chamado de viscosidade reduzida [Harding, 1997; Lucas *et al.*, 2001].

As curvas da viscosidade reduzida para a solução aquosa de PEO e de  $K_2SO_4$  0,5M em função da concentração de PEO estão apresentadas na Figura 51.



**Figura 51** - Viscosidade reduzida em função da concentração de PEO em água e em solução de  $K_2SO_4$  0,5M.

Assim, determina-se que em água o polímero PEO se expande mais que numa solução de  $K_2SO_4$  0,5M ( $\alpha = 1,24$ ), ou seja, há uma interação polímero-solvente maior em água que em solução aquosa de  $K_2SO_4$  [Gedde, 1995].

Para um solvente  $\theta$ , o valor do raio de giração do polímero,  $R_g$ , pode ser calculado pela relação de Fox-Flory:

$$R_g^3(\theta) = \frac{M[\eta]_\theta}{\Theta} \quad (49)$$

onde  $\Theta = 3,1 \times 10^{24} \text{ mol}^{-1}$  para PEO com massa molar maior que  $10^4 \text{ g.mol}^{-1}$  e  $[\eta]$  em  $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$  [Bluestone *et al.*, 1974; Kok e Rudin, 1981; Qian *et al.*, 2001]. Relacionando as Equações 45 e 49, o valor de  $R_g$  para um bom solvente pode ser determinado. Os valores de  $[\eta]$ ,  $R_g$  e  $\tau$  (calculado pela Equação 23), para PEO em água e em solução de  $\text{K}_2\text{SO}_4$  0,5M estão apresentados na Tabela 10.

**Tabela 10** - Valores de  $[\eta]$ ,  $R_g$  e  $\tau$  para PEO em água e em solução de  $\text{K}_2\text{SO}_4$  0,5M.

Solução	$[\eta] / \text{dL} \cdot \text{g}^{-1}$	$R_g / 10^{-10} \text{ m}$	$\tau / \text{ms}$
Água	8,49	103	2,08
$\text{K}_2\text{SO}_4$ 0,5M.	4,50	83	1,10

O efeito de compactação da cadeia polimérica, resultado de uma menor interação polímero-solvente, é o responsável pelo menor alcance em altura alcançada pelo jato Rayleigh. A interação polímero-solvente no caso da solução de  $\text{K}_2\text{SO}_4$  é fraca, reduzindo a flexibilidade intrínseca da cadeia de PEO. Portanto, a viscosidade elongacional é reduzida, assim como o tempo de relaxação do polímero que passa de 2,08 ms (no caso da água) para 1,10 ms (no caso da solução de  $\text{K}_2\text{SO}_4$  0,5M).

#### 4.4.2. Efeito do $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .

O polímero PEO possui uma estrutura aproximadamente helicoidal em água devido à formação de ligação de hidrogênio com os meros  $-(\text{OCH}_2\text{CH}_2)-$  [Liu e Parsons, 1969]. Esta estrutura é perdida em solventes onde não há

formação de ligação de hidrogênio, a qual envolve mudança no raio de giração do polímero [Kinugasa *et al.*, 1996; Branca *et al.*, 2000].

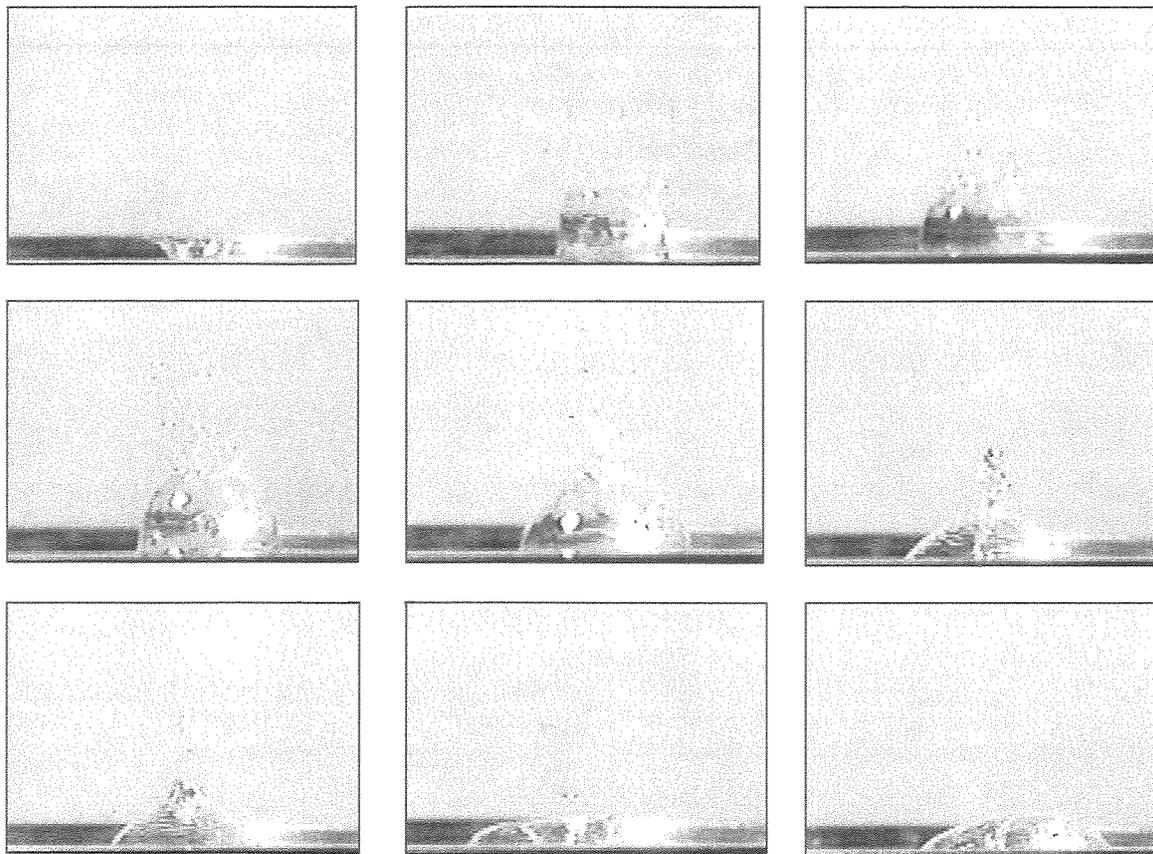
Um estudo utilizando  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  como solvente foi realizado com a finalidade de verificar o comportamento do splash (especialmente o efeito sobre a altura do jato Rayleigh), numa situação onde não ocorre a interação polímero-solvente do tipo ligação de hidrogênio.

A solução de PEO ( $4 \times 10^6 \text{ g.mol}^{-1}$ , 40 ppm) em  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  foi preparada em recipiente fechado (devido à volatilidade do solvente), mas de acordo com o modo apresentado para água. As estruturas do splash neste solvente (Figura 52) se apresentaram significativamente diferentes das desenvolvidas em água, conforme mostrado na Figura 1. A coroa é mais esférica que aquela presente em água e esta se fecha e forma uma bolha de ar. Este processo é governado pelas forças de tensão superficial.

Como o movimento do líquido é abruptamente interrompido, isso gera um leve gradiente de pressão, o qual resulta em dois jatos simétricos: um para dentro e outro para fora da bolha [Prosperetti e Oguz, 1993], o que pode ser observado na Figura 51 (quadro 6). Aqui não há a formação do jato Rayleigh.

Este comportamento está intrinsecamente relacionado com as características físico-químicas, as quais alteram o balanço das forças envolvidas na formação do *splash* [Engel, 1966; Prosperetti e Oguz, 1993]: o  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  apresenta maior densidade ( $1,4 \text{ g.cm}^{-3}$ ) e menor tensão superficial ( $29 \text{ mN.m}^{-1}$ ) e viscosidade ( $0,47 \text{ cP}$ ) em relação à água ( $0,9 \text{ g.cm}^{-3}$ ,  $72 \text{ mN.m}^{-1}$  e  $0,89 \text{ cP}$ ) a  $25^\circ\text{C}$ .

A bolha formada fica em um estado oscilante, podendo estourar a qualquer momento. Tais bolhas são freqüentemente observadas nos pingos das chuvas caindo em superfícies molhadas, onde a energia de impacto é muito maior que a estudada neste trabalho [Worthington e Cole, 1896; Engel, 1966].



**Figura 52** - Seqüência de imagens mostrando o splash para o solvente  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .

Numa tentativa de extinguir o fechamento da coroa e a formação da bolha de ar, a altura de queda foi modificada e observou-se que em menores alturas o jato Rayleigh aparece, demonstrando que neste caso a energia potencial da gota é de fundamental importância no processo. A maior diferença entre as alturas do jato Rayleigh para o solvente (1,0 cm) e solução a polimérica (2,0 cm) foi obtida para uma altura de queda de aproximadamente 100 cm.

Fica claro que a baixa altura alcançada pelo jato para a solução polimérica neste caso (em relação aos 5,5 cm alcançados quando o solvente é água) deve-se principalmente a menor altura de queda da gota utilizada neste estudo. Entretanto, o efeito viscoelástico da solução polimérica fica evidente: no caso citado acima, obtém-se uma *RA* de aproximadamente 50%.

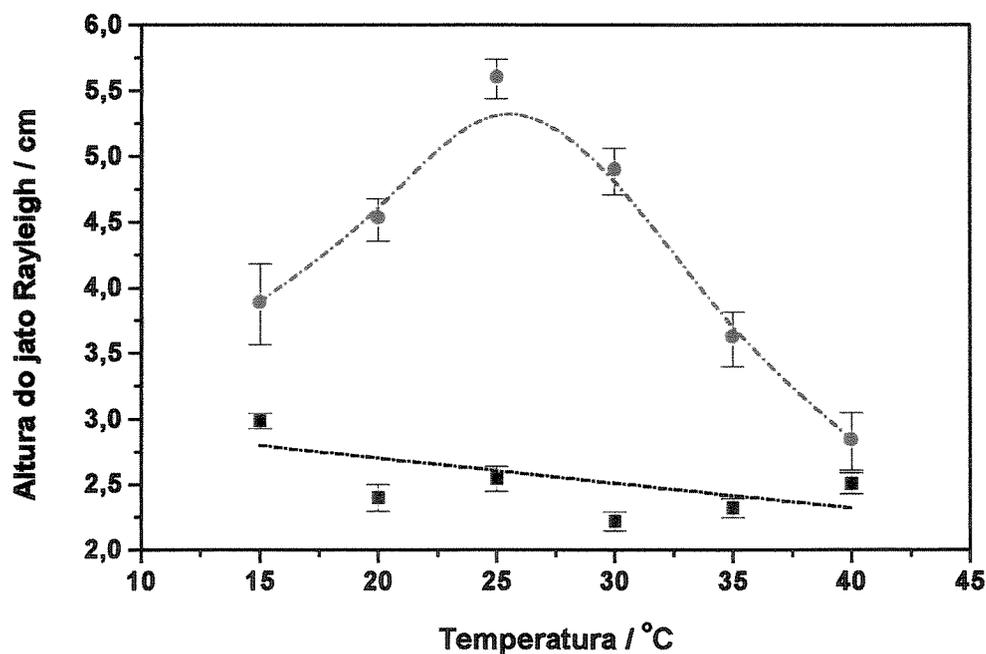
Estudos complementares envolvendo este ou outros solventes orgânicos não foram realizados devido à complexidade experimental (como modificações nos parâmetros experimentais e toxicidade dos solventes), mas ficou claramente demonstrado que o fenômeno do *splash* é modificado pela mudança do solvente.

#### ***4.5. EFEITO DA TEMPERATURA DA SOLUÇÃO DE PEO.***

Outra maneira de interferir na interação polímero-solvente consiste em modificar a temperatura da solução. O sistema PEO-H<sub>2</sub>O possui uma relação temperatura-solubilidade inversa de outros sistemas polímeros-solventes: a água torna-se um solvente pior quando a temperatura aumenta, tendo uma temperatura crítica (temperatura onde se inicia a separação de fases) próxima de 100°C [Bailey e Callard, 1959; Kjellander e Florin, 1981; Ferreira *et al.*, 1999].

A variação de temperatura pode mudar a viscosidade elongacional da solução e, portanto, alterar a capacidade do PEO para atuar como redutor de atrito.

O estudo térmico sobre a *RA* usando o *splash* foi realizado utilizando uma solução aquosa de PEO ( $4 \times 10^6$  g.mol<sup>-1</sup>, 40ppm) em diferentes temperaturas (na faixa de 15-40°C). O resultado está apresentado na Figura 53.



**Figura 53** - Altura do jato Rayleigh em função da temperatura para ■ H<sub>2</sub>O e ● solução de PEO.

A altura máxima do jato Rayleigh para a solução polimérica é obtida na temperatura de 25°C. Nos intervalos de menor e maior temperaturas, a partir de 25°C, a altura do jato é menor. Já a altura do jato para a água varia muito pouco com a temperatura, apresentando um leve decréscimo.

Para melhor compreender este resultado foi realizado estudos da viscosidade de cisalhamento e tensão superficial (Figuras 54a e 54b, respectivamente).

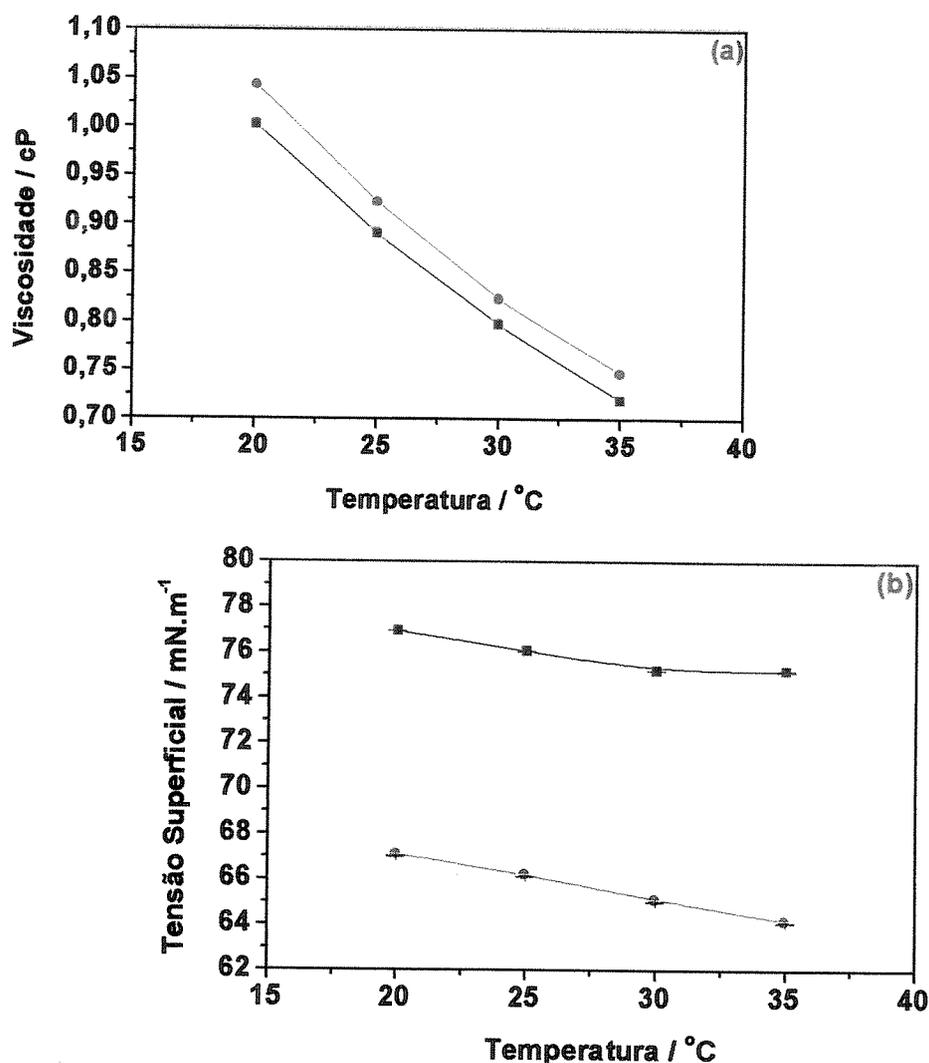


Figura 54 - (a) Viscosidade de cisalhamento e (b) tensão superficial para ■ H<sub>2</sub>O e ● solução de PEO em função da temperatura.

A tensão superficial diminui com o aumento da temperatura tanto para água como para a solução polimérica. Entretanto a diminuição para a solução de PEO é ligeiramente maior que para a água ( $\approx 4 \text{ mN.m}^{-1}$ ), o que está relacionado com o aumento de suas características hidrofóbicas devido à quebra das ligações de hidrogênio entre água e PEO [Kim, 1997; Güner e Kibarer, 2001]. Este aumento da característica hidrofóbica também parece ser, em parte, responsável pela diminuição na viscosidade de cisalhamento,

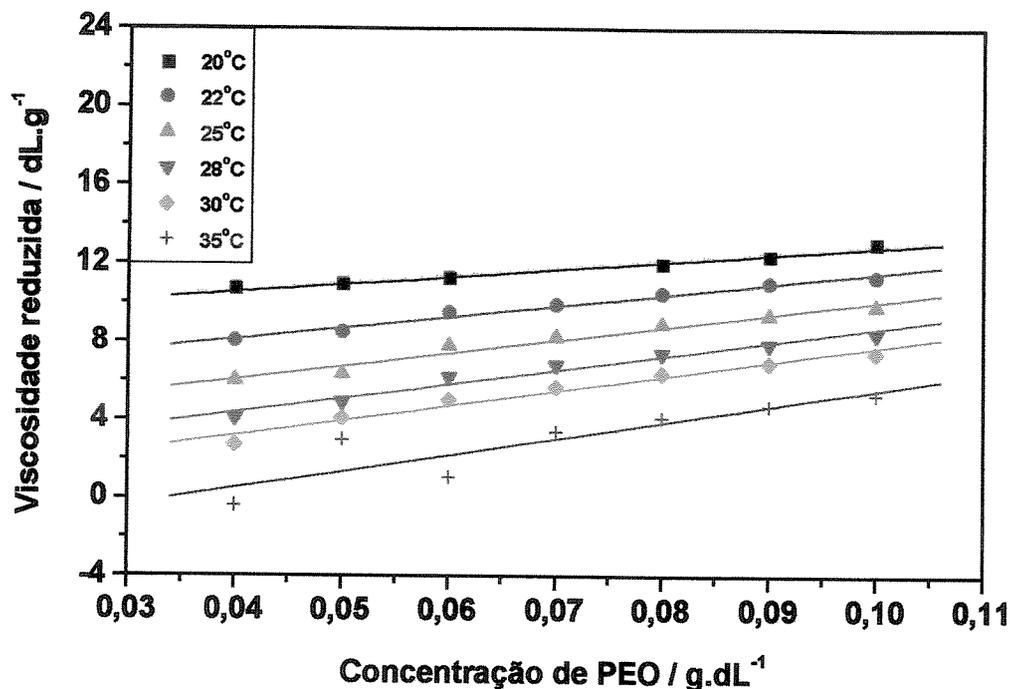
causada pela diminuição do novelo polimérico [Shah e Ecanow, 1974; Bailey e Koleske, 1976; Polik e Burchard, 1983; Briscoe *et al.*, 1996; Venohr *et al.*, 1998; Güner, 1999; Branca *et al.*, 2000], já que na faixa de temperatura estudada, efeitos de degradação térmica (quebra de ligações químicas devido à temperatura) e/ou mecânica não devem ocorrer [Dunlop e Cox, 1977; Odell *et al.*, 1990]. Assim, a diminuição na altura do jato Rayleigh conforme se aumenta a temperatura - ou seja, para temperaturas acima de 25°C - deve ocorrer devido à diminuição do raio de giração do PEO, resultado do aumento da hidrofobicidade da solução, que causa uma diminuição na propriedade elongacional do polímero. Com isto, para alcançar uma mesma ordem de redução de atrito (ou altura do jato Rayleigh) que em 25°C, uma maior taxa de cisalhamento deve ser imposta ao líquido [Shah e Ecanow, 1974].

Já a diminuição na altura do jato Rayleigh para temperaturas inferiores a 25°C deve estar relacionada com o aumento das forças viscosas desenvolvidas no *splash* - já que a viscosidade aumenta, como esperado [Ferreira *et al.*, 1999] - fazendo com que grande parte da energia envolvida nos processos de formação das estruturas seja perdida.

Resumindo, em temperaturas menores que 25°C, a maior viscosidade do solvente dissipa de forma eficaz a energia de impacto da gota. Em temperaturas maiores que 25°C, apesar da redução da viscosidade do solvente, o encolhimento das cadeias de PEO reduzem a viscosidade elongacional. Portanto, a curva na Figura 54 passa por um ponto de máximo.

Para melhor determinar as variações nas dimensões novelo polimérico, o valor de  $[\eta]$  para algumas das temperaturas estudadas foi determinada. O estudo da viscosidade reduzida em função da concentração para soluções de

PEO de maiores concentrações, para algumas das temperaturas estudadas está apresentado na Figura 55.



**Figura 55** - Viscosidade reduzida em função da concentração de PEO para diferentes temperaturas.

Os valores de  $[\eta]$  e  $\tau$  (calculados a partir da Equação 23) estão apresentados na Tabela 11. Os valores de  $[\eta]$  mudam drasticamente quando se modifica a temperatura da solução: aumentando a temperatura a viscosidade intrínseca diminui como resultado da diminuição do tamanho do novelo polimérico. Como consequência desta diminuição do novelo polimérico, a característica elongacional do polímero também é modificada, de forma que um aumento da temperatura diminui o valor de  $\tau$ . Assim, de acordo com os modelos sobre  $RA$ , maiores taxas de deformação seriam requeridas para alongar as cadeias de PEO, uma vez que  $\gamma = 1/\tau$ .

Adicionalmente a este efeito, deve-se ainda considerar que o aumento da temperatura causa aumento de convecção no líquido [Manzello e Yang,

2002]. Este movimento causa um maior grau de mistura dos líquidos provenientes da gota e do alvo, dissipando mais a energia de impacto contida na gota que é utilizada na formação das estruturas de impacto, entre elas, o jato Rayleigh. Com isto, a altura do jato é diminuída. O maior movimento de convecção deve causar a formação de um maior número de vórtices e, nesta situação, uma maior redução de atrito hidrodinâmico poderia ser alcançada se um maior número de macromoléculas estivesse presente em solução, como observado no estudo da redução de atrito hidrodinâmico de Carboximetilcelulose medido em um reômetro de tubo [Shah e Ecanow, 1977].

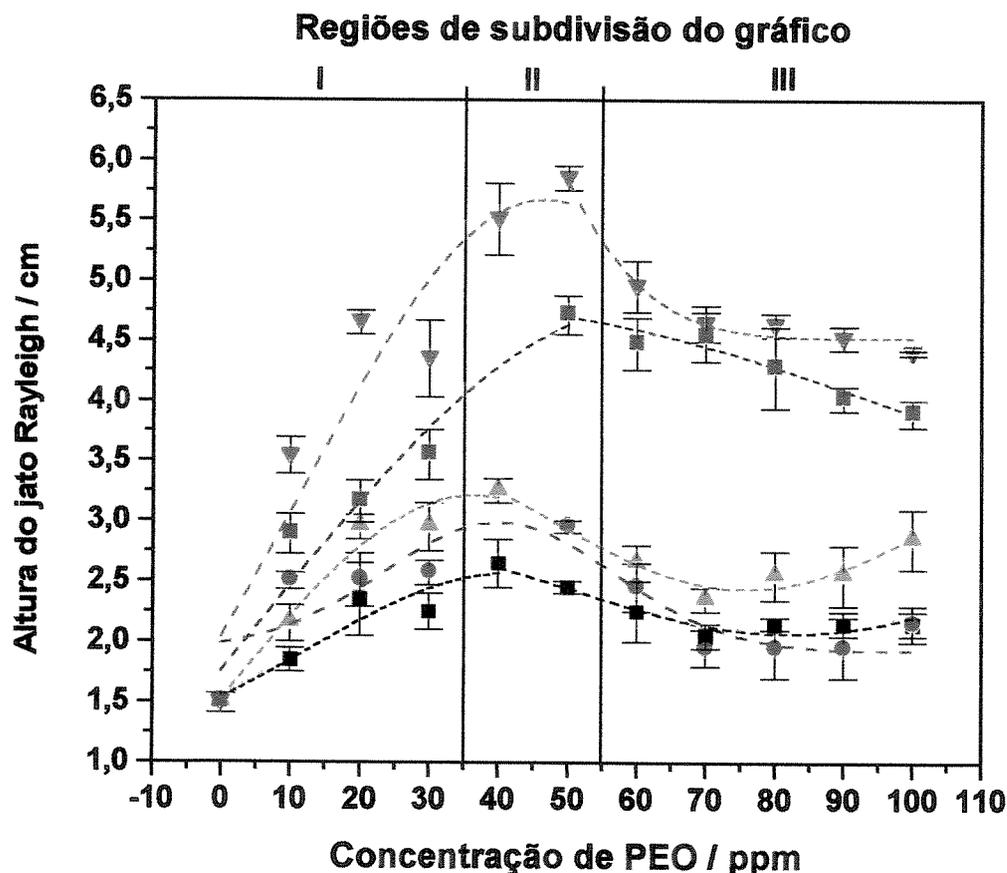
**Tabela 11** - Valores de  $[\eta]$  e  $\tau$  para PEO ( $4 \times 10^6$  g.mol<sup>-1</sup>) em diferentes temperaturas.

Temperatura / °C	$[\eta]$ / dL.g <sup>-1</sup>	$\tau$ / ms
20	9,00	2,24
22	5,73	1,42
25	3,28	0,80
28	1,35	0,34
30	0,06	0,01
35	<0,01	<0,01

#### **4.6. EFEITO DA MASSA MOLAR E DA CONCENTRAÇÃO DE PEO.**

O PEO foi estudado em diferentes concentrações e massas molares para determinar como esses fatores afetam a altura do jato, e conseqüentemente a %RA no *splash*.

A Figura 56 mostra o comportamento do jato Rayleigh em função da concentração de PEO para várias massas molares, a qual foi subdividida em três regiões. A região I compreende a faixa de concentração de 0 a 35 ppm. Nesta região pode-se observar que a altura do jato aumenta significativamente ao aumentar a concentração do polímero, para todas as massas molares estudadas. Na região II (35 a 55 ppm) o jato alcança seu valor máximo e, na região III (55 a 110 ppm) tem seu valor diminuído com o aumento da concentração, para todas as massas molares estudadas.



**Figura 56** - Efeito da concentração e massa molar de PEO na altura do jato Rayleigh no *splash* (■ 1x10<sup>5</sup> g.mol<sup>-1</sup>; ● 6x10<sup>5</sup> g.mol<sup>-1</sup>; ▲ 9x10<sup>5</sup> g.mol<sup>-1</sup>; ■ 2x10<sup>6</sup> g.mol<sup>-1</sup>; ▼ 4x10<sup>6</sup> g.mol<sup>-1</sup>).

A densidade não sofre qualquer modificação devido à concentração ou massa molar do PEO, como esperado quando se trabalha com soluções diluídas (Apêndice 3). Já a tensão superficial sofre uma pequena modificação com a presença do PEO diminuindo aproximadamente 15% em relação ao valor da água (passando de  $73 \text{ mN.m}^{-1}$  para  $62 \text{ mN.m}^{-1}$ ). Esta diminuição ocorre mesmo para mínimas concentrações de PEO (Figura 57).

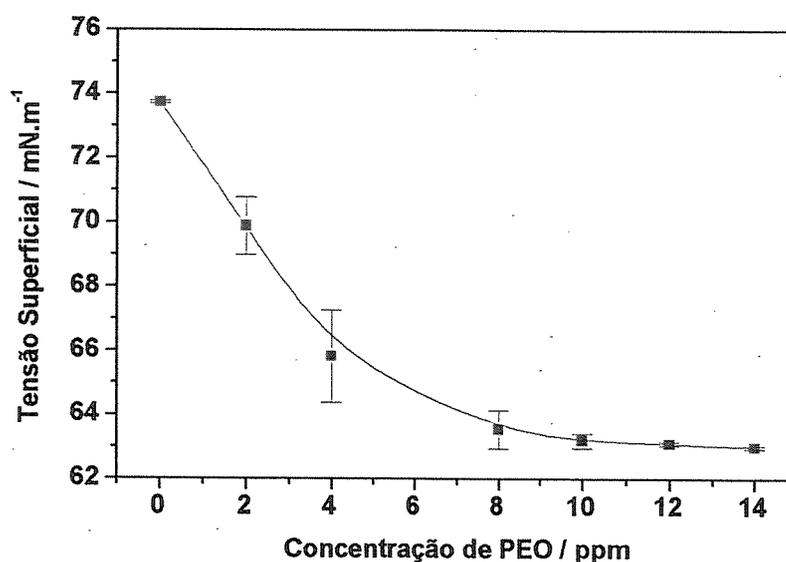


Figura 57 - Variação na tensão superficial de uma solução aquosa de PEO ( $5 \times 10^6 \text{ g.mol}^{-1}$ ) para a faixa de concentração de 0-20 ppm.

O valor de  $62 \text{ mN.m}^{-1}$  se mantém constante independente da concentração e massa molar de PEO (Figura 58b). Essa diminuição na tensão superficial está relacionada com a característica anfifílica do PEO: o componente  $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$  é suficientemente hidrofílico para formar uma camada adsorvida e pode se organizar como uma monocamada na interface ar/água [Cao e Kim, 1994; Kim, 1997].

A viscosidade sofre uma grande variação, apresentando-se crescente com o aumento da concentração de PEO, Figura 58a. Desta forma, a viscosidade de cisalhamento parece ser o maior responsável pelo efeito observado na altura do jato

Rayleigh. Uma solução muito viscosa acarreta uma maior dissipação da energia do impacto em processos viscosos [Mao *et al.*, 1997; Crooks *et al.*, 2001] e com isso a altura do jato diminui [Alkschbirs, 1999].

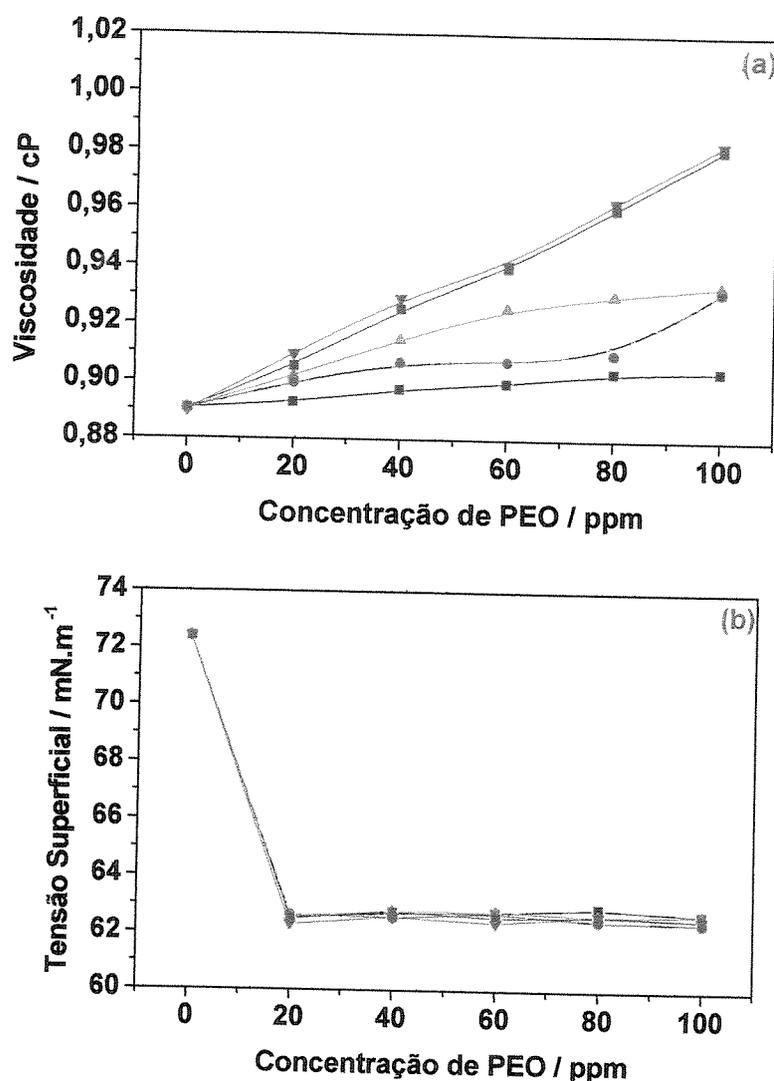
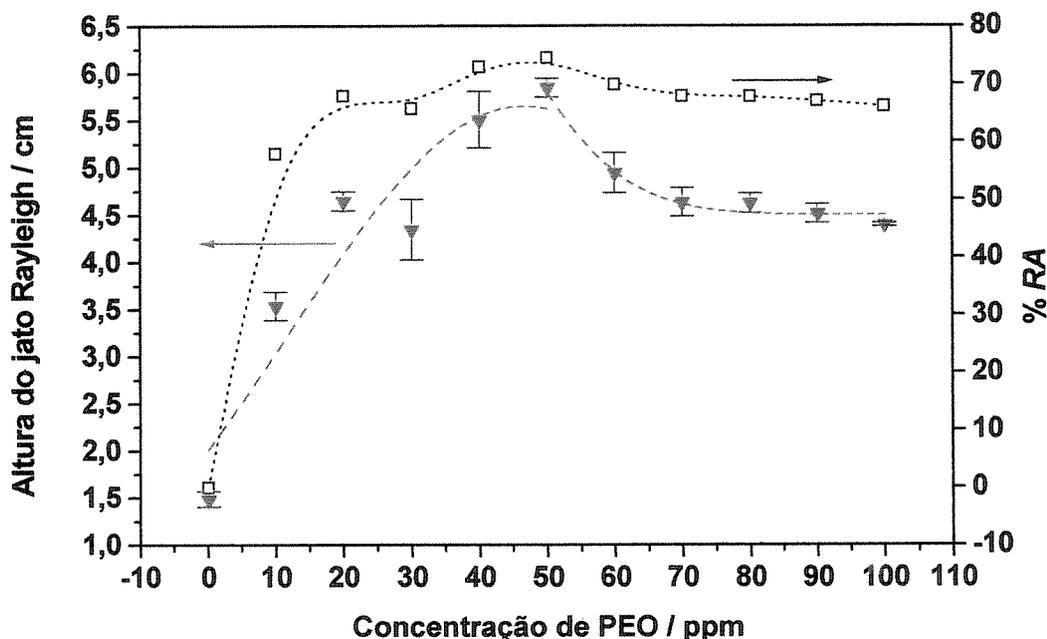


Figura 58 - (a) Viscosidade de cisalhamento e (b) tensão superficial como função da massa molar e da concentração de PEO.

Existe um limite onde a macromolécula (devido a seus efeitos de alongação com o fluxo e valor de raio de giração) consegue atuar como um agente redutor de atrito hidrodinâmico efetivo [Berman, 1978]. Este limite é determinado por uma distância mínima entre as macromoléculas, na qual ela pode se alongar ou expandir

[Berman, 1978; Bello *et al.*, 1996], e pode ser atingido "ajustando" o número de moléculas presentes em solução. No entanto, um leve aumento do número de macromoléculas nas condições estudadas leva necessariamente a um aumento da viscosidade do meio, dificultando assim o movimento do líquido. Isto é observado na região II da Figura 56, quando então qualquer aumento na concentração do polímero tende a diminuir a *RA*. Este comportamento pode ser observado na Figura 59, para a solução de PEO de massa molar  $4 \times 10^6 \text{ g.mol}^{-1}$ , onde a % *RA* foi calculada segundo a Equação 24.



**Figura 59** - Altura do jato Rayleigh e % *RA* como função da concentração de PEO ( $4 \times 10^6 \text{ g.mol}^{-1}$ ).

A maior altura do jato Rayleigh, e conseqüentemente a maior % *RA*, é obtida para o polímero de maior massa molar (Tabela 12), o que já era esperado pelo modelo da Teoria Elástica [Virk, 1975; De Gennes, 1990; Myagchenkov *et al.*, 2002] e pelo resultado obtido por Hoyt [1966] apresentado na Figura 16.

Na Tabela 12 também estão mostrados os valores de  $R_h$ ,  $[\eta]$ ,  $R_g$  e  $\tau$  para os PEO estudados. Os valores de  $R_h$  foram obtidos por meio de medidas do coeficiente de difusão de RMN  $^1\text{H}$  com gradiente de campo pulsado de soluções de concentração de 40 ppm. Os valores de  $[\eta]$  e  $\tau$  foram determinados a partir das Equações 49 e 23, respectivamente.

O valor de  $R_g$  foi determinado a partir da Equação 49, considerando que o valor de  $\alpha$ , obtido anteriormente para o PEO de massa molar  $4 \times 10^6 \text{ g.mol}^{-1}$  como sendo igual a 1,24, tem o mesmo valor para as demais massas molares estudadas.

**Tabela 12** - Valores de  $R_h$ ,  $[\eta]$ ,  $R_g$ ,  $\tau$  e máxima %  $RA$  para diferentes massa molares de PEO.

Massa Molar / $\text{g.mol}^{-1}$	$R_h / 10^{-10} \text{ m}$	$[\eta] / \text{dL.g}^{-1}$	$R_g / 10^{-10} \text{ m}$	$\tau / \text{ms}$	% $RA$
$6 \times 10^5$	112	0,26	17	0,01	50
$9 \times 10^5$	120	0,44	24	0,02	54
$2 \times 10^6$	157	4,40	66	0,54	68
$4 \times 10^6$	120	8,49	103	2,08	75

Observa-se na Tabela 12 que os valores de  $R_h$  obtidos para os polímeros estudados são semelhantes entre si. Estes valores não condizem com os valores obtidos para  $[\eta]$  e, por conseqüência, os valores de  $R_g$ , que aumentam com o aumento da massa molar do PEO. Esta discordância pode ser explicada considerando o método adotado para determinar o valor de  $D_f$ . Na técnica de RMN  $^1\text{H}$  usando ecos de spin, o valor de  $D_f$  está relacionado com uma função de decaimento exponencial da intensidade do sinal (Apêndice 2). O decaimento da intensidade do sinal obtido para as soluções estudadas não é total (Apêndice 4) e, portanto, o ajuste da função de decaimento gerado produz um valor de  $D_f$  maior (da

ordem de  $10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ) que o esperado (da ordem de  $10^{-11} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ) [Hakansson *et al.*, 2000]. Assim, os valores de  $R_h$  devem ser analisados cuidadosamente e somente qualitativamente.

Conforme já esperado e citado, o polímero com maior massa molar apresenta o maior  $R_g$  e o maior valor de  $\tau$ . Por conseqüência, também apresenta o maior valor de  $RA$ . Sabe-se, como já discutido anteriormente, que a taxa elongacional desenvolvida durante o *splash* é suficiente para produzir a transição do processo de estiramento-contração das cadeias poliméricas. O maior tempo de relaxação de PEO de maior massa molecular indica que: 1) maior número de segmentos do polímero permanecem alinhados ao fluxo; 2) uma menor taxa de cisalhamento é necessário para que eles se alinhem ao fluxo [Georgelos e Torkelson, 1988]. Estes dois fatores contribuem para um aumentando na viscosidade elongacional e na redução dos processos de dissipação de energia.

#### **4.7. EFEITO DE COMPLEXAÇÃO DE PEO.**

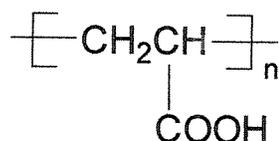
A viscosidade elongacional é muito sensível à estrutura macromolecular: quanto mais flexível a cadeia polimérica, maior será a viscosidade elongacional [Bergeron *et al.*, 2000]. Com o objetivo de estudar a sensibilidade do *splash* devido às alterações na viscosidade elongacional, alguns estudos foram realizados procurando alterar a estrutura macromolecular do PEO, cujos resultados estão apresentados a seguir.

##### **4.7.1. Complexo PEO-Poliácido acrílico.**

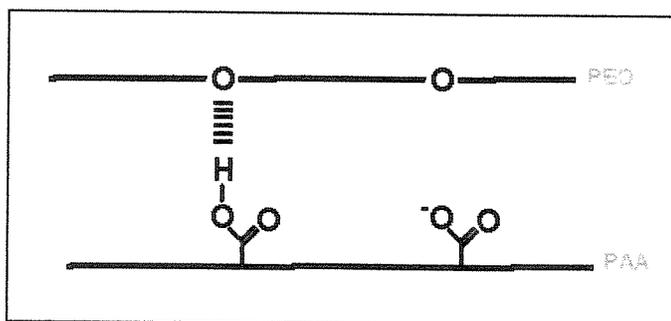
É bem conhecido que complexos intermoleculares podem ser formados misturando-se soluções de dois polímeros complementares. Estes complexos são estabilizados por interação eletrostática (poliânion-policátion) ou ligação de

hidrogênio (poliácido-polibase) entre os polímeros envolvidos ou por interação hidrofóbica entre os polímeros num meio aquoso [Iliopoulos *et al.*, 1988a; Iliopoulos *et al.*, 1988b; Baranovsky *et al.*, 1992; Krupers *et al.*, 1996; Nurkeeva *et al.*, 2001].

O polímero poliácido acrílico, PAA, possui a seguinte estrutura de repetição [Davidson, 1980].:



O  $\text{pK}_a$  do grupo carboxílico,  $-\text{COOH}$ , é de aproximadamente 4,8 e, deste modo, o polímero forma um poliânion quando dissolvido em água [Davidson, 1980]. A mistura de soluções de PAA e PEO, em certas condições, resulta na formação de um complexo cuja estabilidade deve-se à ligação de hidrogênio entre os grupos ácido ( $-\text{COOH}$  do PAA que não se ionizam) e básico (oxigênios de caráter éter do PEO), Figura 60 [Davidson 1980; Berdnar *et al.*, 1985; Pradit *et al.*, 1991; Miyoshi *et al.*, 1997].



**Figura 60** - Esquema representado a complexação por ligação de hidrogênio entre PAA e PEO [Pradit *et al.*, 1991].

Alguns fatores afetando esta complexação (como concentração e massa molecular de PAA, assim como pH) foram estudados e os resultados estão apresentados a seguir.

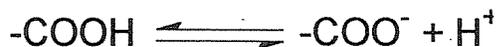
### 84.7.1.a) Efeito da concentração de PAA.

No estudo do efeito da concentração de PAA na RA do complexo PEO-PAA foi utilizado um PAA de massa molar pequena ( $2000 \text{ g.mol}^{-1}$ ). Este poliácido foi escolhido de forma a não alterar significativamente a viscosidade de cisalhamento da solução de PEO ( $4 \times 10^6 \text{ g.mol}^{-1}$ , 40 ppm), mas que, no entanto, poderia reduzir a flexibilidade da cadeia do PEO pela ligação em diferentes pontos do novelo deste.

Uma possível equação simplificada para o equilíbrio de reação de complexação que ocorre entre PEO e PAA pode ser dada por:



Desta forma, a concentração de  $-\text{COOH}$  livre diminui. A reação de ionização:



sofre um deslocamento para a esquerda (conforme equação), para compensar a diminuição de grupos  $-\text{COOH}$  livre, e a concentração de  $\text{H}^+$  também diminui. Conseqüentemente, o pH da solução aumenta.

Para estimar o grau de complexação em termos da fração de grupos carboxílicos ácidos associados com os oxigênios éter, os valores de pH podem ser convertidos a grau de complexação,  $\varphi$ , considerando o equilíbrio envolvido na ligação de hidrogênio intermacromolecular e a dissociação intramolecular do poliácido:

$$\varphi = 1 - \left( \frac{10^{-pH}}{10^{-pH_0}} \right)^2 \quad (50)$$

onde  $pH$  é o valor medido para o complexo PEO-PAA e  $pH_0$  é o valor medido para a solução pura de PAA [Osada, 1979; Iliopoulos e Audebert, 1985; Iliopoulos *et al.*, 1987; Iliopoulos e Audebert, 1988; Iliopoulos *et al.*, 1988b; Hemker *et al.*, 1990; Iliopoulos *et al.*, 1991; Krupers *et al.*, 1996].

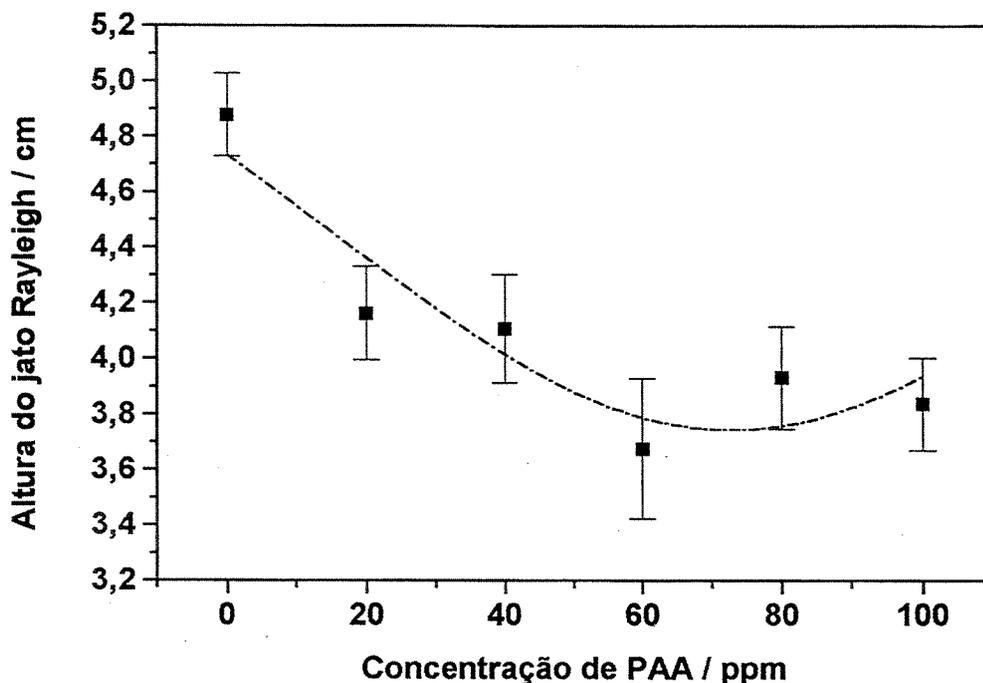
Os valores de  $\varphi$  calculados, bem como os de  $pH$  medidos para o complexo PEO-PAA estão apresentados na Tabela 13.

**Tabela 13** - Valores de  $pH$  e de  $\varphi$  para as soluções de PEO-PAA estudadas. A concentração de PEO ( $4 \times 10^6$  g.mol<sup>-1</sup>) foi fixada em 40 ppm.

Concentração de PAA / ppm	$pH$	$pH_0$	$\varphi$
20	4,6	4,6	0
40	4,2	4,3	0,04
60	4,2	4,3	0,04
80	4,0	4,0	0
100	3,9	4,0	0,05

Pode-se observar nos valores de  $\varphi$  que a complexação que ocorre entre PEO e PAA é muito baixa e está dentro da incerteza experimental da medida do  $pH$ . Assim, não é de se esperar grandes diferenças na altura do jato Rayleigh. Entretanto isto não é o observado, como mostrado na Figura 61.

Observa-se que altura do jato Rayleigh diminui ao se aumentar a concentração de PAA. Esta diminuição na altura para concentrações até 40 ppm é aproximadamente 20% daquela apresentada para a solução de PEO pura (concentração de PAA = 0 ppm). A partir deste ponto a altura do jato permanece praticamente constante para maiores concentrações de PAA ( $\approx 4,1$  cm). Este resultado demonstra que a propriedade elongacional do polímero é afetada mesmo para desprezíveis valores de  $\varphi$ , ou que outro tipo de interação, além de ligação de hidrogênio, esteja ocorrendo entre PEO e PAA.



**Figura 61** - Efeito da concentração de PAA na altura do jato Rayleigh no complexo PEO-PAA. A concentração de PEO foi fixada em 40 ppm.

Como nas soluções estudadas têm-se aproximadamente 50% de grupos carboxílicos dissociados, é provável que a interação que está ocorrendo seja do tipo íon-dipólo [Bailey e Koleske, 1976].

Para melhor compreender este resultado foram realizados estudos de densidade, viscosidade e tensão superficial para as soluções de complexo PEO-PAA. A densidade é praticamente constante para a faixa de concentração de PAA estudada (Apêndice 3).

A tensão superficial da solução aquosa contendo PEO-PAA (Figura 62b) se mantém constante ( $\approx 62,5 \text{ mN.m}^{-1}$ ) até aproximadamente 40 ppm de PAA e, para concentrações maiores sofre uma diminuição de  $2,5 \text{ mN.m}^{-1}$ . Esta redução no valor da tensão superficial não é esperada, pois a introdução de um espécie iônica (PAA) deveria, a princípio, aumentar a tensão superficial.

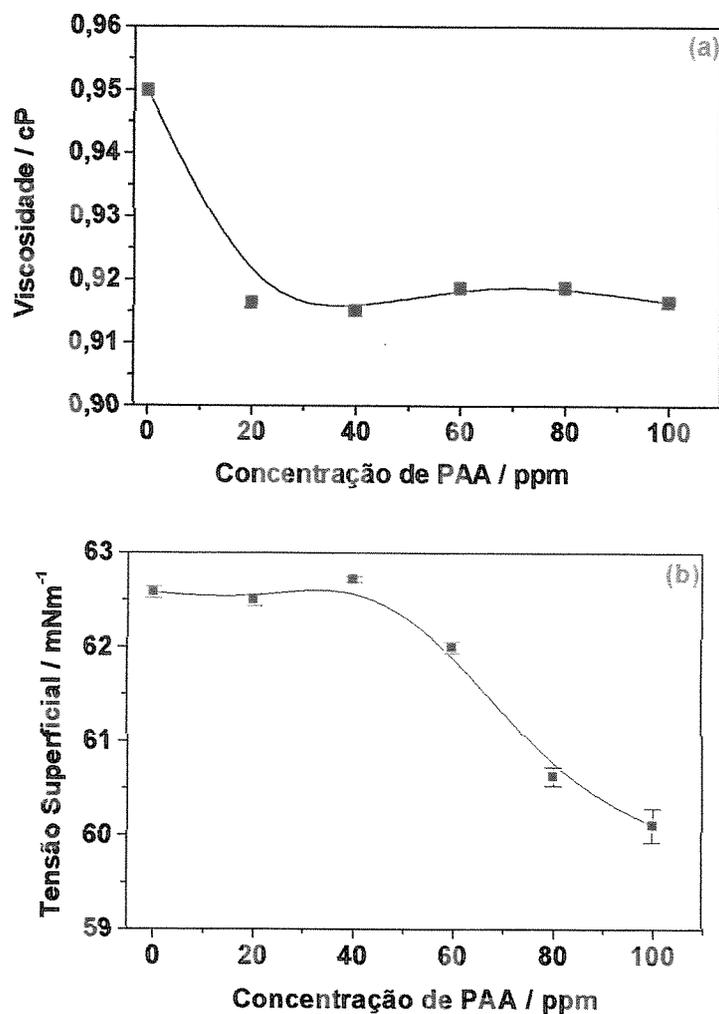


Figura 62 - (a) Viscosidade de cisalhamento e (b) tensão superficial como função da concentração de PAA no complexo PEO-PAA.

A viscosidade de cisalhamento da solução contendo PEO-PAA (Figura 62a) diminui com o aumento da concentração de PAA, passando de 0,95 cP para aproximadamente 0,92 cP quando a concentração de PAA atinge 20 ppm e, praticamente se mantém constante para maiores concentrações.

Este último resultado está relacionado com a diminuição do novolo polimérico de PEO que ocorre devido a complexação, onde o volume hidrodinâmico total das cadeias complexadas é menor que o volume hidrodinâmico

das cadeias livres [Ikawa *et al.*, 1975; Baranovsky *et al.*, 1981; Iliopoulos e Audebert, 1985; Iliopoulos *et al.*, 1987; Iliopoulos *et al.*, 1988a, Iliopoulos *et al.*, 1988b; Iliopoulos e Audebert, 1991; Petrova *et al.*, 1991].

A complexação é entropicamente favorável: quanto maior a cadeia de PEO, maior é a quantidade de água “liberada” quando PEO associa com a cadeia do PAA. O aumento do caráter hidrofóbico das cadeias associadas torna o processo ainda mais favorável entropicamente, resultando em uma contração das cadeias e um maior grau de complexação [Ikawa *et al.*, 1975; Osada, 1979; Heyward e Ghiggino, 1989; Lu e Weis, 1995; Nurkeeva *et al.*, 2000].

A diminuição no tamanho do novelo polimérico também pode ser observada pelos valores de  $R_h$ , calculados à partir de medidas de  $D_f$  obtidas do estudo de RMN  $^1\text{H}$  com gradiente de campo pulsado (Tabela 14).

**Tabela 14** – Valores de  $D_f$  e  $R_h$  para o estudo do complexo PEO-PAA.

Sistema	$D_f / 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	$R_h / 10^{-10} \text{ m}$
PEO ( $4 \times 10^6 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 40 ppm)	$0,21 \pm 0,01^*$	120
PEO ( $4 \times 10^6 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 40 ppm) + PAA ( $2000 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 100 ppm)	$0,79 \pm 0,03^{\varnothing}$	31
PAA ( $2000 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 100 ppm)	$3,59 \pm 0,01^{\varnothing}$	7

deslocamento químico:  $*$  3,5 ppm (-OCH<sub>2</sub>);  $\varnothing$  1,8 ppm (-CH<sub>2</sub>)

O valor de  $D_f$  para a solução de PEO, obtido utilizando o sinal dos grupos -OCH<sub>2</sub> na região de 3,5 ppm [Silverstein *et al.*, 1991], é muito pequeno devido ao grande volume hidrodinâmico do polímero. O valor de  $D_f$  para a solução de PAA foi obtido utilizando o sinal dos grupos -CH<sub>2</sub> na região de 1,8 ppm [Silverstein *et al.*, 1991; Pascual *et al.*, 1999]. Em comparação com o valor de  $D_f$  para o PEO, o valor de  $D_f$  para o PAA é em torno de 17 vezes menor que o de PEO, devido à diferença de tamanho das macromoléculas.

Quando PAA está na presença de PEO, o valor de  $D_f$  (calculado para o sinal em 1,8 ppm) diminui em relação ao sinal da solução de PAA pura. Ao se ligar às cadeias de PEO, as moléculas de PAA passam a difundir mais lentamente.

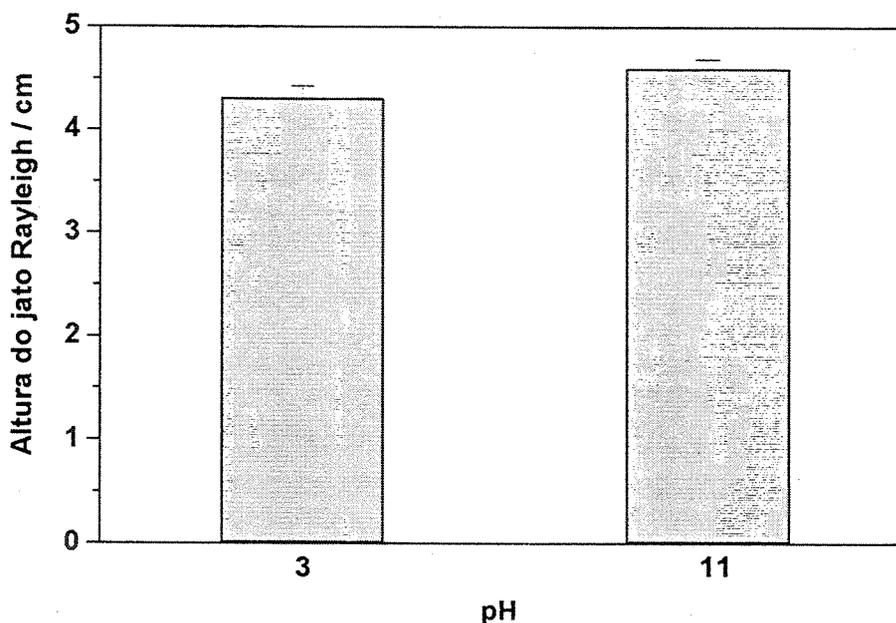
Esperava-se que valor do  $D_f$  para o complexo PEO-PAA atingisse valores próximos ao apresentado pela solução de PEO pura, o que não ocorre. Podemos interpretar o valor intermediário ( $0,79 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ) como sendo uma média entre o PAA ligado ao PEO e livre em solução.

Com estes estudos pode-se concluir que a diminuição na altura do jato Rayleigh que ocorre quando adicionamos PAA a uma solução de PEO se deve a formação do policomplexo PEO-PAA. A formação deste complexo causa uma diminuição na propriedade elongacional do PEO, relacionada com diminuição do valor de  $R_h$  do complexo.

#### **4.7.1.b) Efeito do pH.**

Como o complexo PEO-PAA é formado por ligações (ligações de hidrogênio ou ión-dipólo) envolvendo os grupos -COOH do PAA (ionizados ou não) e os oxigênios éter do PEO, o grau de ionização do PAA pode ser variado, produzindo diferentes graus de complexação. Assim, o efeito do pH sobre a elasticidade do jato Rayleigh contendo PEO-PAA foi estudada. Neste estudo, as concentrações utilizadas de PEO ( $4 \times 10^6 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) e PAA ( $2000 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) foram 40 ppm e 60 ppm, respectivamente, e o pH foi ajustado em 3 (abaixo do pKa) e 11 (e acima do pKa) aproximadamente com a adição cuidadosa de gotas de solução de HCl e NaOH, respectivamente. O resultado está apresentado na Figura 63.

A altura do jato Rayleigh em meio básico (4,6 cm) é um pouco maior que em meio ácido (4,3 cm). Para melhor compreender este resultado, o estudo da densidade, viscosidade de cisalhamento e da tensão superficial foram realizados.



**Figura 63** - Altura do jato Rayleigh para o complexo PEO-PAA em função do pH do meio. As soluções aquosas de PEO e PAA foram fixadas em 40 e 60 ppm, respectivamente.

A densidade para os dois valores de pH é praticamente o mesmo (Apêndice 3). O valor da tensão superficial (Figura 64b) aumenta quando se adiciona ácido ou base, o que se deve a um aumento da força iônica do meio. Entretanto, este efeito não parece ser o principal neste caso, pois a altura do jato para os dois valores de pH estudados permanece praticamente inalterada, enquanto que a tensão superficial sofre uma alteração de  $2,5 \text{ mN.m}^{-1}$ .

A propriedade mais relevante que parece estar influenciando a elasticidade do jato é a viscosidade de cisalhamento (Figura 64a). Para a mistura em pH ácido a viscosidade é menor que em pH básico. Como o valor de  $pK_a$  do PAA é 4,8 pode-se afirmar que: 1) em pH 3 todos os grupos  $-\text{COOH}$  do polímero estão protonados e, 2) em pH 11 todos os grupos  $-\text{COOH}$  do polímero estão ionizados, formando grupos  $-\text{COO}^-$  [Davidson, 1980; Okubo, 1989].

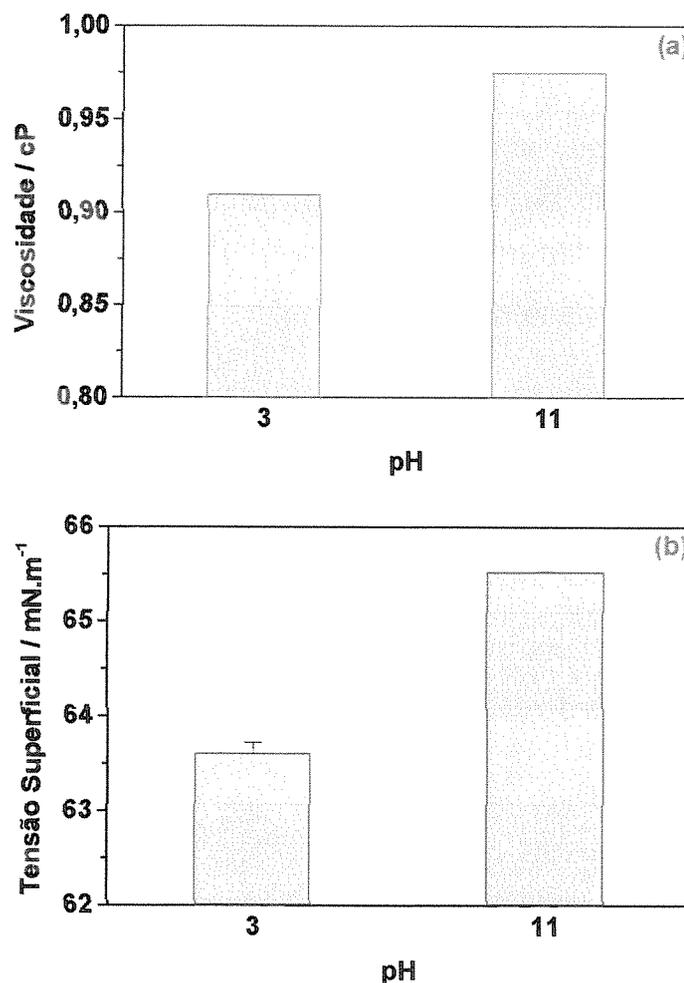


Figura 64 - (a) Viscosidade de cisalhamento e (b) tensão superficial como função do pH para o complexo PEO-PAA.

Assim, no pH ácido deve estar ocorrendo uma forte interação entre as cadeias de PEO e de PAA (observada pela diminuição no valor da viscosidade de cisalhamento), o que conseqüentemente causa uma diminuição na propriedade viscoelástica do PEO e na altura do o jato Rayleigh.

Em pH 11, como todos os grupos  $\text{-COOH}$  do PAA estão ionizados, as cadeias do PAA estão expandidas, devido à repulsão eletrostática dos grupos  $\text{-COO}^-$  [Okubo, 1989; Kim *et al.*, 1993; Gason *et al.*, 2001]. Isto resulta num maior valor da viscosidade cisalhamento e, possivelmente, numa complexação mais

facilmente desfeita quando ocorre o escoamento. Desta forma, o PEO se comporta como se estivesse sozinho em solução, havendo pouca alteração na sua propriedade elongacional. Por isso, a altura do jato é quase a mesma da solução pura de PEO, somente um pouco menor devido a maior viscosidade de cisalhamento apresentada para a solução PEO-PAA em meio básico.

Uma análise mais específica sobre o efeito do pH no complexo PEO-PAA é difícil de ser realizada, uma vez que o efeito viscoso também influencia a altura do jato Rayleigh, tornando-o menor.

#### 4.7.1.c) Efeito da massa molar de PAA.

O efeito da massa molar de PAA na RA do complexo PEO-PAA foi estudado fixando a concentração de PAA em 60 ppm e a de PEO ( $4 \times 10^6$  g.mol<sup>-1</sup>) em 40ppm. O resultado da altura do jato Rayleigh para as soluções estudadas está apresentado na Figura 65.

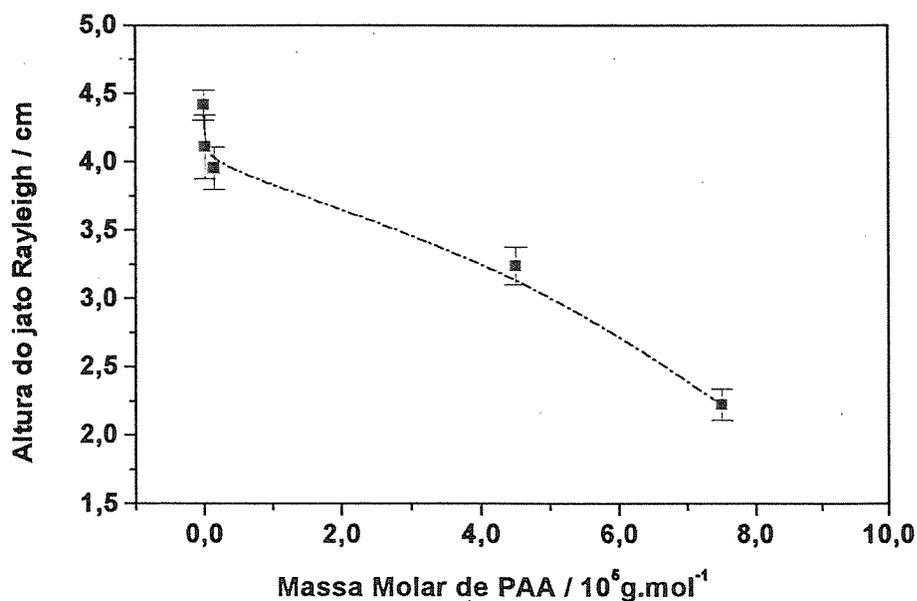


Figura 65 – Efeito da massa molar de PAA sobre a altura do jato Rayleigh no complexo PEO-PAA. As concentrações de PEO ( $4 \times 10^6$  g.mol<sup>-1</sup>) e PAA foram fixadas em 40 e 60 ppm, respectivamente.

A altura do jato Rayleigh diminui significativamente com o aumento da massa molar de PAA no complexo PEO-PAA. Para melhor compreender este resultado foi realizado estudo de densidade, viscosidade e tensão superficial para as soluções. A densidade é praticamente constante para a faixa de massa molar estudada (Apêndice 3).

A tensão superficial (Figura 66b) permanece praticamente constante para todas as soluções de complexo estudadas. Comparado com os valores de tensão superficial para a solução de PAA pura, observa-se que a presença do PEO diminui em aproximadamente  $10 \text{ mN.m}^{-1}$  o valor da tensão superficial, devido à adsorção dos segmentos de PEO na interface solução-ar.

A viscosidade de cisalhamento (Figura 66a) aumenta com o aumento da massa molar de PAA, mostrando que o novelo polimérico está aumentando. Este comportamento também pode ser observado nos valores de  $R_h$  e  $D_f$ , obtidos do estudo de RMN  $^1\text{H}$  com gradiente de campo pulsado para as soluções de PAA puras, apresentados na Tabela 15. Os resultados foram obtidos utilizando o sinal dos grupos  $-\text{CH}_2$  na região de 1,8 ppm [Silverstein *et al.*, 1991].

Desta forma o aumento da viscosidade está diretamente relacionado ao aumento da massa molar do PAA, que nesta faixa de concentração deve seguir a equação de Mark-Houwink. A acentuada diminuição do jato Rayleigh para as soluções de PAA de maiores massas moleculares se deve, neste caso, a dissipação da energia de impacto nos processos viscosos [Sabadini e Alkschbirs, 2002]. Este efeito viscoso não permite atribuir a redução na altura do jato Rayleigh como consequência da formação do complexo PEO-PAA e alteração do comportamento elongacional do PEO.

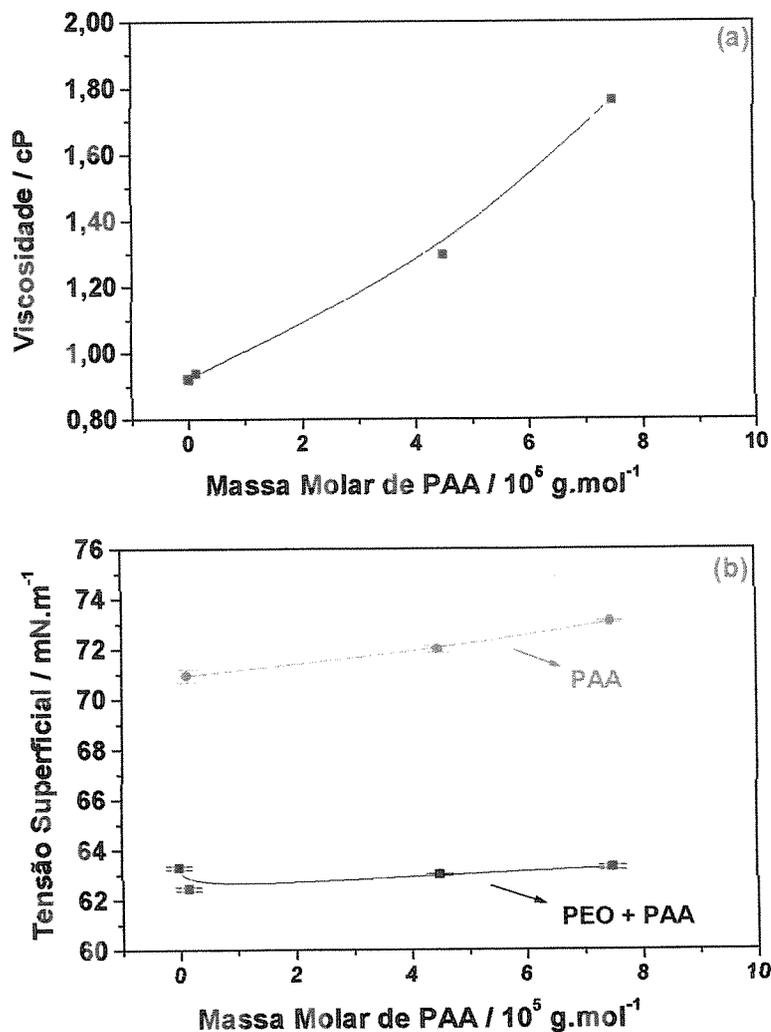


Figura 66 - (a) Viscosidade de cisalhamento e (b) tensão superficial como função da massa molar de PAA no complexo PEO-PAA. As concentrações de PEO ( $4 \times 10^6 \text{ g.mol}^{-1}$ ) e PAA foram fixadas em 40 e 60 ppm, respectivamente.

Tabela 15 – Valores de  $D_f$  e  $R_h$  para PAA de variadas massas molares.

Massa Molar de PAA / $10^5 \text{ g.mol}^{-1}$	$D_f / 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	$R_h / 10^{-10} \text{ m}$
0,02 (100 ppm)	$3,59 \pm 0,01$	7
4,5 (200 ppm)	$0,56 \pm 0,07$	44
7,5 (200 ppm)	$0,21 \pm 0,02$	120

deslocamento químico: 1,8 ppm ( $-\text{CH}_2$ )

#### 4.7.2. Complexo PEO-Vermelho do Congo.

O corante sintético Vermelho do Congo, VC, possui uma estrutura aniônica diazo (Figura 67) e é principalmente utilizado na análise histoquímica de tecido humano para o diagnóstico da proteína amilóide, característico de uma grande variedade de doenças incluindo o mal de Alzheimer [Carrol e Cheung, 1962; Wood, 1980; Green, 1991; Elharddaoui *et al.*, 1993; Pigorsch *et al.*, 1994; Roterman *et al.*, 2001].

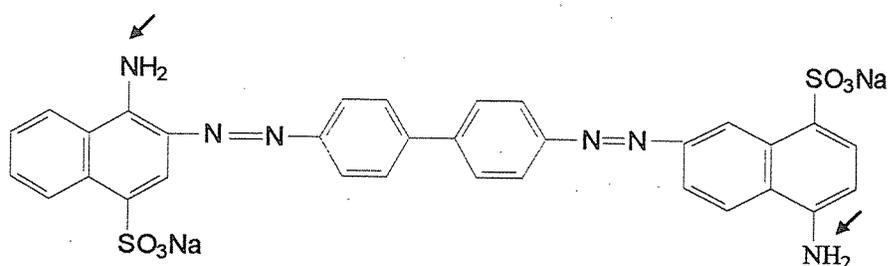
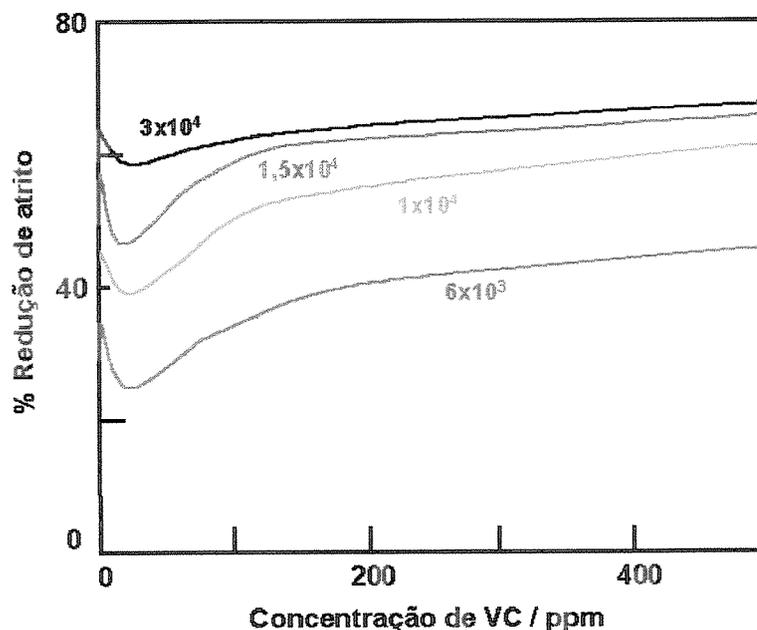


Figura 67 - Estrutura da molécula de VC e possíveis sítios de ligação de hidrogênio (indicados pelas setas) [Inge *et al.*, 1979].

O complexo com o PEO é formado por ligações de hidrogênio ocorrendo entre os grupos -NH<sub>2</sub> do corante e os oxigênios éter da cadeia polimérica [Inge *et al.*, 1979; Berman *et al.*, 1980]. Um dos aspectos mais interessantes deste corante é que a interação pode ocorrer em dois pontos distintos do mesmo novelo polimérico (para soluções diluídas). Isto resulta em “alças” que reduzem a amplitude dos estiramentos da cadeia de PEO.

Alguns estudos realizados em reômetros sob escoamento turbulento demonstraram que a presença de VC em soluções de PEO causa uma modificação no fator de fricção e, portanto, na porcentagem da redução de atrito (Figura 68) [Inge *et al.*, 1979; Berman *et al.*, 1980; Lee e Berman, 1996].



**Figura 68** - Porcentagem de redução de atrito em função da concentração de VC para solução de PEO (massa molar  $4 \times 10^6$  g.mol<sup>-1</sup>, concentração 5 ppm) para diferentes valores de número de Reynolds [Berman *et al.*, 1980].

Quando VC é adicionado à solução de PEO, independente do valor de Re, uma diminuição na porcentagem de redução de atrito é observada, cujo mínimo ocorre em aproximadamente 20 ppm. Esta diminuição deve estar associada com alteração na cadeia polimérica causada pela complexação, tornando-a mais rígida [Berman *et al.*, 1980].

Após este ponto mínimo, um aumento na concentração de VC torna a aumentar a redução de atrito. Uma possível explicação para isto é o fato do aumento do tamanho do complexo possuir um efeito mais pronunciado que o efeito de rigidez citado anteriormente [Berman *et al.*, 1980].

Considerando este trabalho, foram desenvolvidos estudos para avaliar se os efeitos de complexação das cadeias de PEO pelo VC poderiam ser observados nas estruturas do *splash*. Foram estudados alguns efeitos (concentração de VC, massa

molar de PEO e outro corante que apresenta certa similaridade estrutural com o VC), cujos resultados estão apresentados à seguir.

#### 4.7.2.a) Efeito da concentração de VC.

Mantendo-se a concentração de PEO (massa molar  $4 \times 10^6 \text{ g.mol}^{-1}$ ) constante em 40 ppm - que é a condição onde se alcança a máxima altura do jato Rayleigh - e variando-se a concentração de VC (0-100 ppm), obteve-se o resultado apresentado na Figura 69.

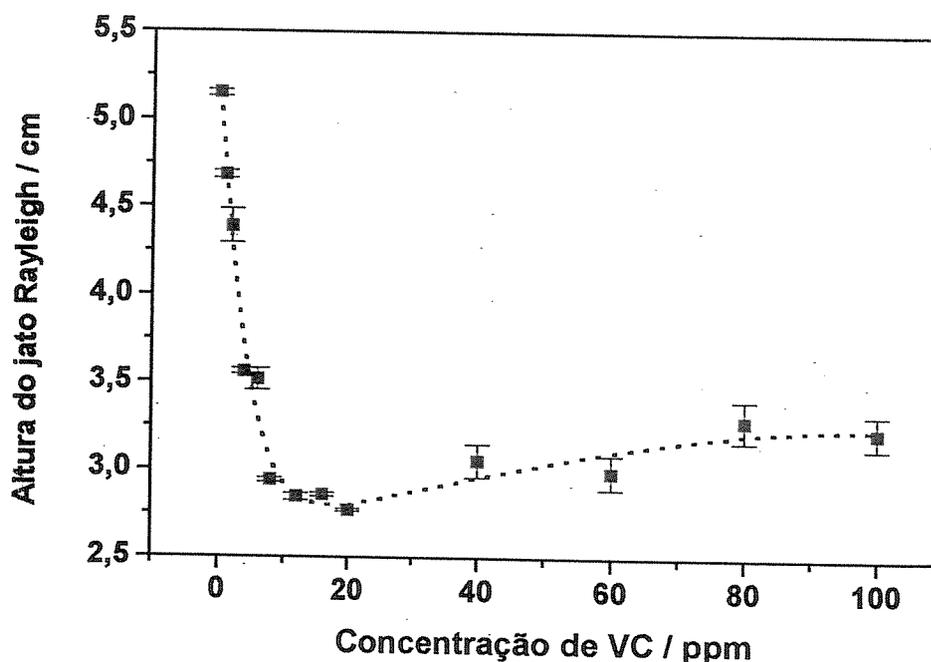


Figura 69 - Efeito da concentração de VC na altura do jato Rayleigh no complexo PEO-VC.

Como pode ser observado na Figura 69, o aumento na concentração de VC diminui a altura do jato Rayleigh, atingindo um valor mínimo numa concentração próxima de 10 ppm - mais precisamente 13 ppm. A capacidade do PEO de atuar como um agente redutor de atrito diminui de aproximadamente 70% para 50%, nesta condição.

Este resultado está de acordo com aquele apresentado por Berman *et al.* [1980], Figura 68, onde há uma diminuição na redução de atrito devido à presença do corante. Acima deste valor mínimo, aumentando a concentração de VC, a altura do jato Rayleigh sofre um leve aumento.

Para melhor compreender este resultado foi realizado estudo de viscosidade (Figura 70a) e tensão superficial (Figura 70b) para as soluções de complexo PEO-VC.

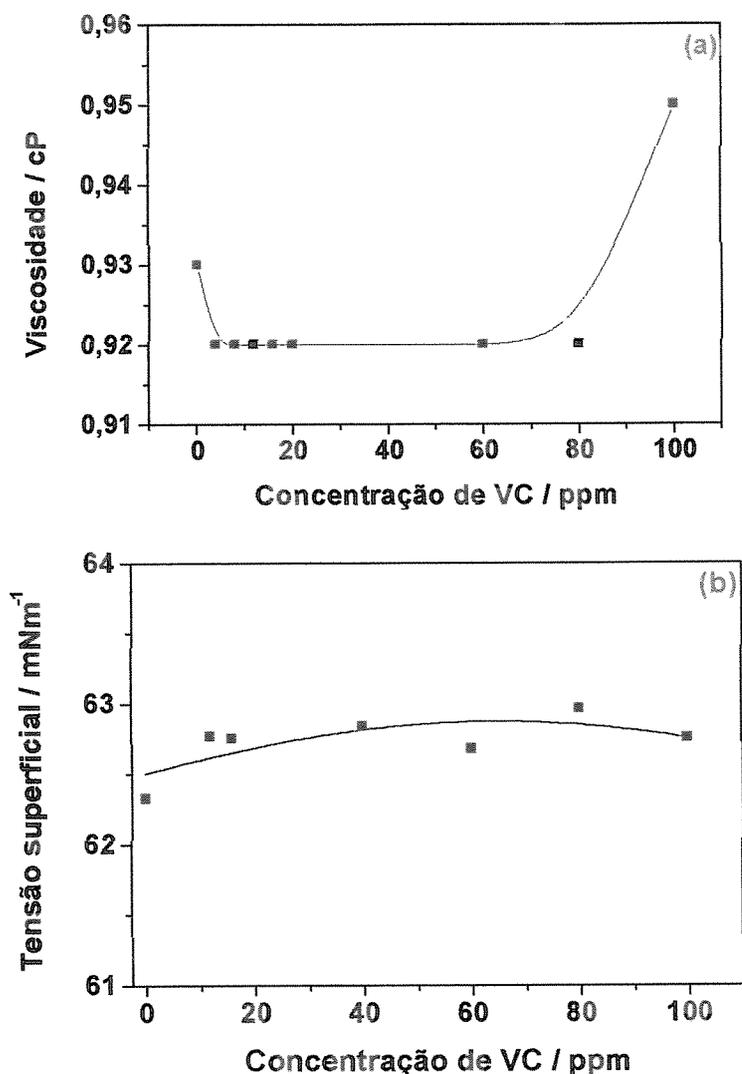


Figura 70 - (a) Viscosidade de cisalhamento e tensão superficial como função da concentração de VC no complexo PEO-VC.

Com o aumento da concentração de VC, a densidade é praticamente constante para toda a faixa de concentração de VC estudada (Apêndice 3). A tensão superficial sofre um ligeiro aumento.

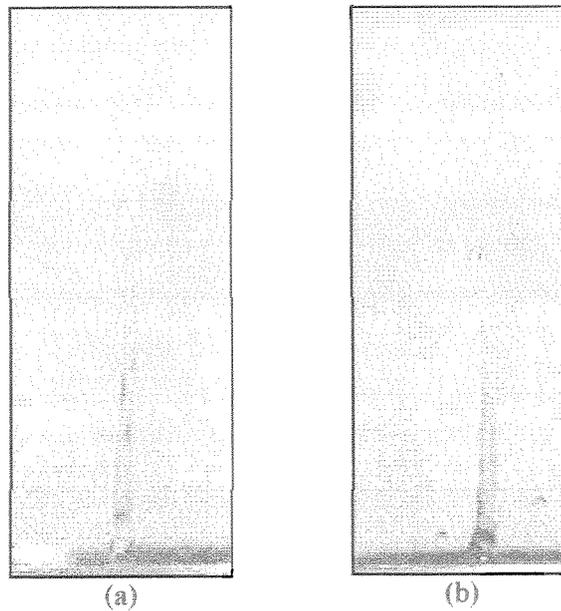
Há uma pequena diminuição na viscosidade, o que pode ser atribuída à diminuição do novelo polimérico. Esta diminuição se deve a formação do complexo PEO-VC por meio de ligação de Hidrogênio entre o oxigênio éter (unidade EO) do polímero e o grupo  $-NH_2$  do corante [Berman *et al.*, 1980; Shibayama *et al.*, 1994a; Shibayama *et al.*, 1994b]. A viscosidade aumenta de maneira acentuada para concentrações de VC maiores que 80 ppm.

Assim, para soluções altamente diluídas do polímero e do corante, é provável que as duas unidades  $-NH_2$  da molécula de VC interagem com duas unidades EO em diferentes partes do novelo polimérico. Portanto, as moléculas de VC atuam como uma espécie de “agente reticulante”, reduzindo a elasticidade do PEO e, conseqüentemente, a altura do jato Rayleigh. Além disso, quanto menor a concentração do “reticulante” maior é a probabilidade que as ligações ocorram.

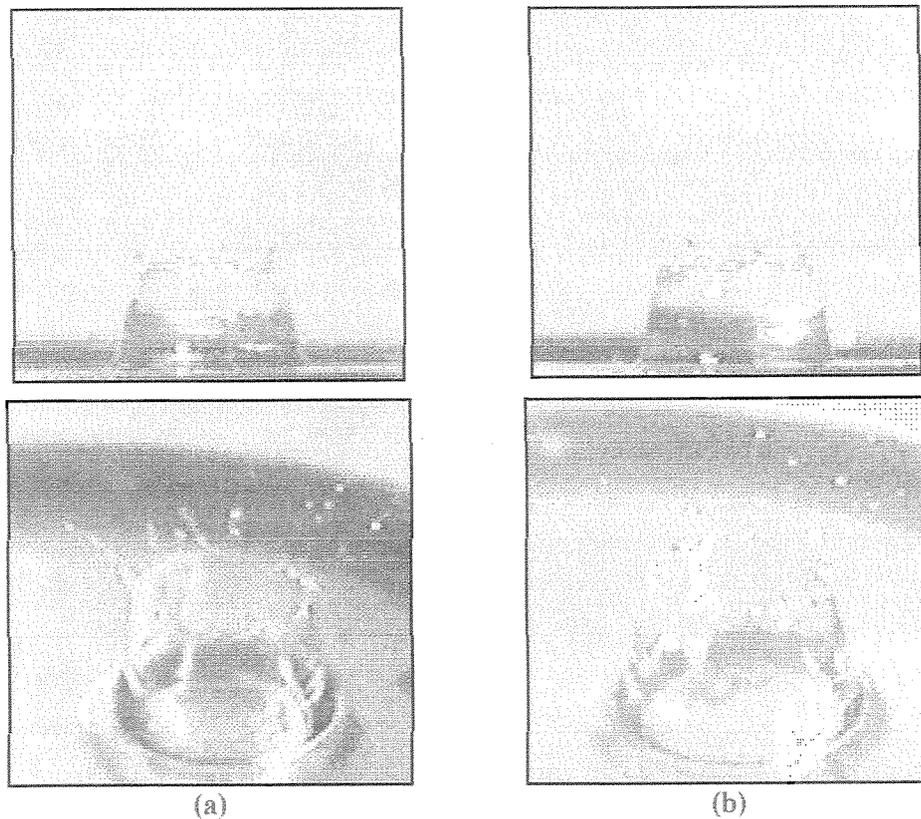
O leve aumento na altura para concentrações maiores que 20 ppm deve-se, provavelmente, à repulsão eletrostática dos grupos sulfonatos do VC ligado ao PEO, sem alterar a viscosidade - a qual só é alterada para a concentração de 100 ppm.

Uma imagem representativa da diferença observada no jato Rayleigh quando VC é adicionada à solução de PEO está mostrada na Figura 71.

Além da diferença na altura, observa-se que o jato da solução de PEO-VC se apresenta mais fragmentado, conseqüência da menor elasticidade apresentada por esta solução. Esta menor elasticidade também pode ser observada nos jatos secundários produzidos na borda da coroa (Figura 72).

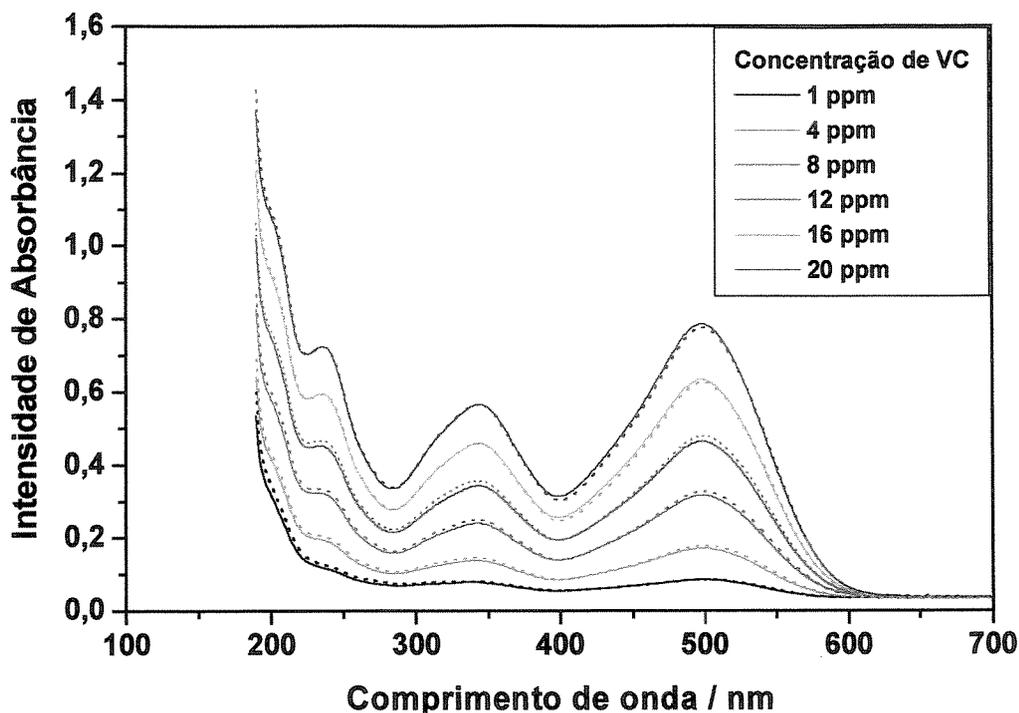


**Figura 71** - Imagem representativa do jato Rayleigh para solução de (a) PEO ( $4 \times 10^6 \text{ g.mol}^{-1}$ , 40ppm) e (b) PEO-VC (8 ppm).



**Figura 72** - Imagens representativas (lateral e superior) da coroa para solução de (a) PEO ( $4 \times 10^6 \text{ g.mol}^{-1}$ , 40ppm) e (b) PEO-VC (8 ppm)

Para estudar mais profundamente o complexo PEO-VC foram realizados estudos de espectroscopia de absorvância na região do UV/VIS e fluorescência estacionária. O estudo de absorvância para as soluções de VC e PEO-VC está apresentado na Figura 73.



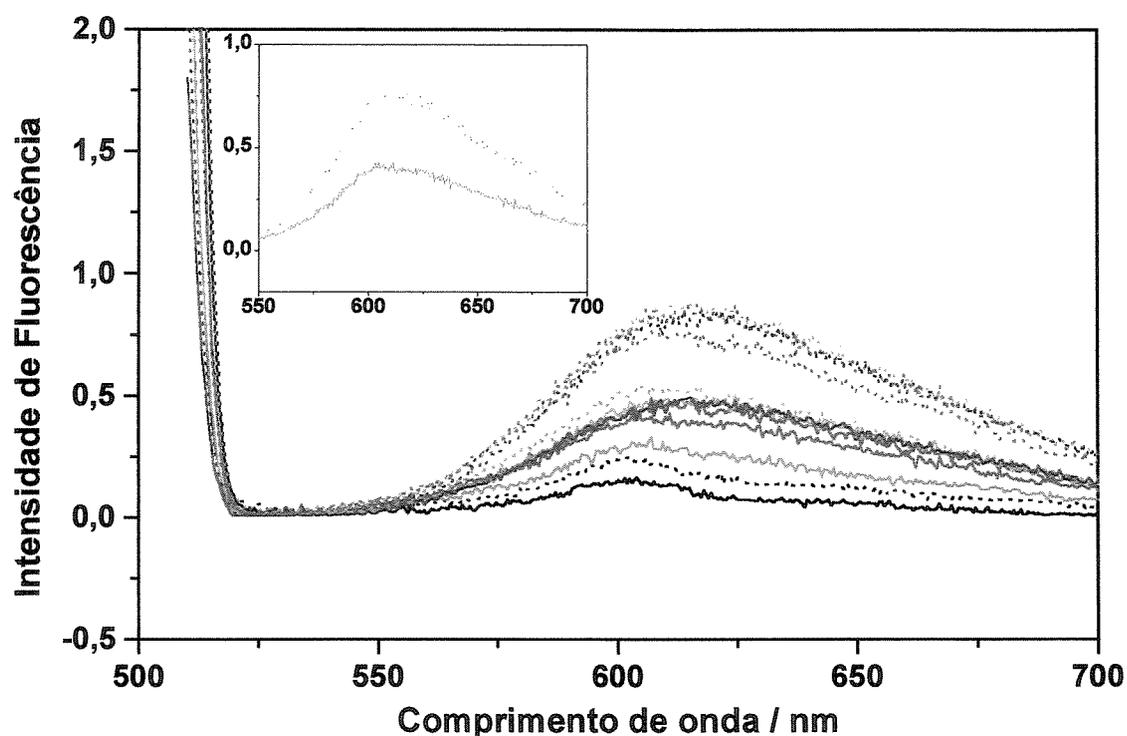
**Figura 73** - Espectro de absorvância UV/VIS para amostras de VC água (linha contínua) e em solução de PEO (linha tracejada).

Observa-se no espectro de absorvância três bandas principais em 237 nm, 341 nm e 489 nm. As bandas em 341 nm e 489 nm são atribuídas a uma transição  $\pi-\pi^*$  e a banda de menor intensidade em 237 nm a transição  $n-\pi^*$ , todas associadas com o grupo azo [Edwards e Woody, 1983; Pigorsch *et al.*, 1994; Pigorsch *et al.*, 1995; Cooper e Stone, 1998].

As intensidades de absorvância assim como os comprimentos de onda das bandas para as soluções aquosas de VC e PEO-VC, na faixa de concentração estudada (1-20 ppm), são idênticos. Como é esperado, quanto maior a concentração

de corante, maior é a intensidade de absorbância. Assim, não existe qualquer diferença no espectro de absorbância na região UV/VIS para estas amostras podendo-se concluir que a concentração do corante em ambas as soluções é a mesma para cada concentração de VC.

Utilizando como comprimento de onda de excitação da banda de absorbância de maior intensidade,  $\lambda_{exc} = 500$  nm, foi obtido o espectro de fluorescência para as soluções de VC e PEO-VC, apresentado na Figura 74.



**Figura 74** - Espectro de fluorescência para amostras de VC água (linha contínua) e em solução de PEO (linha tracejada). A legenda é a mesma apresentada na Figura 70 e o espectro foi obtido tendo  $\lambda_{exc} = 500$  nm. Em destaque aparece o espectro para concentração de VC = 8 ppm.

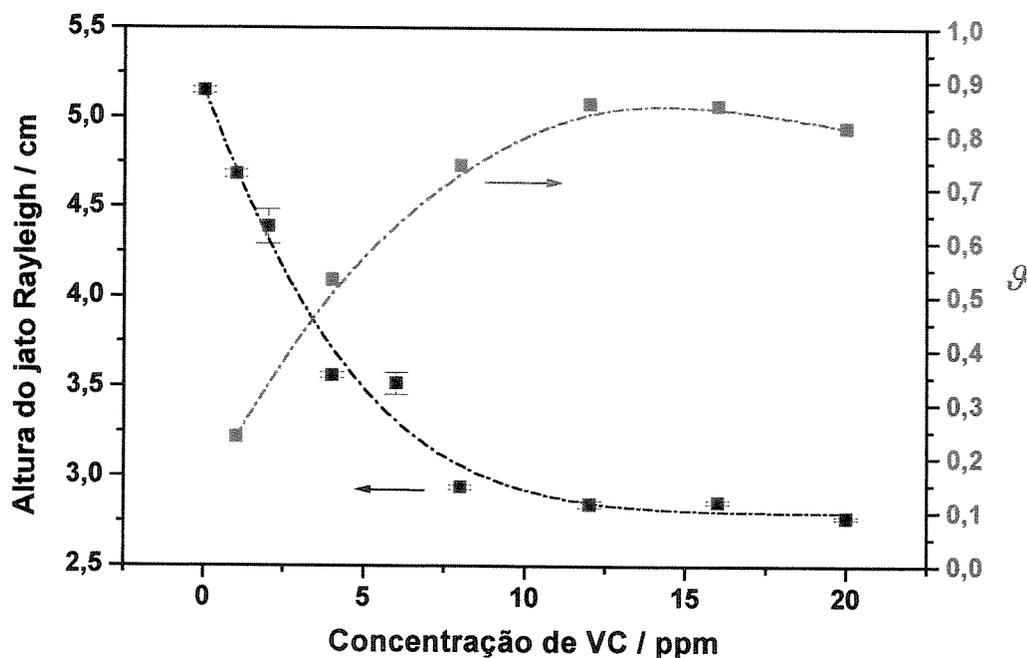
Observa-se na Figura 74 que a intensidade (em unidades arbitrárias) da banda é fraca, mas as amostras de PEO-VC apresentam uma intensidade maior que as de VC. A diferença aumenta até certo ponto, em função do aumento da

concentração de VC. Este aumento de intensidade deve-se ao fato das moléculas do corante estarem ligadas, isoladas do meio aquoso e protegidas contra colisões desativadoras pelo polímero [Baricatti, 1993; Cooper e Stone, 1998].

Um fato interessante quando se compara as Figuras 73 e 69 é que elas possuem uma certa semelhança: o mínimo valor da altura do jato Rayleigh e a máxima intensidade de fluorescência (em 620 nm) parecem ocorrer num mesmo valor de concentração de VC. Esta correlação está mostrada na Figura 75, onde estão sobrepostas as curvas da altura do jato Rayleigh e a razão da intensidade de fluorescência,  $\mathcal{R}$ , determinada a partir da seguinte relação:

$$\mathcal{R} = \frac{I_{PEO+VC}}{I_{VC}} \quad (51)$$

onde  $I_{PEO+VC}$  é a intensidade de fluorescência da solução de PEO-VC e  $I_{VC}$  é a intensidade de fluorescência da solução de VC.



**Figura 75** – Altura do jato Rayleigh e razão da intensidade de fluorescência ( $\lambda_{exc} = 500$  nm,  $\lambda_{em} = 620$  nm) em função da concentração de VC.

Ao que parece, em 13 ppm está ocorrendo a máxima complexação, pois neste ponto coincidem a máxima intensidade de fluorescência e a mínima altura do jato Rayleigh.

Como a concentração de PEO é muito pequena (40 ppm), é muito provável que a ligação dos grupos  $-NH_2$  do VC ocorra apenas na mesma cadeia do polímero (ligação intramolecular): dois monômeros de PEO ligados por uma mesma molécula de VC, cuja distância de separação é grande devido a grande flexibilidade do polímero.

Foi feita uma estimativa da fração de grupos  $(-CH_2-CH_2-O)$  (EO) do PEO ligados às moléculas de VC (Tabela 16). Nesta estimativa foi assumido que todas as moléculas de PEO estão complexadas e que cada molécula de VC se liga com duas unidades do PEO. Isto resulta, para a condição estudada, um grau de complexação de 4%. Obviamente, como parte das moléculas de VC estão na forma livre, o grau de complexação deve ser inferior a 4%.

**Tabela 16** – Relação estequiométrica do complexo PEO-VC.

	VC	PEO
<b>Concentração / ppm</b>	13	40
<b>Massa Molar / g.mol<sup>-1</sup></b>	696,7	$4 \times 10^6$
<b>n moléculas / L solução</b>	$1,16 \times 10^{19}$	$5,7 \times 10^{20}$
<b>Proporção nEO / 2nVC</b>	4	

Apesar do processo de complexação ocorrer em pequena extensão, ele faz com que o tempo de relaxação da macromolécula, assim como a viscosidade elongacional, diminua significativamente. Isto é causado pela redução da extensão da cadeia polimérica em um regime de fluxo extensional devido a complexação ‘alça’ que ocorre entre segmentos da cadeia polimérica.

O estudo de espectroscopia mostrou-se valioso para elucidar o comportamento do complexo PEO-VC, especialmente porque em estudos de soluções redutoras de atrito as técnicas utilizadas para um estudo no nível molecular do fenômeno são limitadas devido a baixa concentração polimérica utilizada.

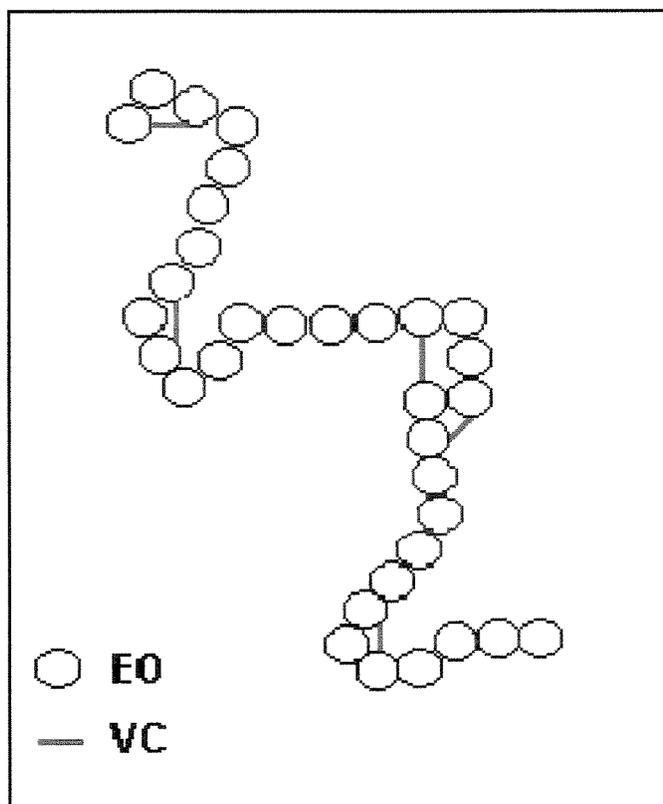
A técnica de RMN  $^1\text{H}$ , com gradiente de campo pulsado, também foi utilizada para caracterizar o complexo PEO-VC (Tabela 17).

Tabela 17 – Valores de  $D_f$  e  $R_h$  para o estudo do complexo PEO-VC.

Sistema	$D_f / 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	$R_h / 10^{-10} \text{ m}$
PEO ( $4 \times 10^6 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 40 ppm)	$0,21 \pm 0,01$	120
PEO ( $4 \times 10^6 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 40 ppm) + VC (2000 ppm)	$0,46 \pm 0,01$	50
PEO ( $4 \times 10^6 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 40 ppm) + VC (10 ppm)	$0,21 \pm 0,01$	120

Os valores de  $D_f$  para os sistemas estudados foram obtidos a partir da análise do sinal referente ao  $-\text{OCH}_2$  em 3,5 ppm [Silverstein *et al*, 1991]. Observa-se que o valor de  $D_f$  para PEO praticamente não se modifica na presença de 10 ppm de VC. Possivelmente, a pequena mudança no raio de giração observada pela baixa complexação determinada e viscosidade medida, não foi determinada por esta técnica nesta situação. A presença de VC sobre o sinal de PEO passa a ser sentida somente quando considerável concentração do corante é adicionada à solução polimérica – no caso, 2000 ppm – onde o valor de  $R_h$  diminui, mostrando que o novelo polimérico está numa forma mais compacta.

Considerando os resultados obtidos nos experimentos do *splash*, fluorescência e RMN, podemos propor que a complexação do PEO produz “alças” na cadeia do polímero (Figura 76), onde o movimento elongacional do polímero é diminuído.

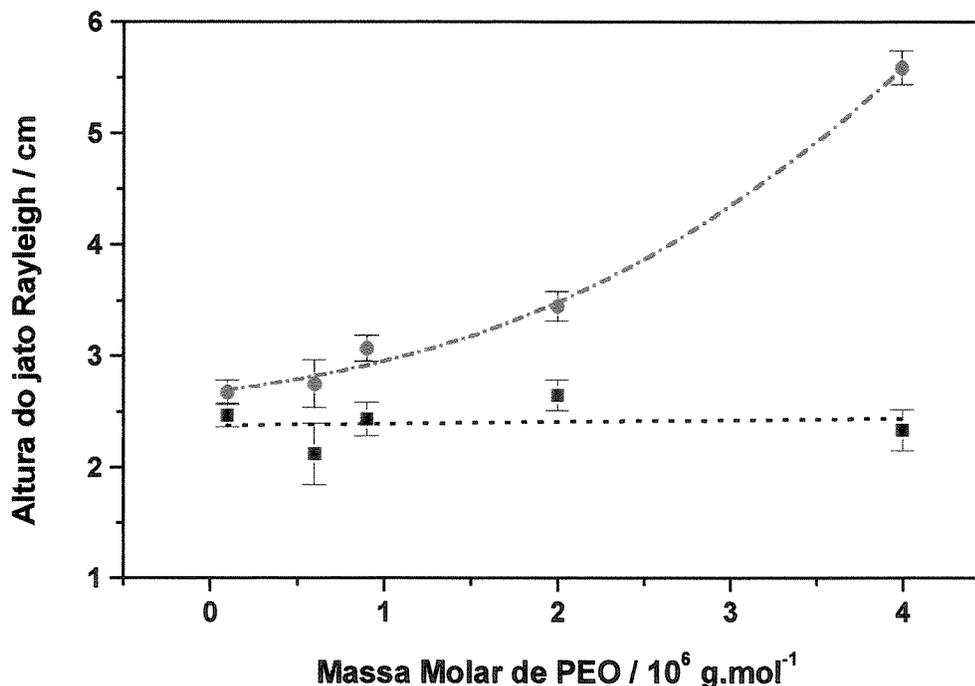


**Figura 76** - Representação esquemática da complexação PEO-VC.

#### **4.7.2.b) Efeito da massa molar de PEO.**

Utilizando o resultado do estudo anterior (concentração de PEO de 40 ppm e concentração de VC de 8 ppm – região do valor mínimo de RA para o complexo PEO-VC) foi realizado um estudo variando-se a massa molar de PEO no complexo, apresentado na Figura 77.

Todas as soluções de PEO sofrem uma redução na altura do jato Rayleigh quando VC está presente. Independentemente da massa molar de PEO, a altura do jato para o complexo PEO-VC é sempre a mesma, aproximadamente 2,5 cm. Portanto, o efeito da complexação é mais intenso para maiores massas molares de PEO.



**Figura 77** – Efeito da massa molar de PEO sobre a altura do jato Rayleigh para solução de (●) PEO e (■) PEO-VC.

Para melhor compreender este resultado foi medido a viscosidade de cisalhamento e a tensão superficial para as soluções estudadas, apresentadas nas Figuras 78a e 78b, respectivamente. O valor da densidade para a solução de PEO não se modifica com a presença de VC para todas as massas molares estudadas (Apêndice 3).

A tensão superficial sofre um pequeno aumento devido à presença de sal em solução (aproximadamente  $1 \text{ mN.m}^{-1}$ ), mas este não parece ser o fator determinante para a diminuição na altura do jato.

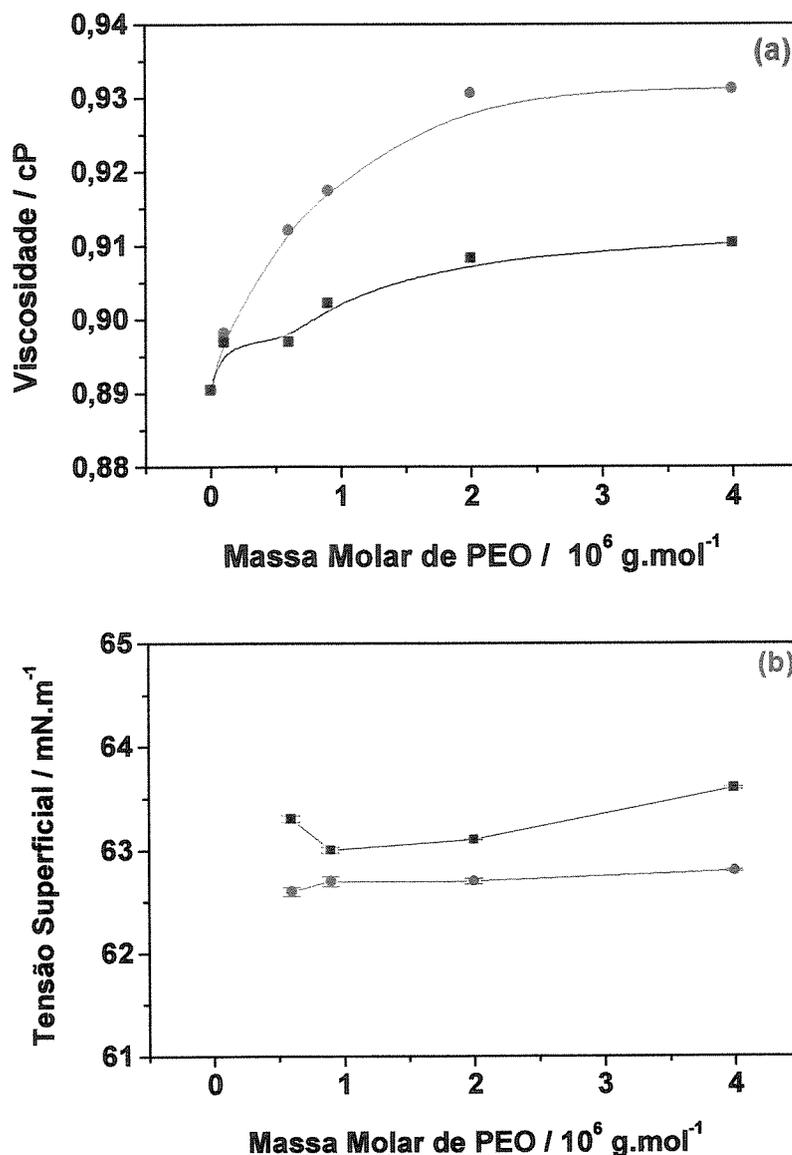


Figura 78 - (a) Viscosidade de cisalhamento e tensão superficial como função da massa molar para solução de (●)PEO e (■) PEO-VC.

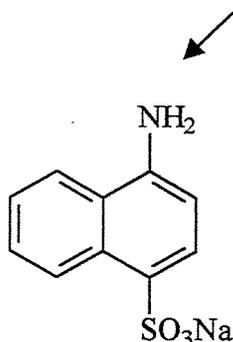
A viscosidade de cisalhamento sofre uma diminuição quando VC está presente na solução de PEO. Esta observação está de acordo com o estudo apresentado anteriormente, onde a diminuição da viscosidade de cisalhamento da solução de PEO deve-se à contração do novelo polimérico causado pela complexação tipo “alça” com o VC. Como o polímero de maior massa molar

necessariamente possui a maior viscosidade elongacional [Linder *et al.*, 2003; ], fica claro que será ele quem sofrerá uma maior modificação nesta propriedade devido à complexação e, por isso, sua capacidade de reduzir o atrito será a mais afetada.

Como os polímeros de diferentes massas molares sentem o efeito da complexação pelo VC (em maior ou menor graus), é possível que o comprimento médio das “alças” formadas deve ser aproximadamente o mesmo.

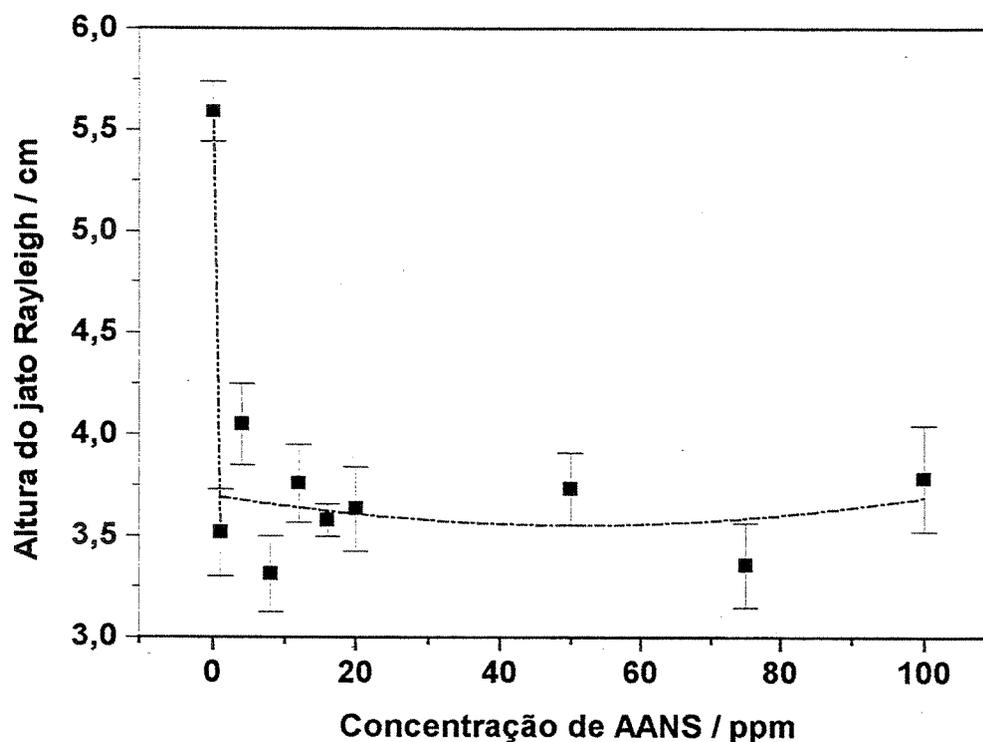
#### 4.7.2.c) Efeito da estrutura do complexante.

Para estudar o efeito da estrutura do complexante na RA foi escolhido o ácido 4-amino-1-naftalenosulfônico, AANS, para ser estudado porque apresenta uma estrutura molecular similar à do VC, mas com único sítio de ligação (Figura 79) [Inge *et al.*, 1979].



**Figura 79** - Estrutura molecular do ácido 4-amino-1-naftalenosulfônico, AANS, e possível sítio de ligação de hidrogênio (indicado pelas seta) [Inge *et al.*, 1979].

O estudo da altura do jato Rayleigh em função da concentração de AANS para uma solução de PEO ( $4 \times 10^6$  g.mol<sup>-1</sup>, 40 ppm) está apresentado na Figura 80.

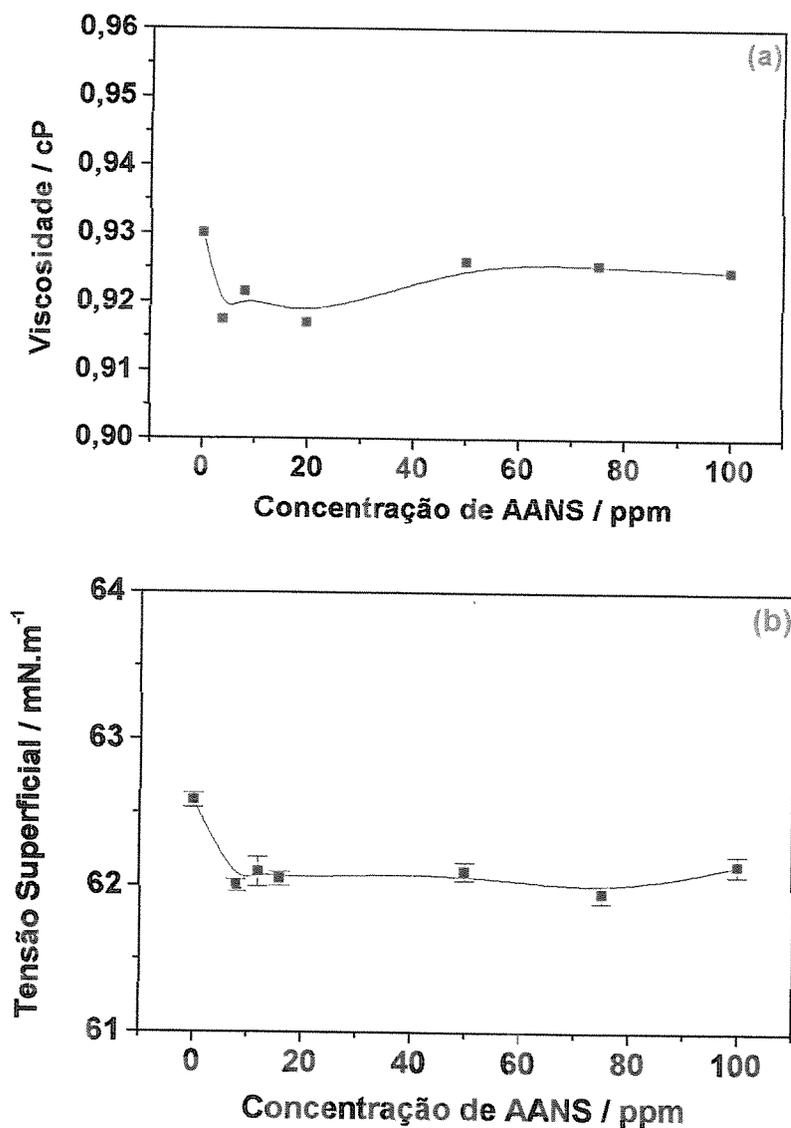


**Figura 80** - Efeito da concentração de AANS na altura do jato Rayleigh no complexo PEO-AANS.

Observa-se que também neste caso a complexação produz uma diminuição na altura do jato Rayleigh, que em toda a faixa de concentração estudada (1-100 ppm) tem uma altura de aproximadamente 3,7 cm. Diferentemente do VC, o efeito não é gradual, mas ocorre de forma brusca mesmo quando pequenas quantidades de AANS estão presentes na solução polimérica.

O estudo da viscosidade de cisalhamento e da tensão superficial para as soluções estudadas foi realizado e os resultados estão apresentados nas Figuras 81a e 81b, respectivamente.

A densidade é praticamente constante para toda a faixa de concentração de AANS estudada (Apêndice 3). A tensão superficial sofre uma ligeira diminuição, sendo constante (aproximadamente  $62 \text{ mN.m}^{-1}$ ) para toda a faixa de concentração estudada.



**Figura 81** - (a) Viscosidade de cisalhamento e tensão superficial como função da concentração de AANS no complexo PEO-AANS.

A viscosidade de cisalhamento também sofre uma pequena diminuição, o que se deve à complexação que está ocorrendo entre PEO e AANS, o que evidencia a baixa modificação no novelo polimérico ocasionada pela complexação.

Como a altura do jato Rayleigh é menos alterada que no caso da complexação com VC, pode-se induzir que a característica elongacional do

PEO também é menos alterada. Enquanto que na complexação com VC o efeito 'alças', relativo à complexação em dois pontos, reduz a amplitude da extensão das cadeias de PEO quando a solução é cisalhada, no caso do AANS a restrição à expansão não deve ocorrer tão intensamente. Entretanto a ligação do corante é suficiente para reduzir a capacidade de redução de atrito do PEO, aparentemente por dois motivos: 1) ele se comporta como um grupo lateral e 2) há uma repulsão de cargas do corante aniônico complexado.

Uma conclusão mais elaborada sobre o efeito do AANS sobre as propriedades do polímero PEO não pode ser realizada, especialmente pelo estudo de espectroscopia de eletrônica de fluorescência, porque o AANS mesmo em pequenas quantidades é muito fluorescente e ultrapassa o limite de detecção do instrumento utilizado para esta medida.

#### ***4.8. EFEITO DA RIGIDEZ DA CADEIA POLIMÉRICA NA REDUÇÃO DE ATRITO: ESTUDO DE GOMAS.***

As gomas, também chamadas de hidrocolóides, são polímeros de cadeia longa, de alta massa molecular. Elas podem ser obtidas através da extração de plantas marinhas (ex: Ágar e Carragena) ou terrestres (ex: Pectina), sementes (ex: Guar e Locusta), exsudação de árvores (ex: Arábica, Karaya) e de colágeno animal (ex: Gelatina, Albumina). Algumas são produzidas por síntese macrobiana (ex: Xantana) e outras por modificação de polissacarídeos naturais (ex: Carboximetilcelulose, Hidroximetilcelulose, Dextrana) [Davidson, 1980; Penna, 2002].

As gomas comerciais têm sido utilizadas como agentes redutores de atrito hidrodinâmico [Patterson *et al.*, 1969; Morgan e McCormick, 1990; Deshmukh *et al.*, 1991]. Entretanto, sua habilidade em reduzir o atrito é

tipicamente menor que a dos polímeros sintéticos, como PEO e por isso não são tão extensivamente estudadas [Patterson *et al.*, 1969; Bello *et al.*, 1996]. Apesar disto, seu uso é vantajoso quando comparadas a polímeros sintéticos porque apresentam algumas características como não-toxicidade, baixo custo e alta estabilidade à degradação mecânica [Brennen e Gadd, 1967; D'Almeida e Dias, 1997; Phukan *et al.*, 2001].

Algumas características das gomas utilizadas neste estudo estão apresentadas na Tabela 18, as quais se diferenciam principalmente em relação à massa molecular média e sua estrutura molecular, especialmente no que diz respeito a ramificações. Estas características podem produzir importantes diferenças na propriedade elongacional do polímero.

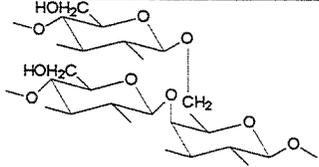
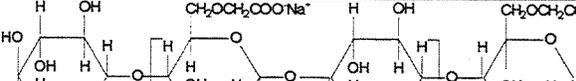
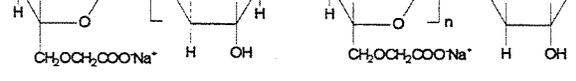
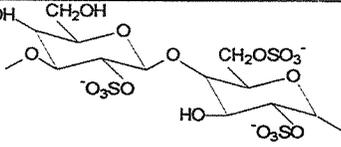
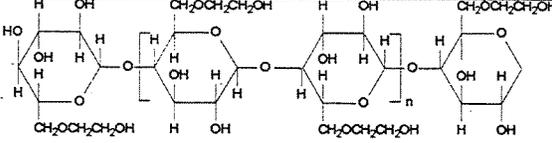
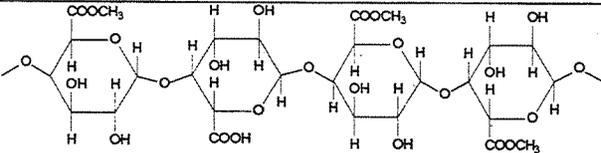
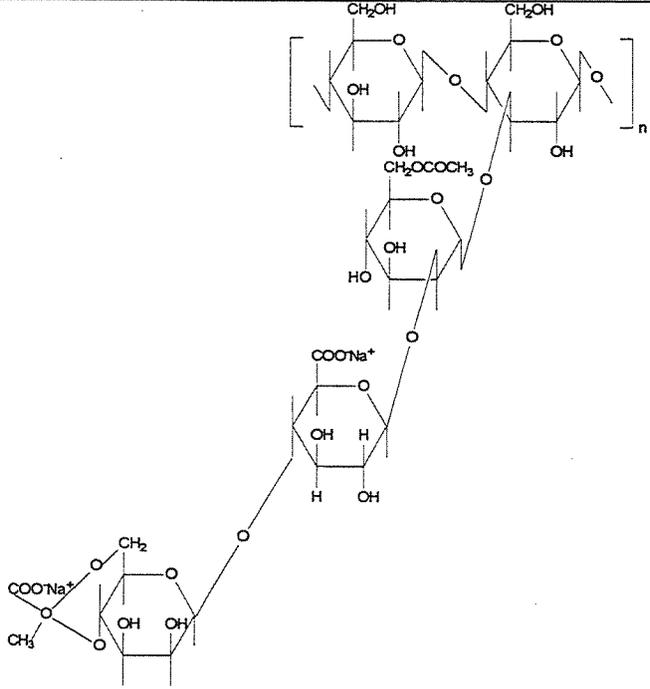
O resultado do estudo utilizando diferentes soluções de gomas (40 ppm) está apresentado na Figura 82. Para efeito de comparação foram incluídas as alturas do jato Rayleigh alcançadas para a solução de PEO ( $4 \times 10^6$  g.mol<sup>-1</sup>, 40 ppm) e para a água.

O polímero PEO apresenta uma maior altura do jato Rayleigh, se comparado com o valor apresentado por todas as gomas estudadas. Dentre estas, a HEC e a ARA foram as que apresentaram maior *RA* (aproximadamente 60%), mas de maneira geral, todas as gomas estudadas apresentaram *RA* efetivo.

A seguinte ordem crescente pode ser escrita para a capacidade de reduzir o atrito entre as gomas:

$$39\% \quad 42\% \quad 47\% \quad 50\% \quad 50\% \quad 54\% \quad 57\%$$
$$\text{CMC-a} \approx \text{XAN} < \text{PEC} \approx \text{CMC-b} \approx \text{CAR} < \text{HEC} < \text{ARA}$$

Tabela 18 - Algumas características das gomas estudadas [Whistler e Smart, 1953; Davidon, 1980].

Goma	Estrutura molecular	Massa Molecular/ g.mol <sup>-1</sup>
Arábica (ARA)		2,6x10 <sup>5</sup> - 1,2x10 <sup>6</sup>
Carboximetilcelulose (CMC-a)		2,5x10 <sup>5</sup>
Carboximetilcelulose (CMC-b)		7x10 <sup>5</sup>
Carragena (CAR)		1x10 <sup>5</sup> - 2x10 <sup>5</sup>
Hidroxietilcelulose (HEC)		2,5x10 <sup>5</sup>
Pectina (PEC)		5x10 <sup>4</sup> - 1,8x10 <sup>5</sup>
Xantana (XAN)		13x10 <sup>6</sup> - 50x10 <sup>6</sup>

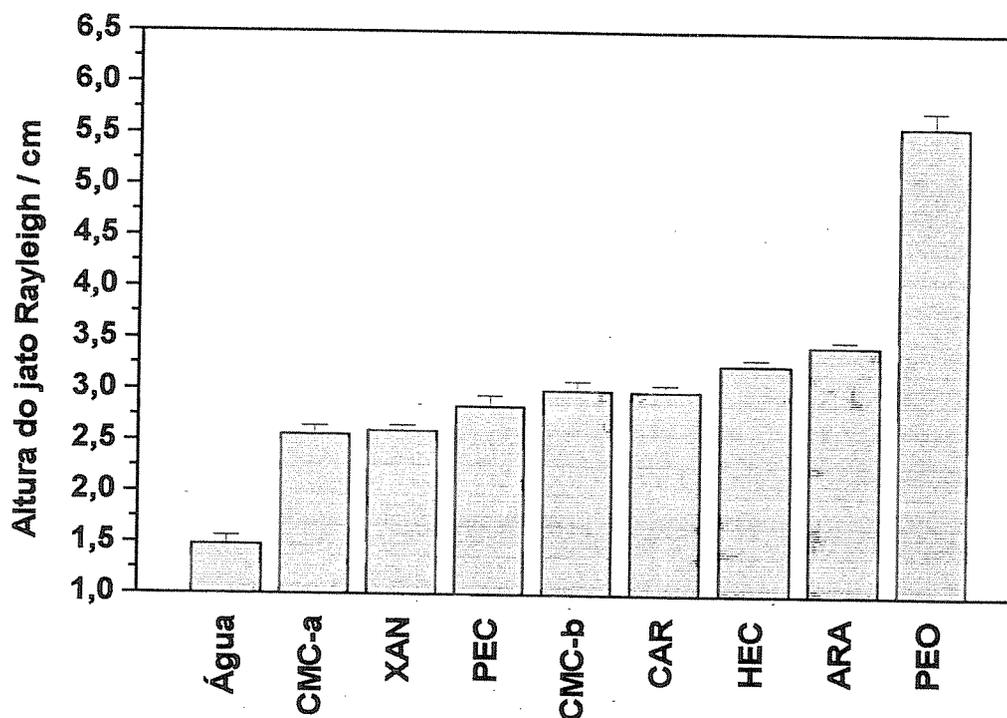
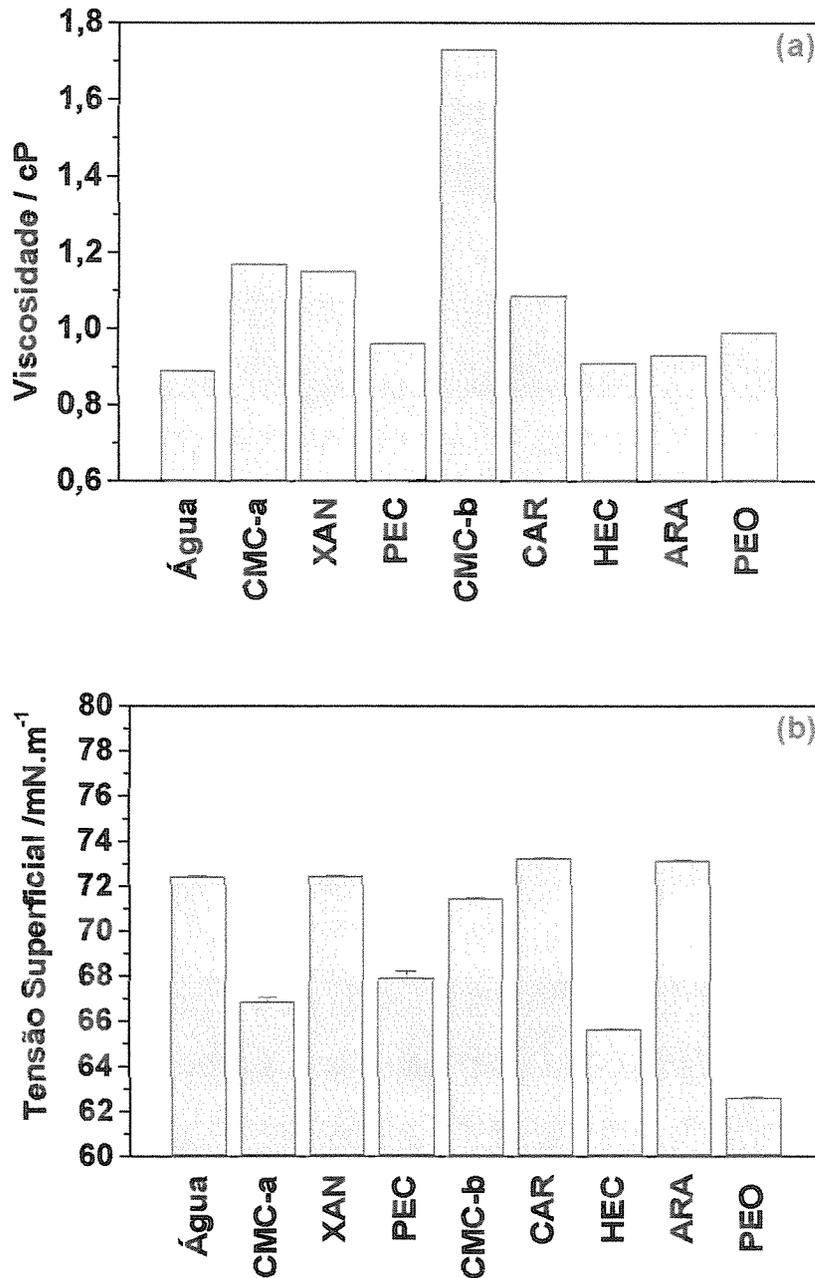


Figura 82 - Altura do jato Rayleigh para soluções aquosas de algumas gomas.

Algumas propriedades físico-químicas foram determinadas com o objetivo de correlacioná-las com a relação observada para a capacidade de reduzir o atrito no splash. A viscosidade de cisalhamento e a tensão superficial estão apresentadas nas Figuras 83a e b, respectivamente. A densidade é praticamente constante para todos (Apêndice 3).

Os diferentes valores de tensão superficial apresentado pelas gomas, algumas com valores próximos do da água ( $72 \text{ mN.m}^{-1}$ ) e outras com valores menores, devem-se as próprias características estruturais das gomas, como presença de mais ou menos grupos hidrofóbicos e de contra-íons (Tabela 18), sendo difícil sua correlação com a ordem de *RA* observada; além disso, como já discutido anteriormente, o efeito da tensão superficial, quando existe, é mínimo se comparado ao efeito da viscosidade de cisalhamento.



**Figura 83** - (a) Viscosidade de cisalhamento e (b) tensão superficial para soluções aquosas de algumas gomas.

É interessante observar que a HEC é uma das gomas que apresenta maior elasticidade (maior altura do jato Rayleigh). O resultado poderia ser explicado pela diferença na flexibilidade das cadeias ocasionada pelo efeito

causado pelo grupo  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$  ao invés de um grupo  $-\text{COO}^-\text{Na}^+$ . Neste último caso, a repulsão eletrostática expande o novelo polimérico e o torna mais rígido, como observado para as CMC's.

Uma correlação entre a ordem de  $RA$  e a viscosidade de cisalhamento parece, em alguns aspectos, concordar com as conclusões obtidas nos estudos do PEO anteriormente discutidos. Observa-se que a CMC-b, por ter maior massa molar que CMC-a, apresenta uma maior altura no jato Rayleigh. Entretanto, a variação na altura não é tão significativa quanto para o caso do PEO, devido ao maior valor de viscosidade apresentado por CMC-b.

Desta forma, a correlação entre dissipação da energia de impacto em energia viscosa (e com isso, a diminuição na altura do jato Rayleigh) é difícil de se fazer pela simples observação do valor da viscosidade de cisalhamento. Entretanto, considerando que todas as gomas estudadas são menos elásticas e de estrutura mais rígida que a de PEO (devido ao maior grau de ramificações do polissacarídeo) estes dois fatores levariam a uma diminuição na capacidade da macromolécula de alongar dentro do campo de cisalhamento produzido durante o impacto, contribuindo para uma menor altura do jato Rayleigh [Sabadini e Alkschbirs, 2001].

Um estudo mais sistemático (por exemplo, variando a concentração das gomas), provavelmente esclareceria melhor o efeito viscoso das gomas sobre o splash. Ao que parece, é bem provável que devido a todas as implicações aqui estabelecidas, este seja o grande motivo de existirem poucos estudos sobre a  $RA$  das gomas, acrescentando-se ainda que por serem produtos de origem natural são esperadas grandes variações em sua composição e propriedades físicas [Anderson *et al.*, 1967; Anderson *et al.*, 1968].

## 5. CONCLUSÃO

O trabalho demonstrou que o estudo do impacto de gotas sobre superfícies líquidas produzindo o *splash* pode ser utilizado como uma nova técnica experimental para determinar a redução de atrito hidrodinâmico em soluções poliméricas. Isto é realizado, convenientemente, utilizando a altura do jato Rayleigh como parâmetro de medida.

Um modelo simplificado possibilitou a determinação da energia de impacto conservada em cada estágio do *splash* (cavidade, coroa e jato Rayleigh). A propriedade dominante que torna o jato Rayleigh sensível à presença de pequenas quantidades de polímeros é a viscosidade elongacional.

O efeito elongacional está intrinsicamente ligado com o valor do tempo de relaxação do polímero e este, por sua vez, ao tamanho do novelo polimérico. Isto ficou demonstrado em vários estudos que foram realizados, como efeito da massa molar de PEO e solvente.

Ficou evidenciado neste trabalho que o *splash* (mais especificamente o jato Rayleigh) pode ser utilizado para a determinação do tempo de relaxação polimérico, pois esta propriedade afeta a velocidade de afinamento do jato.

Os estudos de complexação de PEO com PAA e VC mostraram que o jato Rayleigh é sensível à modificação que ocorre no novelo polimérico. A complexação das cadeias do PEO também foi demonstrada pelas medidas da viscosidade de cisalhamento, do coeficiente de difusão em experimentos de RMN  $^1\text{H}$  com gradiente de campo pulsado e também por espectroscopia de fluorescência.

O efeito da rigidez intrínseca da cadeia polimérica também foi estudado usando gomas naturais e mostrou uma redução de atrito hidrodinâmico menor do que para polímeros flexíveis, porém significativas, de até 50%.

O trabalho apresenta de forma inédita um novo método experimental para o estudo do conhecido fenômeno de redução de atrito hidrodinâmico em soluções poliméricas. A principal contribuição do trabalho está na redução (ou quase completa eliminação) dos efeitos de parede e na correlação entre o tempo de relaxação macromolecular e o tempo de deformação do líquido.

## 6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Andrade J.C., Ferreira M. e Baccan N. (1986) Sistema gravitacional de alimentação de líquidos com vazão constante para uso em análise por injeção em fluxo. *Quím. Nova* 9, 123-128.

Agassi M., Bloem D. e Bem-Hur M. (1994) Effect of drop energy and soil and water chemistry on infiltration and erosion. *Water Resources Res.* 30, 1187-1193

Alkschbirs M.I. (1999) Estudo do impacto de gotas usando redutores de atrito hidrodinâmico. Dissertação de Mestrado, IQ-UNICAMP.

Allen F.R. (1975) The role of surface tension in splashing. *J. Colloid Interface Sci.* 51, 350-351.

Allen R.F. (1988) The mechanics of splashing. *J. Colloid Interface Sci.* 124, 309-316.

Ananthapadmanabhan K.P. e Goddard E.D. (1987) Aqueous biphasic formation in polyethylene oxide-inorganic salt systems. *Langmuir* 3, 25-31.

Anderson D.M.W., Hirst E., Rahman S. e Stainsby G. (1967) Studies on uronic acid materials - Part XVIII: light-scattering studies on some molecular weight fractions from Acacia senegal gum. *Carbohydr. Res.* 3, 308-317.

Anderson D.M.W., Dea I.C.M., Karamalla K.A. e Smith J.F. (1968) Studies on uronic acid materials - Part XXIV: an analytical study of different forms of the gum form Acacia senegal willd. *Carbohydr. Res.* 6, 97-103.

Anikumar A.V., Lee C.P. e Wang T.G. (1991) Surface-tension-induced mixing following coalescence of initially stationary drops. *Phys. Fluids A* 3, 2587-2591.

Amu T.C. (1982) The unperturbed molecular dimensions of poly(ethylene oxide) in aqueous solutions from intrinsic viscosity measurements and the evaluation of the theta temperature. *Polymer* 23, 1775-1779.

Ataman M. (1987) Properties of aqueous salt solutions of poly(ethylene oxide). Cloud points,  $\theta$  temperatures. *Colloid Polymer Sci.* 265, 19-25.

Aziz S.D. e Chandra S. (2000) Impact, recoil and splashing of molten metal droplets. *Int. J. Heat Mass Transfer.* 43, 2841-2857.

Bailey F.E. e Callard R.W. (1959) Some properties of poly(ethylene oxide) in aqueous solution. *J. Appl. Polym. Sci.* 1, 56-62.

Bailey F.E. e Koleske J.V. (1976) *Poly(ethylene oxide)*, Academic Press Inc., New York.

Baranovsky V., Litmanovich A.A., Papisov I.M. e Kabanov V.A. (1981) Quantitative studies of interaction between complementary polymers and oligomers in solutions. *Eur. Polym. J.* 17, 969-979.

Baranovsky V., Shenkov S., Rashkov I. e Borisov G. (1992) Nonspecific interactions in polymer-polymer reactions - 4. Complex formation between

polyacrylic acid and monosubstituted poly(ethylene glycol)s. *Eur. Polym. J.* 28, 475-479.

Baricatti R.A. (1993) Estudos espectroscópicos sobre as substâncias alaranjado de acridina e daunomicina intercaladas em ácido desoxirribonucléico. Dissertação de Mestrado, IQ-UNICAMP.

Bednar B., Li Z., Huang Y., Chang L.P. e Morawetz H. (1985) Fluorescence study of the factors affecting the complexation of poly(acrylic acid) with poly(oxyethylene). *Macromolecules* 18, 1829-1833.

Bello J.B., Muller A.J. e Saez A.E. (1996) Effect of intermolecular cross links on drag reduction by polymer solution. *Polym. Bull.* 36, 111-118.

Bergeron V., Bonn D., Martin J.Y. e Vovelle L. (2000) Controlling droplet deposition with polymer additives. *Nature* 405, 772-775.

Bergeron V. e Quere D. (2001) Water droplets make an impact. *Phys. World* 14, 27-31.

Berman N.S. (1978) Drag reduction by polymers. *Ann. Rev. Fluid Mech.* 10, 47-67.

Berman N.S., Berger R.B. e Leis J.R. (1980) Drag reduction of well-mixed solutions of poly(ethylene oxide) and organic dyes in water. *J. Rheol.* 24, 571-587.

Bhattacharjee J.K. e Thirumalaim D. (1991) Drag reduction turbulent flows by polymers. *Phys. Rev. Lett.* 67, 196-199.

Bizotto V.C. (2004) Estudos da redução de atrito hidrodinâmico de soluções de polieletrólitos através de imagens de impacto de gotas. Dissertação de Mestrado, IQ-UNICAMP.

Bluestone S., Mark J.E. e Flory P.J. (1974) The interpretation of viscosity-temperature coefficients for poly(oxyethylene) chains in a thermodynamically good solvent. *Macromolecules* 7, 325-328.

Boger D.V. e Walters K. (1993) *Rheological Phenomena in Focus*, Rheology Series 4, Elsevier, London, capítulo 6.

Bonn D., Couder Y., van Dam P.H.J. e Douady S. (1993) From small scales to large scales in three-dimensional turbulence: The effect of diluted polymers. *Phys. Review E* 47, R28-R31.

Branca C., Faraone A., Magazú S., Maisano G., Migliardo P., Triolo A., Triolo R. e Villari V. (2000) Anomalous conformational properties of PEO in H<sub>2</sub>O and D<sub>2</sub>O by SANS, PCS and Raman scattering. *J. Appl. Cryst.* 33, 709-713.

Brandrup J. e Immergut E.H. (1975) *Polymer Handbook*, 2<sup>nd</sup> Edition, John Wiley & Sons, New York, IV1 - 5, IV23-24.

Brenner C. e Gadd G.E. (1967) Aging and degradation in dilute polymer solutions. *Nature* 215, 1368-1370.

Briscoe B., Luckham P. e Zhu S. (1996) Rheological study of poly(ethylene oxide) in aqueous salt solutions at high temperature and pressure. *Macromolecules* 29, 6208-6211.

Burger E.D., Chorn L.G. e Perkins T.K. (1980) Studies of drag reduction conducted over a broad range of pipeline conditions when flowing Prudhoe Bay Crude Oil. *J. Rheol.* 24, 603-626.

Cai Y.K. (1989) Phenomena of a liquid drop falling to a liquid surface. *Exp. Fluids* 7, 388-394.

Caó B.H. e Kim M.W. (1994) Molecular weight dependence of the surface tension of aqueous poly(ethylene oxide) solutions. *Faraday Discuss.* 98, 245-252.

Carrington S.P., Tatham J.P e Odell J.A. (1997) Macromolecular dynamics in extensional flows: 1. Birefringence and viscometry. *Polymer* 38, 4151-4164

Carrol B. e Cheung H.C. (1962) On the interaction of dyes and polysaccharides. *J. Phys. Chem.* 66, 2585-591.

Chapman D.S. e Critchlow P.R. (1967) Formation of vortex rings from falling drops. *J. Fluid Mech.* 29, 177-185.

Chen E.B., Morales A.J., Chen C., Donatelli A.A. e Bannister W.W. (1998) Fluorescein and poly(ethylene oxide) hose stream additives for improved firefighting effectiveness. *Fire Technology* 34, 291-306.

Cheny J.M. e Walters K. (1996) Extravagant viscoelastic effect in the Worthington jet experiment. *J. Non-Newtonian Fluid Mech.* 67, 125-135.

Cheny J.M. e Walters K. (1999) Rheological influences on the splashing experiment. *J. Non-Newtonian Fluid Mech.* 86, 185-210.

Choi H. J., Kim C.A., Sohn J. e Jhon M.S. (2000) An exponential decay function of polymer degradation in turbulent drag reduction. *Polym. Deg. Stability* 69, 341-346.

Christanti Y. e Walker L.M. (2001) Surface tension driven jet break up of strain-hardening polymer solutions. *J. Non-Newtonian Fluid Mech.* 100, 9-26.

Christanti Y. e Walker L.M. (2002) Effect of fluid relaxation time of dilute polymer solutions on jet breakup due to a forced disturbance. *J. Rheol.* 46, 733-748.

Cooper T.M. e Stone M.O. (1998) Investigation of self-assembly upon formation of an electrostatic complex of Congo red and helical peptide. *Langmuir* 14, 6662-6668.

Cooper-White J.J., Crooks R.C. e Boger D.V. (2002) A drop impact study of worm-like viscoelastic surfactant solutions. *Colloids Surf. A* 210, 105-123.

Cossali G.E, Coghe A. e Marengo M. (1997) The impact of a single drop on a wetted solid surface. *Exp. Fluids* 22, 463-472.

Cowan M.E., Hester R.D. e McCormick C.L. (2001) Water-soluble polymers. LXXXII. Shear degradation effects on drag reduction behavior of dilute polymer solution. *J. Appl. Polym. Sci.* 82, 1211-1221.

Crooks R. e Boger D.V. (2000) Influence of fluid elasticity on drops impacting on dry surface. *J. Rheol.* 44, 973-996.

Crooks R., Coper-Whitz J. e Boger D.V. (2001) The role of dynamic surface tension ad elasticity on the dynamics of drop impact. *Chem. Eng. Sci.* 56, 5575-5592.

Crupi V., Faraone A., maisano G., Majolino D., Migliardo P., Venuti V., Villari V. (2000) Effect of H-bond active sites on transport properties of poly(ethylene oxide) dissolved in its monomers: shear viscosity and diffusion coefficient studies. *J. Chem. Phys.* 112, 5205-5211.

Davidson R.L. (Ed.) (1980) *Handbook of water-Soluble Gums and Resines*, McGraw Hill Book Co., New York., capítulos 3, 4, 5, 6, 8, 12, 15, 17, 19, 24.

D'Almeida A.R. e Dias M.L. (1997) Comparative study of shear degradation of carboximethylcellulose and poly(ethylene oxide) in aqueous solution. *Polym. Deg. Stability* 56, 331-337.

De Gennes (1990) *Introduction to Polymer Dynamics*. Cambridge University Press, New York, capítulo 4.

Desmukh S.R., Sudhakar K.e Singh R.P. (1991) Drag-reduction efficiency, shear stability, and biodegradation resistance of carboxymethyl cellulose-based and starch-based graft copolymers. *J. Appl. Polym. Sci.* 43, 1091-1101.

de Souza A.A. (2001) Um estudo da interação entre íons aromáticos e micelas, em cristais líquidos liotrópicos nemáticos e em soluções isotrópicas, por ressonância magnética nuclear. Tese de Doutorado, IQ-UNICAMP.

de Souza A.A. e Laverde Jr. A. (2002) Aplicação da espectroscopia de ressonância magnética nuclear para estudos de difusão molecular em líquidos: a técnica DOSY. *Quím. Nova* 25, 1022-1026.

Devanand K. e Selser J.C. (1991) Asymptotic behavior and long-range interactions in aqueous solutions of poly(ethylene oxide). *Macromolecules* 24, 5943-5947.

Dormidontova E.E. (2002) Role of competitive PEO-water and water-water hydrogen bonding in aqueous solution PEO behavior. *Macromolecules* 35, 987-1001.

Drelich J., Fang C. e White C.L. (2002) Measurement of interfacial tension in fluid-fluid systems. *Encyclopedia of Surface and Colloid Science*, Marcel Dekker Inc., 3152-3166.

Dunlop E.H. e Cox L.R. (1977) Influence of molecular aggregates on drag reduction. *Phys. Fluids* 20, S203-213

Duval M. e Sarazin D. (2000) Identification of the formation of aggregates in PEO solutions. *Polymer* 41, 2711-2716.

Eastman J.R., Goodwin J.W. e Howe A.M. (2000) Extensional viscosity of aqueous solutions of SDS and PVP measured on the rheometrics RFX. *Colloids Surf. A* 161, 329-338.

Edwards R.A. e Woody R.W. (1983) Molecular orbital calculations of the optical properties of Congo red and Cibracon blue and their complexes with protein. *J. Phys. Chem.* 87, 1329-1337.

Elhaddaoui A., Delacourte A. e Turrel S. (1993) Spectroscopy study of Congo red and thioflavin binding to amyloid-like proteins. *J. Mol. Struct.* 294, 115-118.

Engel O.G. (1966) Crater depth in fluid impact. *J. Applied Phys.* 17, 1798-1808.

Engel O.G. (1967) Initial pressure, initial flow velocity, and the time dependence of crater depth in fluid impacts. *J. Appl. Phys.* 38, 3935-3940.

Felsen I.M. e Smith T.G. (1973) Turbulent flow drag reduction by dilute poly(ethylene oxide) solutions in capillary tubes. *AIChE Symp. Series* 69, 58-68.

Ferreira B.A., dos Santos H.F., Bernardes A.T., Silva G.G. e de Almeida W.B. (1999) Theoretical study of solvent and temperature effects on the behaviour of poly(ethylene oxide) (PEO). *Chem. Phys. Lett.* 307, 95-101.

Ferry J.D. (1980), *Viscoelastic Properties of Polymers*, John Wilhelmy & Sons, New York, 3<sup>rd</sup> Edition, capítulo. 9.

Field J.E. (1999) ELSI conference: Invited lecture. Liquid impact: theory, experimen, applications. *Wear* 233-235, 1-12.

Fischer D.H. e Rodriguez F. (1971) Degradation of drag-reducing polymers. *J. Appl. Polymer Sci.* 15, 2975-2985.

Flory P.J. e Osterheld J.E. (1954) Intrinsic viscosity of polyelectrolytes. Poly-(acrylic acid). *J. Phys. Chem.* 58, 653-661.

Fouxon A. e Lebedev V. (2003) Spectra of turbulence in dilute polymer solutions. *Phys. Fluids* 15, 2060-2072.

Gadd G.E. (1966) Reduction of turbulent friction in liquids by dissolved additives. *Nature* 212, 874-877.

Gason S.J., Cooper-White J., Dustan D.E. e Boger D.V. (2001) A spectroscopy study of polyelectrolyte solutions under shear. *Polymer* 42, 6981-6989.

Gedde U.W. (1995) *Polymer Physics*, Chapman & Hill Co., London, capítulo 2.

Georgelos P.N. e Torkelson J. M. (1988) The role of solution structure in apparent thickening behavior of dilute PEO/water systems. *J. Non-Newtonian Fluid Mech.* 27, 191-204.

Gilbaarg D. e Anderson R.A. (1948) Influence of atmospheric pressure on the phenomena accompanying the entry of spheres into water. *J. Appl. Phys.* 19, 127-139.

Glass J.E. (1968) Adsorption characteristics of water-soluble polymers. I. Poly(vinyl alcohol) and Poly(vinylpyrrolidone) at the aqueous-air interface. *J. Phys. Chem.* 72, 4450-4458.

Goldin M., Yerushalmi J., Pfeffer R. e Shinnar R. (1969) Breakup of a laminar capillary jet of a viscoelastic fluid. *J. Fluid Mech.* 38, 689-711.

Green F. J. (1991) *The Sigma-Aldrich Handbook of Stains, Dyes and Indicators*, Aldrich Chemical Company, Inc., Milwaukee, pg. 221.

Güner (1999) Unperturbed dimensions and the theta temperature of dextran in aqueous solutions. *J. Appl. Polymer Sci.* 72, 871-876.

Güner A. e Kibarer G. (2001) The importance role of thermodynamic interaction parameter in the determination of theta temperature, dextran/water system. *Eur. Polymer J.* 37, 619-622.

Gupta R.K., Nguyen D.A. e Sridhar T. (2000) Extensional viscosity of dilute polystyrene solutions: effect of concentration and molecular weight. *Phys. Fluids* 12, 1296-1318.

Hand J.H. e William M.C. (1971) The role of polymer conformation in drag reduction. *Chem. Eng. Prog. Symp. Series* 67, 6-9.

Hakansson B., Nydén M. e Söderman O. (2000) The influence of polymer molecular-weight distributions on pulsed field gradient nuclear magnetic resonance self-diffusion experiments. *Colloid Polym. Sci.* 278, 399-405.

Harding S.E. (1997) The intrinsic viscosity of biological macromolecules. Progress in measurement, interpretation and application to structure in dilute solution. *Prog. Biophys. Molel. Biol.* 68, 207-262.

Harlow F.H. e Sannon J.P. (1967) The splash of a liquid drop. *J. Appl. Phys.* 38, 3855-3866.

Harrison G.M., Mun R., Cooper G. e Boger D.V. (1999) A note on the effect of polymer rigidity and concentration on spray atomisation. *J. Non-Newtonian Fluid Mech.* 85, 93-104.

Hatfield J.W. e Quake S.R. (1999) Dynamic properties of an extended polymer in solution. *Phys. Rev. Lett.* 82, 3548-3551.

Hemker D.J., Garza V. e Frank C.W. (1990) Complexation of poly(acrylic acid) and poly(methacrylic acid) with pyrene end-labeled poly(ethylene glycol) - pH and fluorescence measurements. *Macromolecules* 23, 4411-4418.

Hershey H.C. e Zakin J.L. (1967) A molecular approach to predicting the onset of drag reduction in the turbulent flow of dilute polymer solutions. *Chem. Eng. Sci.* 22, 1847-1857.

Heyward J.J. e Ghiggino K.P. (1989) Fluorescence polarization of the poly(acrylic acid)/poly(ethylene oxide) interpolymer complex in aqueous solution. *Macromolecules* 22, 1159-1165.

- Hobbs P.V. e Kezweeny A.J. (1967) Splashing of a water drop. *Nature* 155, 1112-1114.
- Hobbs P.V. e Osheroff T. (1967) Splashing of drops on shallow liquids. *Nature* 158, 1184-1186.
- Hoyt J.W. (1965) A turbulent-flow rhometer. Symp. Rheol ASME, 71-82.
- Hoyt J. W. (1966) Friction reduction as an stimator of molecular weight. *J. Polymer Sci.* 4, 713-716.
- Hoyt J.W. (1989) Use of high-polymer solutions as an aid in flow visualization. Flow Visualization - Fluid Eng. Division (ASME), 81-86.
- Hoyt J.W., Taylor J.J. e Altman R.L. (1980) Drag reduction -jet breakup. Correlation with kerosene-baes additives. *J. Rheol.* 24, 685-699.
- Hoyt J.W., Taylor J.J. e Runge C.D. (1974) The structure of jets of water and polymer solution in air. *J. Fluid Mech.* 63, 635-640.
- Hsiao M., Lichter S. e Quintero L.G. (1988) The critical Weber number for vortex and jet formation for drops impining on a liquid pool. *Phys. Fluids* 31, 3560-3562.
- Ikawa T., Abe K. Honda K. e Tsuchida E. (1975) Interpolymer complex between poly(ethylene oxide) and poly(carboxylic acid). *J. Polym. Sci. Poly. Chem. Ed.* 13, 1505-1514.
- Iliopoulos I. e Audebert R. (1985) Influence of concentration, molecular weight and degree of neutralization of polyacrylic acid on interpolymer complexes with polyoxyethylene. *Polym. Bull.* 13, 171-178.
- Iliopoulos I. e Audebert R. (1988) Polymer complexes stabilized through hydrogen bonds: a semiquantitative theoretical model. *J. Polym. Sci. B* 26, 2093-2112.
- Iliopoulos I. e Audebert R. (1991) Complexation of acrylic-acid copolymer with polybases: importance of cooperative effects. *Macromolecules* 24, 2566-2573.
- Iliopoulos I., Audebert R. e Quivoron C. (1987) Reversible polymer complexes stabilized through hydrogen bonds. *ACS Symp. Ser.* 350, 72-86.
- Iliopoulos I., Halary J.L. e Audebert R. (1988a) Polymer complexex stabilized through hydrogen bonds. Influences of "structures defects" on complex formation: viscometry and fluorescence polarization measurements. *J. Polym. Sci. A* 26, 275-284.
- Iliopoulos I., Halary J.L. e Audebert R. (1988b) Polymer complexex stabilized through hydrogen bonds. Influences of "structures defects" on complex formation: potentiometric study. *Eur. Polym. J.* 24, 171-175.
- Inge C., Johansson A.V. e Lindgren E.R. (1979) Effects of Congo red on the drag reduction properties of polyethylene oxide. *Phys. Fluids* 22, 824-829.
- Israelachvili J. (1997) The different faces of poly(ethylene glycol). *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 94, 8378-8379.

- Jones A.T. (1920) The sounds of splashes. *Science* 52, 295-296.
- Kalashnikov V.N. (2002) Degradation accompanying turbulent drag reduction by polymer additives. *J. Non-Newtonian Fluid Mech.* 103, 105-121.
- Kawaguchi S., Imai G., Suzuki J., Miyahara A., Kitano T. e Ito K. (1997) Aqueous solution properties of oligo- and poly(ethylene oxide) by static light scattering and intrinsic viscosity. *Polymer* 38, 2885-2891.
- Kemp M. (1998) Stilled splashes. *Nature* 396, 633.
- Kenis P.R. (1971) Turbulent flow friction reduction effectiveness and hydrodynamic degradation of polysaccharides and synthetic polymers. *J. Applied Polymer Sci.* 15, 607-618.
- Kim H.Y., Choi K.S. e Chung I.J., (1998) Effects of polydispersity on relaxation mechanisms and viscoelastic properties of entangled linear polymers. *Macromolecules* 21, 3171-3178.
- Kim M.W. (1997) Surface activity and property of polyethyleneoxide (PEO) in water. *Colloids Surf*, 145-154.
- Kim O.K., Choi L.S., Long T., McGrath K., Armistead J.P. e Yoon T.H. (1993) Unusual complexation behavior of poly(acrylic acid) induced by shear. *Macromolecules* 26, 379-384.
- Kinugasa S., Nakahara H., Kawahara J., Koga Y. e Takaya H. (1996) Static light scattering from poly(ethylene oxide) in methanol. *J. Polymer Sci. B* 34, 583-586.
- Kjellander R. e Florin E. (1981) Water structure and changes in thermal stability of system poly(ethylene oxide)-water. *J. Chem. Soc.* 77, 2053-2077.
- Klein J. (2000) Smart Polymer Solutions. *Nature* 405, 745-746.
- Kok C.M. e Rudin A. (1981) Relationship between the hydrodynamic radius and the radius of gyration of a polymer in solution. *Makomol. Chem. Rapid Commun.* 2, 655-659.
- Kolte M.I. e Szabo P. (1999) Capillary thinning of polymeric filaments. *J. Rheol.* 43, 609-625.
- Krupers M.J., van der Gaag F.J. e Feijen J. (1996) Complexation of poly(ethylene oxide) with poly(acrylic acid-co-hydroxyethylmethacrylate)s. *Eur. Polym. J.* 6, 785-790.
- Kulicke W.M., Kötter M. e Grägem H., (1989) *Drag Reduction Phenomenon with Special Emphasis on Homogeneous Polymer Solutions - Polymer Characterization/Polymer Solutions*; Springer-Verlag, Berlin, 1-45
- Lacey P.M.C. (1974) Drag-reduction by long-chain polymers. *Chem. Eg. Sci.* 29, 1495-1496.
- Lee J.K. e Berman N.S. (1996) Tensile stress measurements of dilute polymer solutions containing traces of salts and dyes. *J. Rheol.* 40, 1015-1025.

- Leng L.J. (2001) Splash formation by spherical drops. *J. Fluid Mech.* 427, 73-105.
- Leuchtag H.R. (1978) Polymer additives reduce fluid drag in turbulent flow. *Phys. Today* 31, 17-19.
- Levin Z. e Hobbs P.V. (1971) Splashing of water drops on solid and wetted surfaces: Hydrodynamics and charge separation. *Phil. Trans. Roy. Soc. London A* 269, 555-585.
- Lide D.R. (ed) (1989) *CRC Handbook of Chemistry and Physics : A Ready Reference Book of Chemical and Physical Data*, 67<sup>th</sup> Edition, CRC Press. Inc., New York, pg. F-37.
- Lindner A., Vermant J., Bonn D. (2003) How to obtain the elongational viscosity of dilute polymer solutions? *Physica A* 319, 125-133.
- Little R.C. e Wiegard M. (1970) Drag reduction and structural turbulence in flowing poliox solutions. *J. Appl. Polym. Sci.* 14, 409-419.
- Liu K. e Parsons J.L. (1969) Solvente effect on the preferred conformation of poly(ethyelene glycols). *Macromolecules* 2, 529-533
- Lu X. e Weis R.A. (1995) Phase behavior of blends of poly(ethylene glycol) and partially neuralized poly(acrylic acid). *Macromolecules* 28, 3022-3029.
- Lucas E.F., Soares B.G. e Monteiro E.M. (2001) *Caracterização de Polímeros - Deteminação de Peso Molecular e Análise Térmica*, E-papers, Rio de Janeiro, capítulo 6.
- Lumley J.L. (1969) Drag reduction by additives. *Ann. Rev. Fluid Mech.* 1, 367-384.
- Macdonald O.C. e McCartney H.A. (1988) A photographic technique for investigating the splashing of water drops on leaves. *Ann. Appl. Biol.* 113, 27-638.
- Macklin W.C. e Hobbs P.V. (1969) Subsurface phenomena and the splashing of drops on shallow liquids. *Nature* 166, 107-108.
- Macklin W.C. e Metaxas G.J. (1976) Splashing of drops on liquid layers. *J. Appl. Phys.* 47, 3963-3970.
- Malkin A.Y., Nesyn G.V., Ilyusnikov A.V. e Manzhai V.N. (2001) A method for monitoring polymer reaction in very dilute solutions. *J. Non-Newtonian Fluid Mech.* 97, 195-206.
- Manual de Operação do densímetro DMA 58, Anton Paar, 87-88.
- Manzello S.L. e Yang J.C. (2002) The influence of liquid pool temperature on the critical impact Weber number for splashing. *Phys. Fluids* 15, 257-260.
- Mao T., Kuhn D.C.V. e Tran H. (1997) Spread and rebound of liquid droplets upon impact on flat surfaces. *AIChE J.* 43, 2169-2179.
- Matthys E.F. (1991) Heat tranfer, drag reduction and fluid characterization for turbulent flow of polymer solutions: recents and reseach nedds". *J. Non-Newtonian Fluid Mech.* 38, 313-342.

May A. (1952) Vertical entry of missiles into water. *J. Appl. Phys.* 23, 1362-1372.

May A. e Woodhull J.C. (1950) The virtual massa of a sphere entering water vertically. *J. Appl. Phys.* 21, 1285-1289.

McCormick C.L., Hester R.D., Morgan S.E. e Safieddine A.S. (1990a) Water-soluble copolymers. XXX: Effects on molecular structure on drag reduction efficiency. *Macromolecules* 23, 2124-2131.

McCormick C.L., Hester R.D., Morgan S.E. e Safieddine A.S. (1990b) Water-soluble copolymers. XXXI: Effects on molecular parameters, solvation, and polymer associations on drag reduction performance.. *Macromolecules* 23, 2132--2139.

Miyoshi T., Takegoshu K. e Hikichi K. (1997) High-resolution solid state  $^{13}\text{C}$  N.M.R. study of the interpolymer interaction, morphology and chain dynamics of the poly(acrylic acid)/poly(ethylene oxide) complex. *Polymer* 10, 2315-2320.

Morawetz H. (1987) Application of fluorescence techniques for the study of polymer solutions. *ACS Symp. Series.* 358, 37-43.

Morgan S.E. e McCormick C.L. (1990) Water soluble copolymers. XXXII: Macromolecular drag reduction. A review of predicitive theories and the effects of polymer structure. *Prog. Polym. Sci.* 15, 507-549.

Mourougou-Candoni N., Prunet-Foch B., Legay F., Vignes-Aadler M. e Wong K. (1997) Influence of dynamic surface tension on the spreading of surfactant solution droplets impacting onto a low-surface-energy solid substrate. *J. Colloid Interface Sci.* 192, 129-141.

Mun R.P., Byars J.A. e Boger D.V. (1998) The effects of polymer concentration and molecular weight on the breakup of laminar capillary jets. *J. Non-Newtonian Fluid Mech.* 74, 285-297.

Mundo C., Sommerfeld M. e Tropea C. (1995) Droplet-wall collisions: Experimental studies of the deformation and breakup process. *Int. J. Multiphase Flow* 21, 151-173.

Myagchenkov V.A., Chichkanov S.V. e Proskurina V.E. (2002) Thoms effect as influenced by the concentration and molecular parameters of the cationic copolymer of acrilamide, *Russian J. App. Chem.* 75, 1485-1488.

Nigen S. e Walters K. (2001) On the two-dimensional splashing expreiment for Newtonian and slightly elastic liquids. *J. Non-Newtonian Fluid Mech.* 97, 233-250.

Nurkeeva Z.S., Mun G.A., Khutoryanskiy V.V. e Sergaziev A.D. (2001) Complex formation between poly(vinyl ether of diethyleneglycol) and polyacrylic acid. 1. Effect of low molecular salts and phenols additives. *Eur. Polym. J.* 37, 1233-1237.

Nurkeeva Z.S., Mun G.A., Khutoryanskiy V.V., Zotov A.A., Mangazbaeva R.A. (2000) Interpolymer complexex of poly(vinyl ether) of ethylene glycol with

poly(carboxylic acids) in aqueous, alcohol and mixed solutions. *Polymer* 41, 7647-7651.

Odell J.A., Muller A.J. Narh K.A. e Keller A. (1990) Degradation of polymer solutions in extensional flows. *Macromolecules* 23, 3092-3103.

Okubo T. (1989) Extraordinary properties of synthetic and biological polyelectrolytes in deionized solution. 1. Extended conformation of poly(acrylic acid). *J. Phys. Chem.* 93, 6860-6863.

Osada Y. (1979) Equilibrium study of polymer-polymer complexation of poly(methacrylic acid) and poly(acrylic acid) with complementary polymers through cooperative hydrogen bonding. *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* 17, 3485-3498.

Park H, Carr W.W., Zhu J. e Morris J.F. (2003) Single drop impaction on a solid surface. *AIChE J.* 49, 2461-2471.

Pascual B., Gurruchaga M., Ginebra M.P., Gil F.J., Planell J.A., Vázquez B., Román J.S. e Goni I. (1999) Modified acrylic bone cement with high amounts of ethoxytriethyleneglycol methacrylate. *Biomaterials* 20, 453-463.

Patterson G.K., Zakin J.L. e Rodriguez J.M. (1969) Drag reduction polymer solutions, soap solutions and solid particle suspensions in pipe flow. *Ind. Eng. Chem.* 61, 22-30.

Peiffer D.G., Kim M.W. e Lundberg R.D. (1986) Influence of an elongational flow field on random coil and rod-like polymers in solution. *Polymer* 27, 493-502.

Penna A.L.B. (2002) Hidrocolóides - usos em alimentos. *Food Ingredients - Caderno de Tecnologia de Alimentos & Bebidas* 17, 58-64.

Peregrine D.H. (1981) The fascination of fluid mechanics. *J. Fluid Mech.* 106, 59-80.

Perkins T.T., Smith D.E. e Chu S. (1997) Single polymer dynamics in an elongational flow. *Science* 276, 2016-2021.

Peterlin A. (1970) Molecular model of drag reduction polymer solutes. *Nature* 227, 598-599.

Petrova T., Rashkov I., Baranovsky V. e Borisov G. (1991) Nonspecific interactions in polymer-polymer reactions - 1. Complex formation between polycarboxylic acids and 5-nitro-8-quinolinoxyl derivatives of polyethylene glycols. *Eur. Polym. J.* 27, 189-192.

Peysen P. e Little R.C. (1971) The drag reduction of dilute polymer solutions as a function of solvent power, viscosity and temperature. *J. Applied Polymer Sci.* 15, 2623-2637.

Phukan S., Kumar P., Panda J., Nayak B.R., Tiwari K.N. e Singh R.P. (2001) Application of drag reducing commercial and purified guar gum for reduction of energy requirement of sprinkler irrigation and percolation rate of the soil. *Agric. Water Manag.* 47, 101-118 (2001).

Pigorsch E., Elhaddaqui A. e Turrel S. (1994) Spectroscopy study of pH and solvent effects on the structure of Congo red and its binding mechanism to amyloid-like proteins. *Spectroc. Acta* 12, 2145-2152.

Pigorsch E., Elhaddaqui A. e Turrel S. (1995) Studies of the binding mechanism of Congo red to poly(L-lysine) by absorption and circular dichroism spectroscopy. *J. Mol. Struct.* 348, 61-64.

Polik W.F. e Burchard W. (1983) Static light scattering from aqueous poly(ethylene oxide) solutions in the temperature range 20-90°C. *Macromolecules* 16, 978-982.

Pradip, Maltesh C., Somasundaran P., Kulkarni R.A. e Gundiah S. (1991) Polymer-polymer complexation in dilute aqueous solutions: poly(acrylic acid)-poly(ethylene oxide) and poly(acrylic acid)-poly(vinylpyrrolidone). *Langmuir* 7, 2108-2111.

Prosperetti A. e Oguz H.N. (1993) The impact of drops on liquid surfaces and the underwater noise of rain. *Annu. Rev. Fluid Mech.* 25, 577-602.

Qian J.W., Wang M., Han D.L. e Cheng R.S. (2001) A novel method for estimating unperturbed dimension  $[\eta]_0$  of polymer from the measurement of its  $[\eta]$  in a non-theta solvent. *Eur. Polym. J.* 37, 1403-1407.

Ramakrishnan B.C. e Rodriguez F. (1973) Drag reduction in nonaqueous liquids. *AIChE Symp. Series* 69, 52-57.

Range K. e Feuillebois F. (1998) Influence of surface roughness on liquid drop impact. *J. Colloid Interface Sci.* 203, 16-30.

Rangelov S. e Brown W. (2000) Microgel formation in high molecular weight poly(ethylene oxide). *Polymer* 41, 4825-4830.

Reed H.L. (1991) Gallery of fluid motion. *Phys. Fluids A* 3, 2027-2037.

Rein M. (1993) Phenomena of liquid drop impact on solid and liquid surfaces. *Fluid Dyn. Res.* 12, 61-93.

Rein M. (1996) The transitional regime between coalescing and splashing drops. *J. Fluid Mech.* 306, 145-165.

Rodriguez F. e Mesler R. (1985) Some drops don't splash. *J. Colloid Interface Sci.* 106, 347-352.

Rodriguez F. e Mesler R. (1988) The penetration of drop-formed vortex rings into pools of liquids. *J. Colloid Interface Sci.* 121, 121-129.

Roterman I., Króí M., Nowak M., Konieczny L., Rybarska J., Stopa B., Piekarska B. e Zemanek G. (2001) Why Congo red binding is specific for amyloid proteins - model studies and computer analysis approach. *Med. Sci. Monit.* 7, 771-784.

Rouse P.E. (1953) A theory of the linear viscoelastic properties of dilute solutions of coiling polymers. *J. Chem. Phys.* 21, 1272-1280.

Rouse P.E. e Sittel K. (1953) Viscoelastic properties of dilute polymer solutions. *J. Appl. Phys.* 24, 690-696.

Rozhkov A., Prunet-Foch B. e Vignes-Adler M. (2003) Impact of drops of polymer solutions on small targets. *Phys. Fluids* 15, 2006-2019.

Ryskin G. (1987) Turbulent drag reduction by polymers: A quantitative theory. *Phy. Rev. Lett.* 59, 2059-2062.

Sabadini E. e Alkschbirs M.I. (2001) Drag reduction studied by splashing visualization. *J. Visualization* 4, 217-222.

Sabadini E. e Alkschbirs M.I. (2002) Drag reduction in polyme solutions based on splash visualization. *Exp. Fluids* 33, 242-248.

Sakanishi A. (1968) Dynamic viscoelastic properties of dilute polyisobutylene solutions. *J. Chem Phys.* 48, 3850-3858.

Scheller B.L. e Busfield D.W. (1995) Newtonian drop impact with a solid surface. *AIChE J.* 41, 1357-1367.

Scott J.C. e Stephens R.W. (1972) Use of moiré fringes in investigating surface wave propagation in monolayers of soluble polymers. *J. Acoust. Soc. Am.* 52, 871-878.

Sellin R.H.J., Hoyt J.W. e Srivener O. (1982a) The effect of drag-reducing additives on fluid flows and their industrial applications. Part 1: Basic aspects. *J. Hydraul. Res.* 20, 29-68.

Sellin R.H.J., Hoyt J.W., Pollert J., Scrivener O. (1982b) The effect of drag-reducing additives on fluid flows and their industrial applications. Part 2: Present applications and future proposals. *J. Hydraul. Res.* 20, 235-292.

Shah D. e Ecanow B. (1974) Effect of temperature and sodium chloride on drag reduction by sodium carboxymethylcellulose and guar gum. *J. Pharmac. Sci.* 63, 1164-1165.

Sharma P.S., Gupta S.C. e Foste G.R. (1995) Raindrop-induced soil detachment and sediment transport from interrill areas. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 59, 727-734.

Shaw D.J. (1980) *Introduction to Colloid and Surface Chemistry*, Butterworth & Co Ltd., London, capítulos 5 e 6.

Shenoy A.V. (1984) A review on drag reduction with special reference to micellar systems. *Colloid Polymer Sci.* 262, 319-337.

Shibayama M, Ikkai F, Moriwaki R. e Nomura S. (1994a) Complexation of poly(vinyl alcohol)-Congo red aqueous solutions.1. Viscosity behavior and gelation mechanism. *Macromolecules* 27, 1738-1743

Shibayama M, Moriwaki R., Ikkai F. e Nomura S. (1994b) Viscosity behavior of weakly charged polymer-ion complexes comprising poly(vinyl alcohol) and Congo red. *Polymer* 35, 5716-5721.

- Shin J. e McMahon T.A. (1990) The tuning of a splash. *Phys. Fluid A* 2, 1312-1317.
- Silverstein R.M., Bassler G.C. e Morrill T.C. (1991) *Spectrometric Identification of Organic Compounds*, John Wiley & Sons Inc., New York, 5<sup>th</sup> Edition, 208-210.
- Slater A.C. (1964) *Minerais e Minérios*, 3<sup>a</sup> Edição, Editora LEP S.A., São Paulo, pg. 133-134.
- Smith D.E., Babcock H.P. e Chu S. (1999) Single-polymer dynamics in steady shear flow. *Science* 283, 1724-1727.
- Smith D.E. e Chu S. (1998) Response of flexible polymers to a sudden elongational flow. *Science* 281, 1335-1340.
- Smitter L.M., Guédez J.F., Müller A.J. e Sáez A.E. J. (2001) Interactions between poly(ethylene oxide) and sodium dodecyl sulfate in elongational flows *Colloid Interface Sci.* 236, 343-353.
- Spitzer M., Sabadini E. e Loh W. (2002) Poly(ethylene glycol) or Poly(ethylene oxide)? Magnitude of end-group contribution to the partitioning of ethylene oxide oligomers and polymers between water and organic phases. *J. Braz. Chem. Soc.* 13, 7-9.
- Sreenivasa K. e White C.M. (2000) The onset of drag reduction by polymer additives, and the maximum drag reduction asymptote. *J. Fluid Mech.* 409, 149-164.
- Stelter M., Brenn G., Yarin A.L., Singh R.P. e Durst F. (2000) Validation and application of a novel elongational device for polymer solutions. *J. Rheol.* 44, 595-616.
- Stelter M., Brenn G., Yarin A.L., Singh R.P. e Durst F. (2002) Investigation of the elongational behavior of polymer solutions by means of an elongational rheometer. *J. Rheol.* 46, 507-527.
- Stilbs P. (1987) Fourier transform pulsed-gradient spin-echo studies of molecular diffusion. *Progr. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.* 19, 1-45.
- Teraoka I. (2002) *Polymer Solutions - An Introduction to Physical Properties*, John Wiley & Sons Inc., New York, cap. 3, pg 221-243.
- Thirumalai D. e Bhattacharjee J.K. (1996) Polymer-induced drag reduction in turbulent flows. *Phys. Rev. E* 53, 546-551.
- Thoroddsen S.T. e Sakakibara J. (1998) Evolution of the fingering pattern of an impacting drop. *Phys. Fluids A* 10, 1359-1374.
- Thoroddsen S.T. e Shen A.Q. (2001) Granular jets. *Phys. Fluids* 13, 4-6.
- Toms B.A. (1977) On the early experiments on drag reduction by polymers. *Phys. Fluids* 20, S3-5.

Türker L., Güner A., Yigit F. e Güven O. (1990) Spectrophotometric behavior of polyvinylpyrrolidone in aqueous and nonaqueous media (I). *Colloid Polym. Sci.* 268, 337-344.

Uceta M.A.L. e Zubiaga A.H. (1991) *Técnicas de Caracterización de Polímeros*, 1<sup>st</sup> Edition, Universidad Nacional de Educación a Distancia – Facultad de Ciencias, Madrid, capítulo 9.

van de Sande E., Smith J.M. e Oord J.J.J. (1974) Energy transfer and cavity formation in liquid-drop collisions. *J. Appl. Phys.* 45, 748-753.

Venohr H., Fraaije V., Strunk H. e Borchard W. (1998). Static and dynamic light scattering from aqueous poly(ethylene oxide) solutions. *Eur. Polym. J.* 34, 723-732.

Virk P.S. (1975) Drag reduction fundamentals. *AIChE J.* 21, 625-656.

Whistler R.L. e Smart C.L. (1953) *Polysaccharide Chemistry*, Academic Press Inc., New York, caps. 7 e 14.

White A. e Hemmings J.A.G. (1976) *Drag Reduction by Additives - Review and Bibliography*. BHRA Fluid Engineering, pg. 1-68.

Wood P.J. (1980) Specificity in the interaction of direct dyes with polysaccharides. *Carbohydr. Res.* 85, 271-287.

Worthington A.M. (1882) On impact with a liquid surface. *Proc. Roy. Soc. London A* 188, 217-230.

Worthington A.M. e Cole S.R. (1896) Impacting with a liquid surface studied by means of instantaneous photography. *Proc. Roy. Soc. London A* 355, 250-251.

Zimm B.H. (1956) Dynamics of polymer molecules in dilute solution: viscoelasticity, flow birefringence and dielectric loss. *J. Chem. Phys.* 24, 269-278.

## APÊNDICE 1

On the early experiments on drag reduction by polymers<sup>a)</sup>

B. A. Toms

*Department of Chemistry, University of Birmingham, Birmingham B15 2TT, England*

Mr. Chairman, ladies and gentlemen,

This is a great occasion for me, one which I could never have foreseen or will ever forget. It is both an honor and a pleasure to be here, and I feel that the Organizing Committee has paid me a generous compliment by inviting me to attend the Symposium and to speak on this social occasion. I would like to express my sincere thanks for this friendly and hospitable gesture of recognition.

Since my contribution to the symposium program is intended to be personal and reminiscent, I may begin by recalling that my original experiments on drag reduction by polymers were done exactly thirty years ago, in the summer of 1946. The results I got were presented two years later at an international congress on Rheology which was held at Scheveningen, in Holland, and they were eventually published in 1949.<sup>1</sup>

I have to admit that that single paper was the only contribution I ever made to the study of turbulent fluid motion but, as things turned out, the agony of compressing it into the required 1500 words has been well rewarded. It has been very widely quoted and has helped (apparently) to set off a virtual explosion of research and development work in many countries; but, the "explosion" was delayed for something like a decade and most of the modern work has been done during the past 15 years.

The astonishing variety, complexity, and specialization of contemporary research makes it almost impossible for a bystander like myself to appreciate the present state of knowledge or even to comprehend all that is going on. I think it would be fair to say, quite simply and entirely without derogation, that in spite of all that has been achieved, and there have been several significant advances, both practical and theoretical, the phenomenon of turbulent drag reduction by additives remains an enigma today.

On this pleasant and relaxed occasion, near the end of a grueling week, it may be of some interest if I recall and explain briefly how it all began. After all, a modern mining engineer may still learn something from an early prospector who found a nugget and brought it back for everyone to see. Why did he go to that particular place, and did he just dig at random? My story is prosaic but I think it illustrates how scientists work and what can be involved in transforming a strange observation into an accepted discovery.

The background to my work was some experience in the mechanical degradation of polymers which I had gained during World War II in connection with the manufacture of polymer solutions. Among the technical problems encountered was that of securing constancy in the rheological properties of the finished product. It was soon established that a prime cause of variation was the actual breakage of linear macromolecules which accompanied vigorous stirring or shaking, but thirty years ago this phenomenon was less familiar than it is today. It then seemed almost unbelievable and was quite inexplicable since it was not always clearly associated with large nominal rates of shear and depended, somewhat capriciously, on the molecular size-distribution of the polymer. However, there was no time in those days for fundamental study and the practical problem was solved empirically; but, the occurrence of mechanical degradation intrigued me and I wanted to know more about it.

When the war ended, I joined the newly-opened Courtauld's Fundamental Research Laboratory at Maidenhead (in Berkshire, England) and was fortunate to be able to discuss the feasibility of investigating mechanical degradation with G. S. Hartley, who was my immediate boss. We agreed that there might be some connection between degradation and turbulence although neither of us, being mere chemists, understood turbulent fluid motion in precise hydrodynamical terms. After searching the literature, however, I realized that almost nothing was known about the characteristics of turbulence in polymer solutions and that I would have to determine some of the basic facts myself before I could seek a correlation with degradation.

I therefore settled down early in 1946 to find out what I could about the transition from laminar to turbulent flow when some typical polymer solutions passed through a straight narrow tube under increasing pressure. This work was done with dilute solutions of high molecular weight poly(methyl methacrylate) in monochlorobenzene mainly because I happened to have enough of both these materials for a lengthy investigation. (In those days, just after the war, there were frustrating shortages in Britain of both chemicals and ordinary laboratory equipment, so that one used whatever came to hand). My apparatus was very simple and quite crudely constructed, although I was lucky

<sup>a)</sup>Address at the Banquet of the IUTAM Symposium on Structure of Turbulence and Drag Reduction.

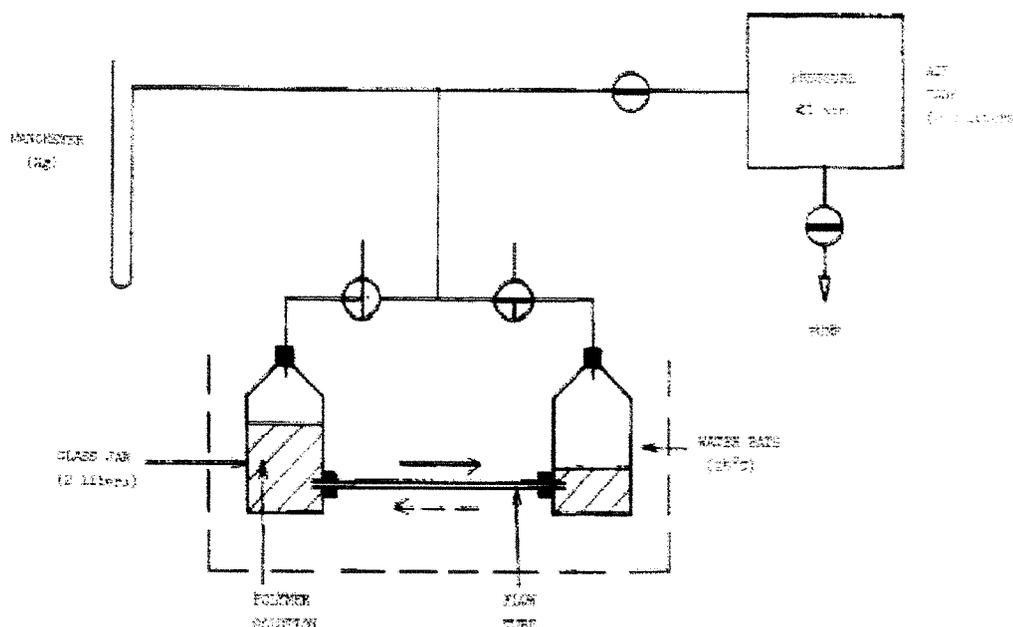


FIG. 1. Flow apparatus.

enough to obtain a single length of precision-bore brass tube which could be cut into pieces to produce a set of matching flow tubes of different lengths, including some with specially shaped entrances. Each flow tube was fitted with a pair of rubber bungs which were inserted into the base holes of two glass aspirator jars. This gave me a flow apparatus (Fig. 1) consisting of a horizontal tube with a reservoir at each end which could be immersed in a water bath kept at constant temperature. Two liters of polymer solution were used in an experiment, and each reservoir was about half-full when the air pressure was the same in both. Movement of the solution through the flow tube was achieved pneumatically by reducing the air pressure in one jar while the pressure in the other remained atmospheric. I was thus able to measure, quite accurately with a stop watch, the time required for one liter of solution to pass through the tube under a known pressure-head (shown by a mercury U-tube manometer), and I could vary the driving pressure over a fairly wide range.

When the relation between pressure head and rate of flow for a single solution was eventually plotted, it was usually obvious where a departure from laminar flow occurred. Indeed, this generally happened when the Reynolds number was between 2000 and 4000, as in Newtonian liquids. When however, I plotted the rate of flow at constant pressure against the polymer concentration, a remarkable anomaly appeared. In laminar flow the rate decreased as expected, but when the flow was not laminar, and could be regarded as turbulent, the rate of flow at constant pressure actually increased as more polymer was added. This only occurred over a narrow range of (low) polymer concentrations, and I could find no record of any similar behavior in the published literature. The really astounding thing was that in the critical region of concentration, and under turbulent conditions, a polymer solution clearly offered less resistance to flow, under constant pressure, than the solvent itself. This, of course, is the essence of drag reduction, and it was first noticed about the middle of 1946.

When A. H. Wilson (now Sir Alan Wilson), who was in charge of Courtauld's research at that time, heard of these results he arranged for J. G. Oldroyd to visit Maidenhead and discuss their possible implications from the theoretical standpoint. Oldroyd was then working at Cambridge University. I had not previously met him, but he was interested in what I had found and agreed to consider the new evidence in the light of existing theories of nonlaminar flow. He later expressed the opinion that the anomaly which had been detected might conceivably be explained in terms of a wall effect, rather than as evidence of turbulence suppression, but that observations in a second tube of different diameter would be needed to resolve this fundamental question. I agreed to obtain the additional data while he undertook to devise a practical method for analyzing them which would disclose whether or not a wall effect existed in turbulent flow. In the event, as some of you will recall, it did appear that the polymer had introduced a wall effect which could be characterized by an effective coefficient of slip. This important conclusion was reached toward the end of 1946 or early in 1947.

About that time Oldroyd moved to the Maidenhead laboratory and we continued to collaborate. When the plan to hold a rheological conference in Holland in 1948 was announced, we decided to present our work there, in separate papers.<sup>1,2</sup> Thus, the first phase of my research on polymer degradation ended about the middle of 1947; but the

project was not resumed, partly because of laboratory reorganization and partly because the prospect of finding an unambiguous relation between degradation and turbulence now seemed more remote than when I started, and I was not inclined to pursue the study of turbulent flow indefinitely. Instead, Oldroyd and I embarked on a different rheological enterprise (measuring the elasticity of polymer solutions) and this was to engage us, separately and in association, for the next five years. After that I wanted to return to chemical research and did so.

When I recall the rheological congress at Scheveningen, I can remember that only a small number of people expressed interest in my experimental results. Some of them questioned whether the observed flow had really been turbulent while others disliked the proposition of a wall effect, but there was certainly no wild excitement, and very little speculation about possible applications of the phenomenon I had described. After publication of the Congress Proceedings in 1949 I received some requests for reprints of my paper; then, for a period of about 10 years, nothing at all seemed to happen until a trickle of papers appeared, extending my observations to other polymers and other solvents, notably water. By the mid-60's there was a stream of publications and by the end of the decade a small torrent, showing that the interest in drag reduction was not only intense but world wide.

Well, that is how the study of turbulent drag reduction by polymeric additives began, as I remember it, and I hope you may have found some points of interest in the story. The discovery of the phenomenon was accidental in the sense that it was wholly unexpected, but I would stress that it emerged from the performance of a proper scientific experiment in which a significant deviation from normality was detected by an observer who was sufficiently experienced to recognize it and sufficiently sure of his facts to justify reporting them to others.

In conclusion, I return to the present Symposium at which about 45 papers and some remarkable films have been presented and very thoroughly discussed by acknowledged experts from all over the world. I have already expressed my personal pleasure and privilege at being able to attend, but I feel sure that the other foreign visitors here tonight would wish me to convey their collective gratitude to our American hosts for the excellent and most enjoyable arrangements which they made for our reception in Washington, and also to congratulate them most warmly on the undoubted success of this important international scientific meeting.

<sup>1</sup>E. A. Toms, in *Proceedings of the International Congress on Rheology* (North-Holland, Amsterdam, 1949), Sec. II, p. 135.  
<sup>2</sup>J. G. Oldroyd, in *Proceedings of the International Congress on Rheology* (North-Holland, Amsterdam, 1949), Sec. II, p. 130.

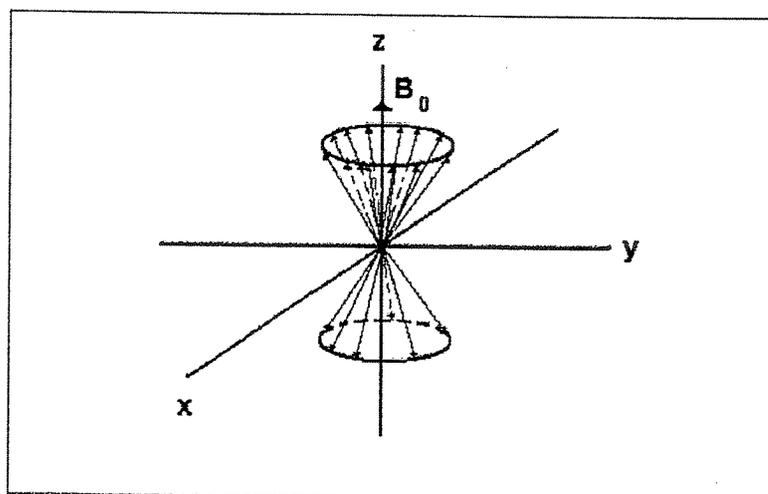
## APÊNDICE 2

### Determinação do coeficiente de difusão pelo uso de gradiente de campo pulsado em RMN.

A dinâmica de partículas coloidais pode ser estudada através de medidas dos tempos de relaxação nuclear. Se um sistema é perturbado e, posteriormente, a fonte de perturbação é removida, então o sistema tende novamente ao equilíbrio. A redistribuição da população entre os níveis de energia envolvidos é caracterizada por um tempo de relaxação característico.

A diferença de população entre os estados quânticos de spin  $\alpha$  e  $\beta$ , resulta em uma magnetização macroscópica,  $\mathbf{M}$ , da amostra. Quando um campo externo ( $B_0$ ) é aplicado (em um eixo arbitrariamente escolhido como  $z$ ), então o componente  $M_z$  sofrerá precessão ao redor de  $B_0$ , com frequência  $w_0$  descrita pela Equação:  $w_0 = \gamma B_0/2\pi$ , onde  $\gamma$  é a razão magnetogírica [1].

Se um pulso de rádio-frequência (rf) na mesma frequência que  $w_0$  é aplicado, então a amostra absorve energia. O vetor magnético de rf,  $B_1$ , rotaciona perpendicularmente ao vetor  $B_0$ , isto é, no plano  $xy$ . Em relação a amostra, podemos considerá-la como contendo um conjunto de núcleos idênticos que sofrem precessão ao longo do eixo  $z$ . Neste caso os núcleos não possuem coerência de fase no plano  $xy$ , no entanto, todos os os momentos dos núcleos, têm o mesmo ângulo com o eixo  $z$  (Figura 1).



**Figura 1** - Precessão dos momentos magnéticos de um conjunto de núcleos idênticos ao redor de  $B_0$ . A maior parte dos momentos nucleares estão orientadas ao longo do eixo z [1].

Desde que a distribuição de Boltzmann favorece a distribuição dos estados de menor energia, então haverá um número maior de núcleos alinhados com  $B_0$ . A distribuição entre os dois estados é perturbada pela aplicação do pulso de rf. A taxa de relaxação dos componentes da magnetização segue as Equações diferenciais de Bloch [1]:

$$\frac{dM_x}{dt} = \gamma(M_y B_0 + M_z B_1 \sin wt) - M_x / T_2 \quad (1)$$

$$\frac{dM_y}{dt} = \gamma(M_z B_1 \cos wt - M_x B_0) - M_y / T_2 \quad (2)$$

$$\frac{dM_z}{dt} = -\gamma(M_x B_1 \sin wt - M_y B_1 \cos wt) - (M_z - M_0) / T_1 \quad (3)$$

onde:  $T_1$  é o tempo de relaxação longitudinal, ou spin-retículo e  $T_2$  é o tempo de relaxação transversal ou spin-spin.

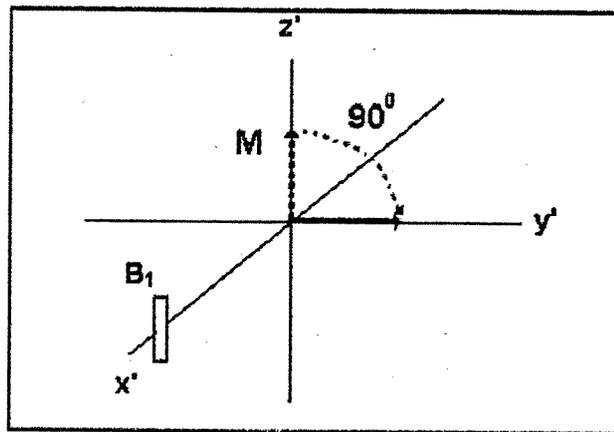
Antes de apresentar as técnicas usadas para a medida do tempo de relaxação é conveniente introduzir o conceito de eixos rotantes. Estes eixos imaginários estão

associados com um sistema de coordenadas ( $x'$ ,  $y'$ ,  $z'$ ) que gira na mesma direção da precessão do momento angular. O campo  $B_1$  roda na mesma frequência que  $M$ , sendo arbitrariamente assinalado ao longo de  $x'$  [1].

Se um pulso de rf, onde a magnitude do campo magnético é  $B_1$ , é aplicado por um tempo  $t_p$ , então  $M$  mudará de um ângulo  $\phi$ , dependendo do tempo em que o campo é aplicado:

$$\phi = \gamma H_1 t_p \quad (4)$$

o pulso ao longo de  $x'$  é ajustado por um tempo  $t_p$ , de forma que  $\phi = 90^\circ$ , conforme mostrado na Figura 2 [1].



**Figura 2** - Mudança do vetor  $M$  devido a um pulso de rádio-freqüência de  $90^\circ$  ao longo de  $x'$  [1].

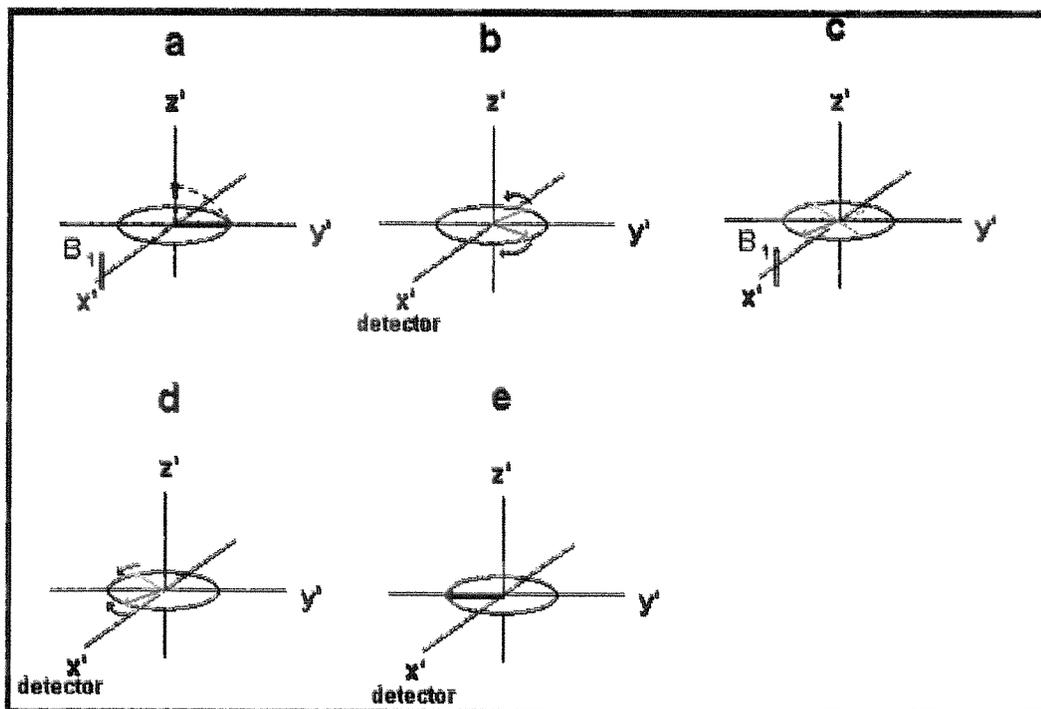
Um detector colocado ao longo do eixo  $y'$  detecta a mudança na magnetização neste eixo. Quando  $B_1$  é removido, a magnetização ( $M_{xy}$ ) retorna para zero. A taxa com que  $M_{xy}$  muda é dada por uma das equações de Bloch integrada [1]:

$$M_{xy(t)} = M_{xy(0)} \exp\left(\frac{-t}{T_2}\right) \quad (5)$$

Desta forma,  $T_2$  pode ser determinado pelo ajuste da equação exponencial, onde  $M_{xy(0)}$  é o valor da magnetização transversa medida logo após o pulso.

As medidas de ecos de spin, desenvolvidas por Hahn, permitem medir o coeficiente de difusão de um soluto. Fundamentalmente, o método consiste na aplicação de uma sequência de pulsos, primeiramente de  $90^\circ$ ; seguido de um pulso de  $180^\circ$  [1-3]

O pulso de  $90^\circ$  ao longo do eixo  $x'$  muda a magnetização  $M$  da amostra do eixo  $z'$  para o eixo  $y'$ , conforme apresentado na Figura 3a. Como o meio não é homogêneo os núcleos da amostra experimentam o campo magnético aplicado com leves diferenças. Com o pulso a magnetização individual macroscópica,  $m_i$ , rotaciona junto com o eixo rotante, entretanto, alguns núcleos rodam mais rápido e outros mais lentamente que o eixo de referência (Figura 3b). Após um tempo  $\tau$ , um outro pulso é aplicado na amostra, este agora de  $180^\circ$  ao longo de  $x'$  (Figura 3c). Com este novo pulso os núcleos que moviam mais rápido que o eixo rotante, na direção do observador, continuarão a mover mais rápido, mas na outra direção (se afastando do “observador” (detector posicionado ao longo do eixo  $x'$ , Figura 3d). Após um certo tempo correspondente à  $2\pi$  todos os  $m_i$  entrarão em fase, ao longo do eixo negativo de  $y'$  (Figura 3e). Neste instante, exatamente após  $2\tau$ , a entrada em fase dos  $m_i$  vetores de magnetização individual, geram um sinal (eco) que pode ser detectado [1, 4]



**Figura 3** - Diagrama esquemático mostrando a ação dos pulsos de RF, usados nas medidas de difusão: (a) pulso de  $90^0$  ao longo do eixo  $x'$ ; (b) rotação dos momentos individuais,  $m_i$  em relação ao sistema de eixos rotantes (velocidade maior e menor que o sistema de eixos rotantes, respectivamente para os vetores representados pelas cores azul e vermelho); (c) efeito de outro pulso aplicado ao longo de  $x'$ , após um tempo  $\tau$ , com ângulo de  $180^0$ ; (d) rotação dos dois vetores após o pulso de  $180^0$ ; (e) em um tempo exatamente igual a  $2\tau$ , os dois vetores entram em fase [1].

Um outro fator que reduz a intensidade dos ecos de spin e a difusão molecular, que ocorre entre as medidas. A amplitude dos ecos de spin segue a seguinte Equação linear:

$$\ln[A_{(\delta)}] = -\gamma^2 G^2 \delta^2 (\Delta - \delta/3) D_f \quad (6)$$

onde:  $G$  é a magnitude do gradiente de campo aplicado,  $D_f$  é o coeficiente de difusão molecular e as variáveis  $\delta$  e  $\Delta$  são variáveis relacionadas ao tempo em que o gradiente é aplicado e o intervalo de tempo entre dois pulsos consecutivos de gradiente. O gradiente de campo é aplicado através da amostra, para permitir “rotular” espacialmente os spins de acordo com suas posições; spins que experimentam um intenso campo magnético sofrem mais intensa precessão. O coeficiente de difusão pode ser então medido pela intensidade da amplitude dos ecos de spins. Este método, conhecido por Método de Stejagal-Tanner, ou PGSE (de Pulsed Field Gradient Spin-Echo) esta esquematicamente representado na Figura 4 [1-3].

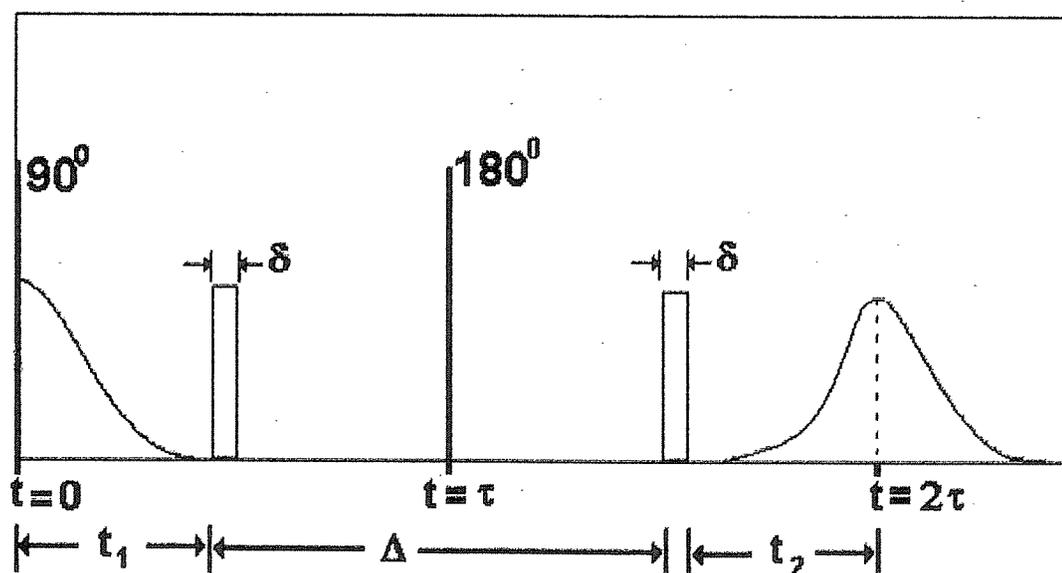
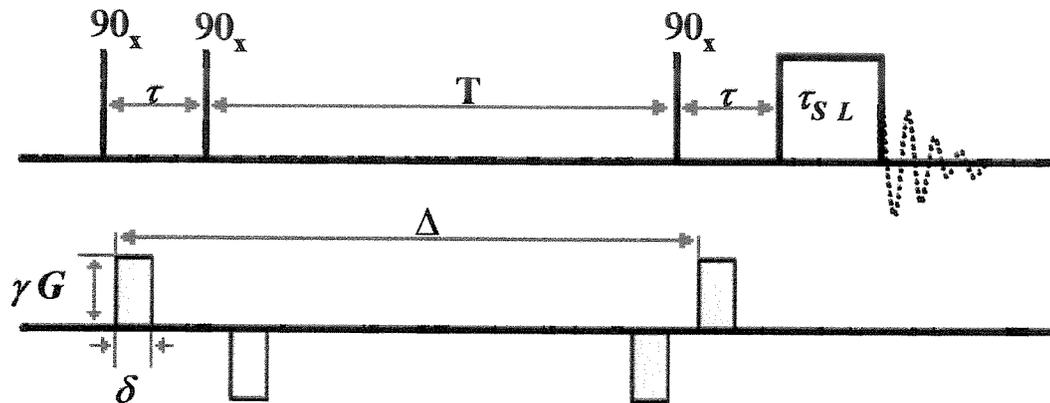


Figura 4 - Esquema do Método de Stejagal-Tanner, usado para medir coeficientes de difusão [3].

Tanner ainda aprimorou esta técnica por dividindo o pulso de RF  $180^\circ$  em dois pulsos de  $90^\circ$ , chamada seqüência de ecos de spin estimulados. [1, 3, 4, 5]. Esta técnica consiste em uma seqüência de três pulsos RF de  $90^\circ$ , onde é aplicado um

pulso de gradiente entre os dois primeiros pulsos RF e um segundo pulso de gradiente após o terceiro pulso RF [3].

O seqüência de pulsos conhecida como CGSTESL (do inglês Compensated Gradient Spin-Lock), Figura 5, faz uso dos pulsos de gradientes com polaridades invertidas, que tem a vantagem de reduzir o efeito 'eddy currents' (correntes elétricas induzidas na amostra, pelo pulso de gradiente de campo magnético, as quais provocam distorções nos sinais de RMN) [3-6].



**Figura 5** - Seqüência GCSTESL [4].

A amplitude do eco para CGSTESL será dada pela Equação 7:

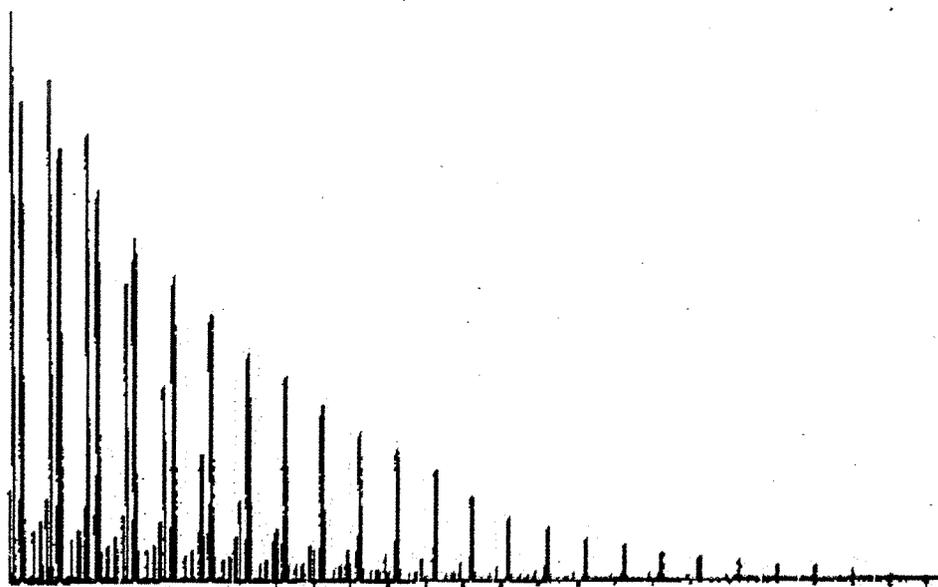
$$\frac{A(T + 2\tau)}{A(0)} = \frac{1}{2} \cdot \exp\left[-\left(\frac{2\tau}{T_2}\right) - \left(\frac{T}{T_1}\right)\right] \cdot \exp\left[-D_f(\gamma G \delta^2)\left(\Delta - \frac{\delta}{3}\right)\right] \quad (7)$$

onde T é o tempo entre o segundo e o terceiro pulso RF de 90°, T<sub>1</sub> é a relaxação longitudinal, δ é a duração do pulso, Δ é o intervalo de tempo entre os inícios dos dois pulsos de gradientes consecutivos [2, 4, 7].

Na Figura 6 está mostrado um decaimento exponencial através das intensidades  $I(q, \nu)$  dos sinais de de RMN, em função da área do gradiente. Este decaimento é descrito pela Equação 8:

$$I(q, \nu) = \sum \left[ A_n(\nu) \cdot \exp \left[ -D_f \left( \Delta - \frac{\delta}{3} \right) q^2 \right] \right] \quad (8)$$

onde  $A_n(\nu)$  é a intensidade dos sinais de RMN para  $q=0$  ( $q=\gamma G \delta$ ) [3, 7].



**Figura 6** - Série de 25 espectros de RMN  $^1\text{H}$  (500 MHz) obtidos variando a intensidade ( $G$ ) dos gradientes de campo pulsados [7].

As limitações da técnica são aquelas inerentes à RMN, por exemplo, baixa sensibilidade e superposição de sinais [7].

### **Referências Bibliográficas**

- [1] Farrar T. C. e Becker E. D. (1971) *Pulse and Fourier Transform NMR - Introduction to Theory and Methods*, Academic Press Inc., New York, capítulo 1.

- [2] Stilbs P. (1986) Fourier transform pulsed-gradient spin-echo studies of molecular diffusion. *Progr. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.* 19, 1-45.
- [3] de Souza A.A. (2001) Um estudo da interação entre íons aromáticos e micelas, em cristais líquidos liotrópicos nemáticos e em soluções isotrópicas, por ressonância magnética nuclear. Tese de Doutorado, IQ-UNICAMP.
- [4] Amadeu N.S. (2004) Estudo de difusão nos sistemas TTAB/NaBr/água e TTAB/decanol/água pelo uso de gradientes pulsados de campo magnético em RMN. Dissertação de Mestrado, IQ-UNICAMP.
- [5] Johnson Jr. C.S. (1999) Diffusion ordered nuclear magnetic resonance spectroscopy: Principles and Applications. *Progr. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.* 34, 203-256.
- [6] Antalek B. (2002) Using pulsed gradient spin echo NMR for chemical mixture analysis: how to obtain optimum results. *Conc. Magn. Reson.* 14, 225-258.
- [7] de Souza A.A. e Laverde Jr. A. (2002) Aplicação da espectroscopia de ressonância magnética nuclear para estudos de difusão molecular em líquidos: A técnica DOSY. *Quím. Nova* 25, 1022-1026.

## APÊNDICE 3

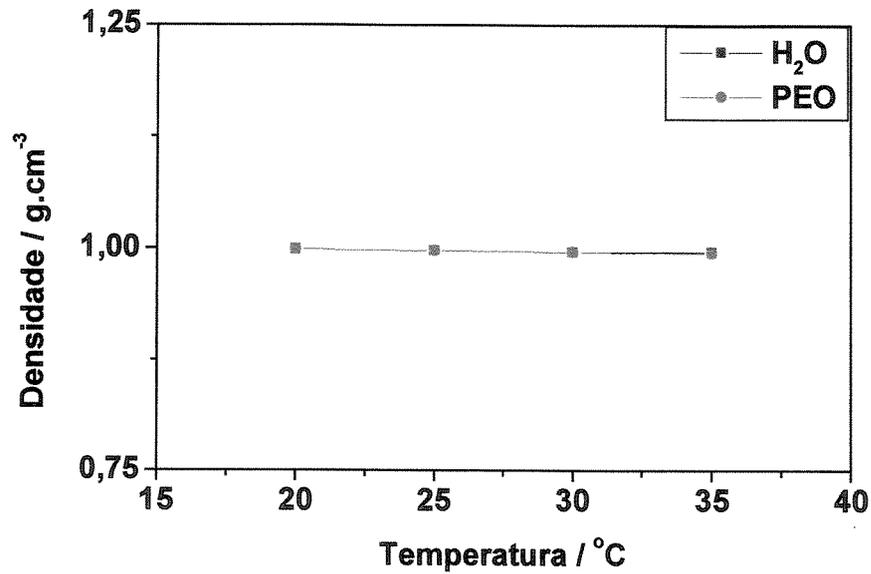


Figura 1 - Densidade em função da temperatura para água e solução de PEO ( $4 \times 10^6$  g.mol<sup>-1</sup>, 40 ppm).

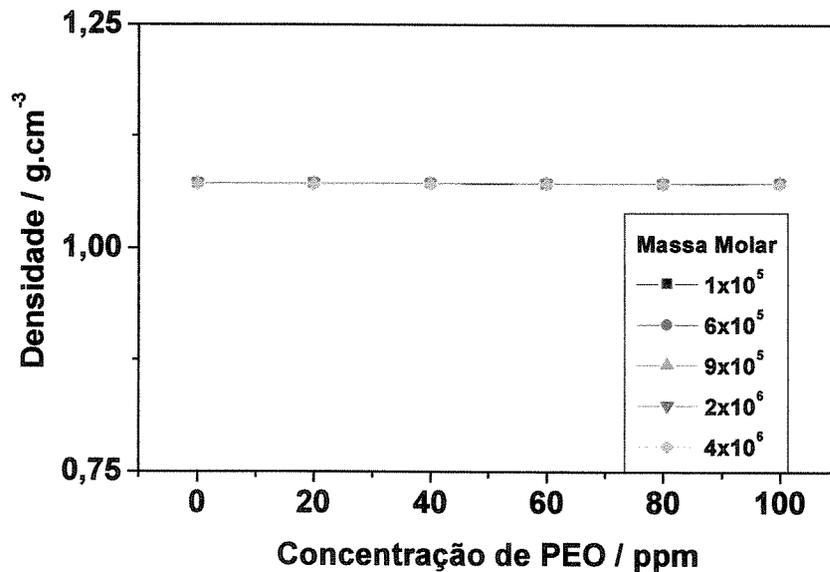


Figura 2 - Densidade em função da concentração de soluções aquosas de PEO para diferentes massas molares.

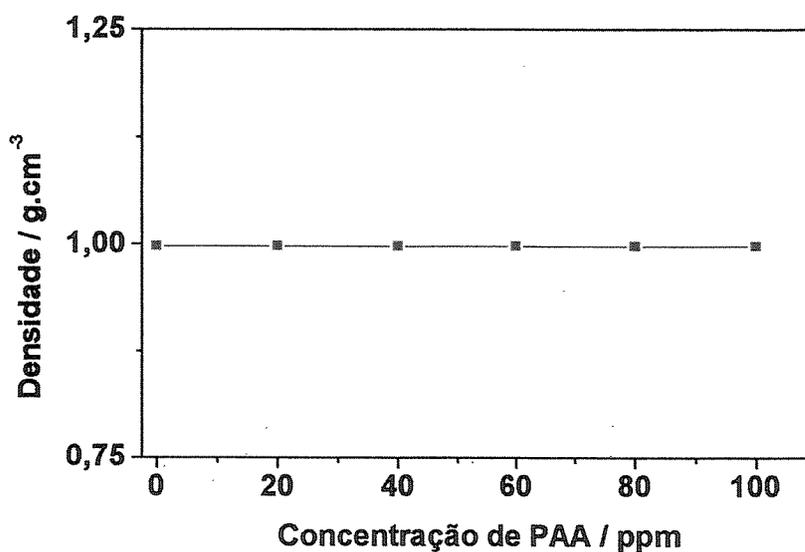


Figura 3 - Densidade em função da concentração de PAA em soluções aquosas do complexo PEO (4x10<sup>6</sup> g.mol<sup>-1</sup>, 40 ppm) - PAA (2000 g.mol<sup>-1</sup>).

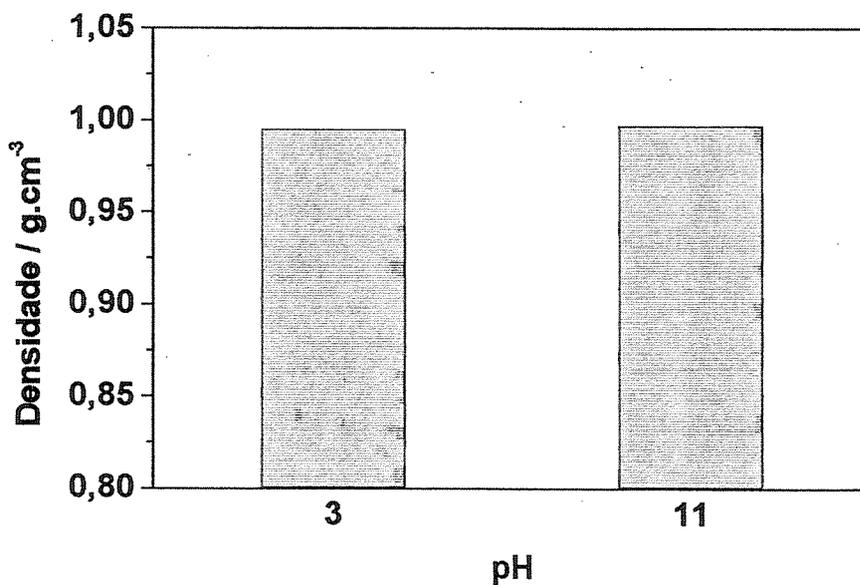


Figura 4 - Densidade em função do pH para soluções aquosas do complexo PEO (4x10<sup>6</sup> g.mol<sup>-1</sup>, 40 ppm) - PAA (2000 g.mol<sup>-1</sup>, 60 ppm).

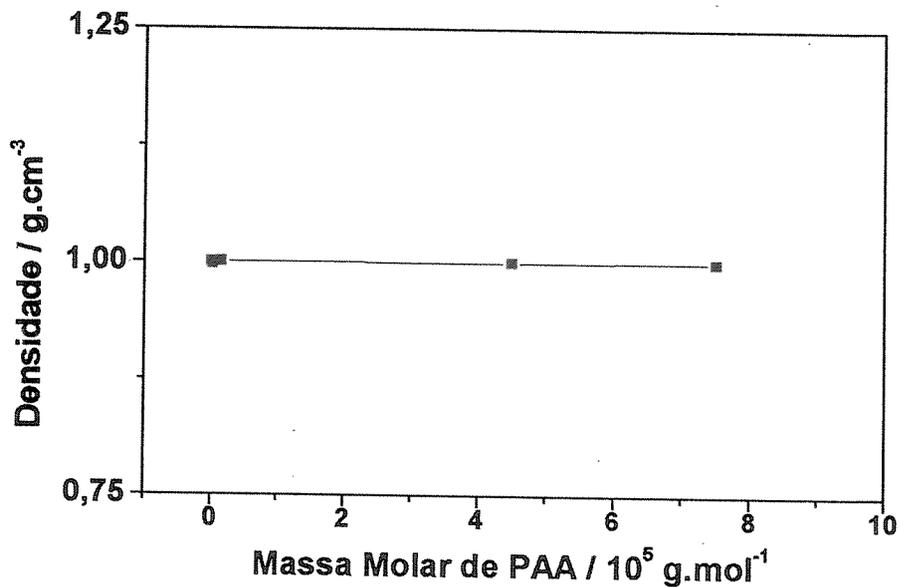


Figura 5 - Densidade em função da massa molar de PAA em soluções aquosas do complexo PEO ( $4 \times 10^6$  g.mol<sup>-1</sup>, 40 ppm) - PAA (60 ppm).

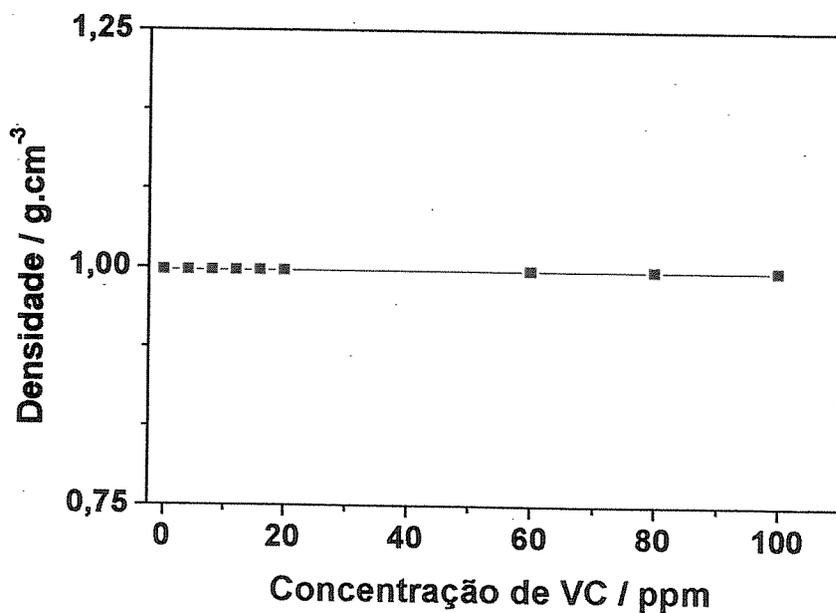
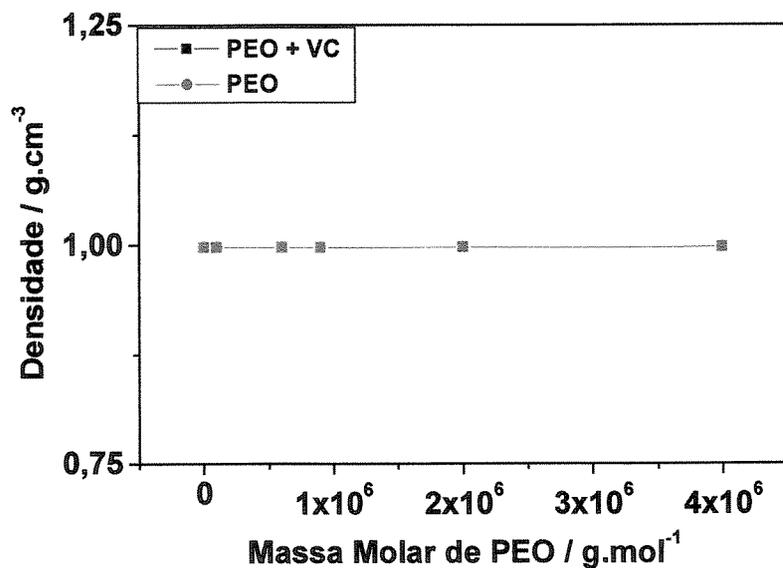
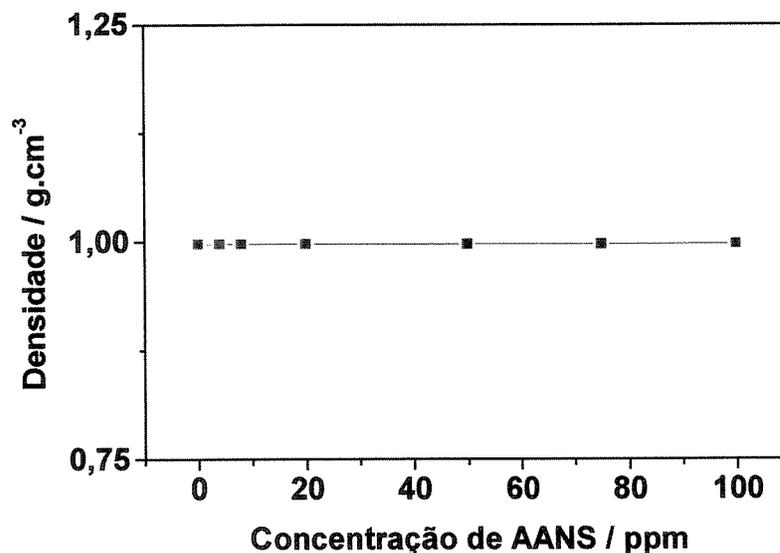


Figura 6 - Densidade em função da concentração de VC em soluções aquosas do complexo PEO ( $4 \times 10^6$  g.mol<sup>-1</sup>, 40 ppm) - VC.



**Figura 7** - Densidade em função da massa molar de PEO em soluções aquosas do complexo PEO (40 ppm) - VC (8 ppm).



**Figura 8** - Densidade em função da concentração de AANS em soluções aquosas do complexo PEO ( $4 \times 10^6$  g.mol<sup>-1</sup>, 40 ppm) - AANS.

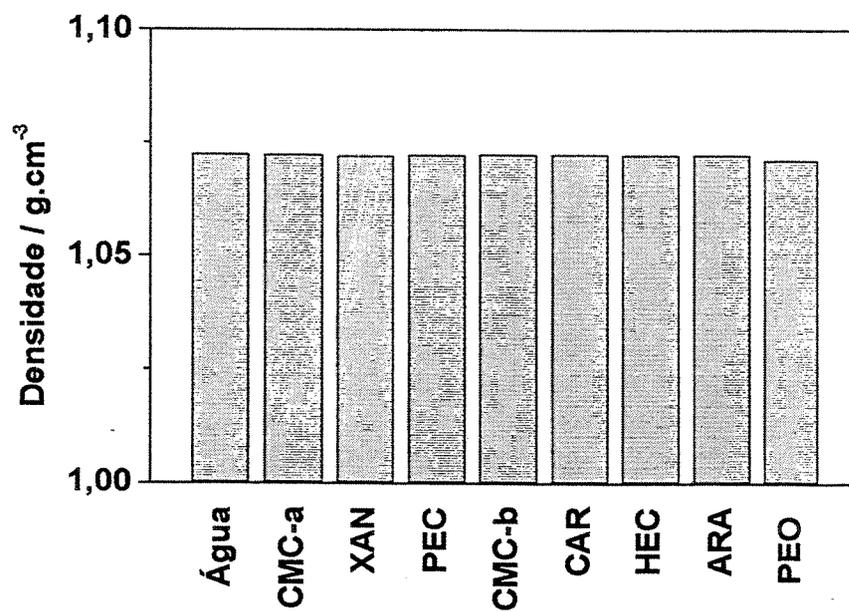


Figura 9 - Densidade para soluções aquosas de algumas gomas (40 ppm).

## APÊNDICE 4

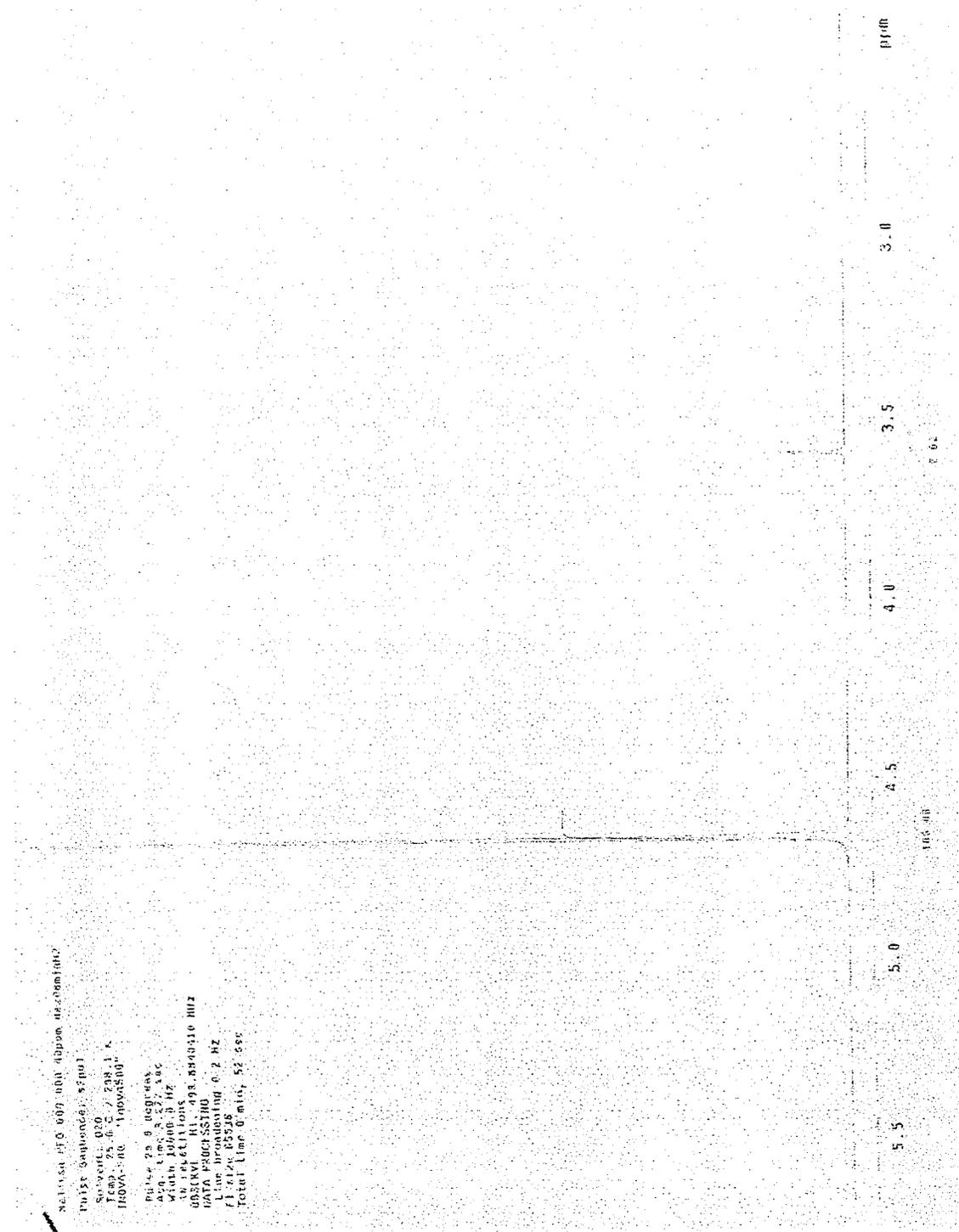
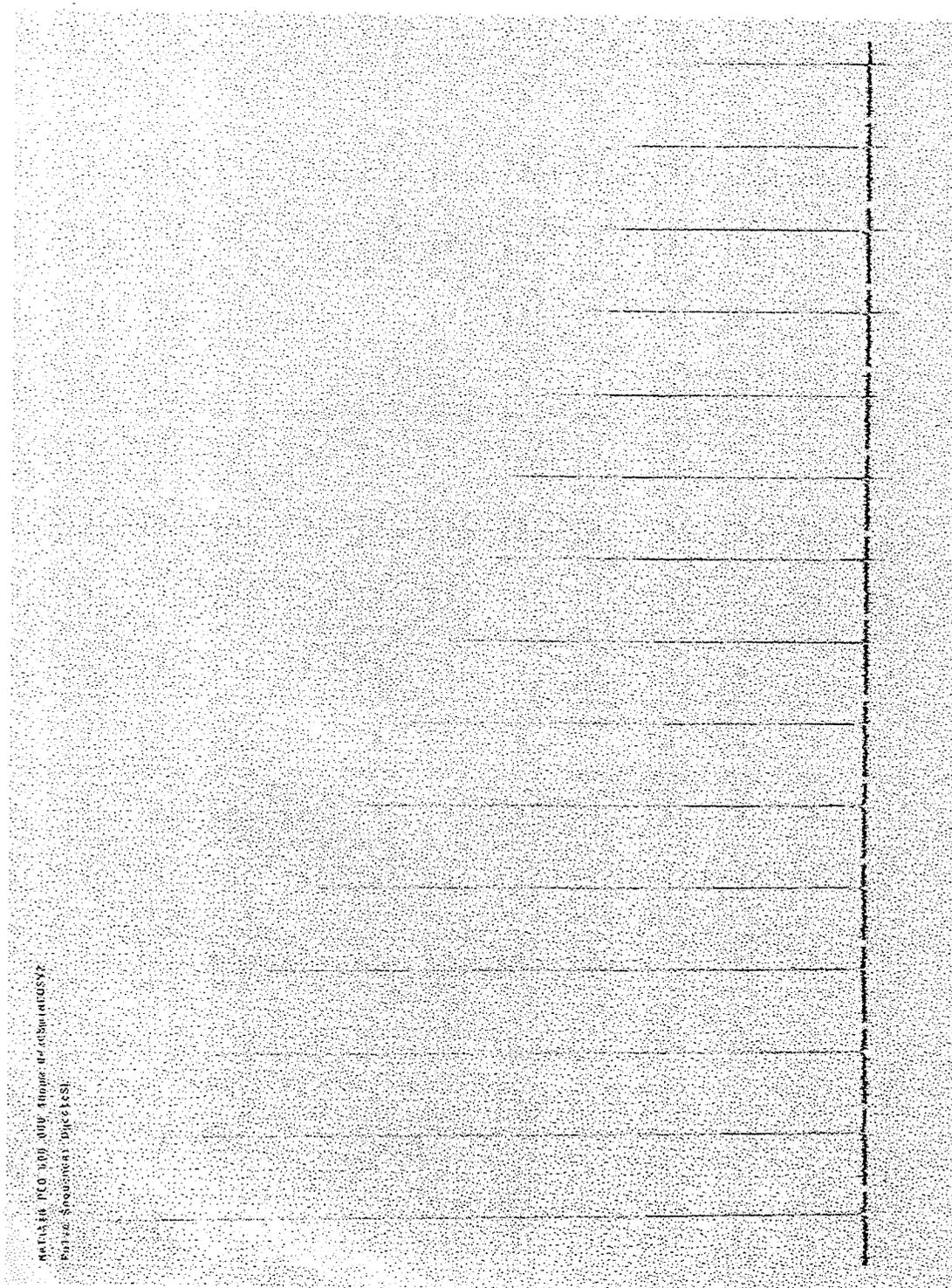


Figura 1 – Espectro típico de RMN  $^1\text{H}$  para solução de PEO.



**Figura 2** - Série típica de espectros de RMN  $^1\text{H}$  obtidos variando a intensidade ( $G$ ) dos gradientes de campo pulsados para solução de PEO (sinal em 3,5 ppm)

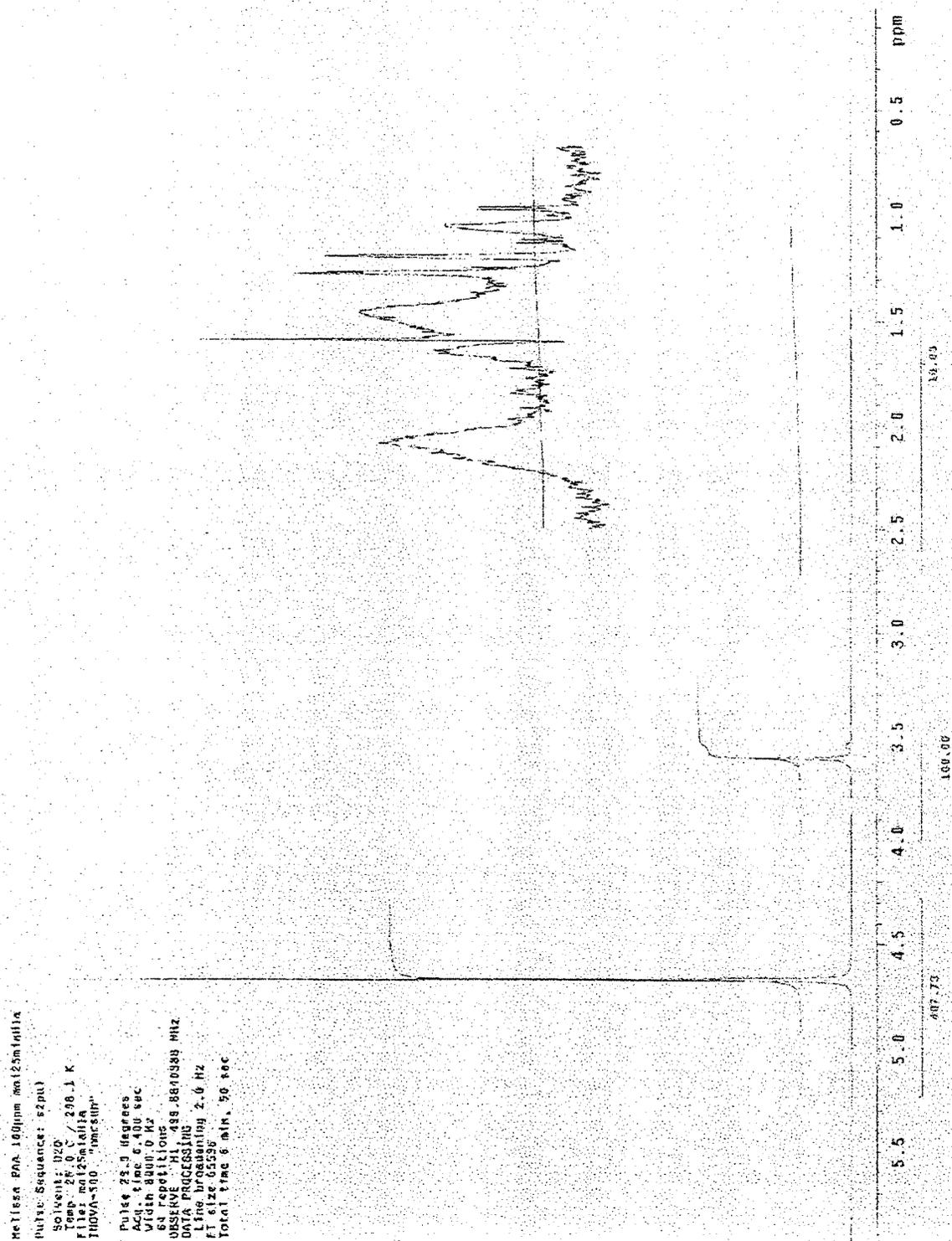
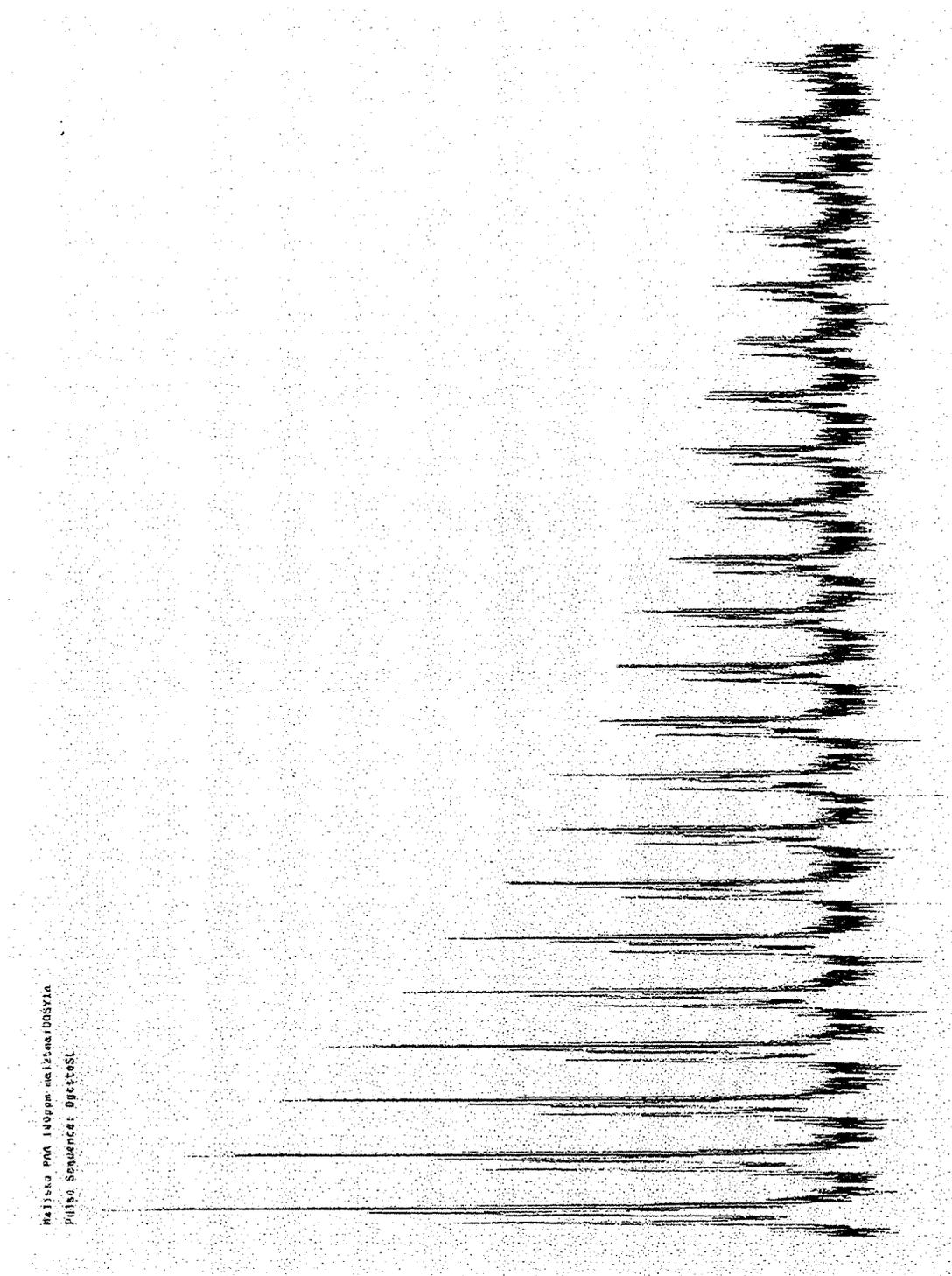


Figura 3 – Espectro típico de RMN  $^1\text{H}$  para solução de PAA.



**Figura 4** - Série típica de espectros de RMN  $^1\text{H}$  obtidos variando a intensidade ( $G$ ) dos gradientes de campo pulsados para solução de PAA (sinal em 1,8 ppm).