

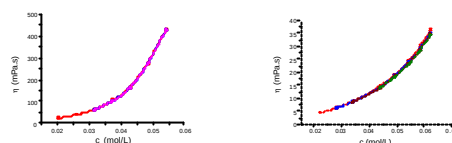
Modelagem Termodinâmica do Comportamento Reológico de Soluções Aquosas de Polietilenoglicol

Raphael da Costa Cruz (PG)^{1*}, Rosana Janot Martins (PQ)^{1,2}, Márcio José Estillac de Mello Cardoso (PQ)¹, Oswaldo Esteves Barcia (PQ)¹

1. Laboratório de Físico-Química de Líquidos e Eletroquímica, Departamento de Físico-Química, Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Centro de Tecnologia, Bloco A, sala 411, Cidade Universitária, CEP 21949-900, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

*e-mail: rdccruz@iq.ufrj.br

2. Departamento de Físico-Química, Instituto de Química, Universidade Federal Fluminense, Outeiro de São João Batista, s/nº, CEP 24020-150, Niterói, RJ Brasil.



Palavras Chave: Reologia, Termodinâmica, Soluções Poliméricas.

Introdução

Para uma solução polimérica é possível definir[1]:

$$\eta = \eta_1 + \eta_\pi$$

onde η e η_1 são, respectivamente, a viscosidade dinâmica da solução e do solvente puro, e η_π é a contribuição do soluto à viscosidade dinâmica da solução pela consideração do solvente como um meio contínuo.

Considerando a viscosidade de uma solução polimérica ideal, η_{id} , dada por

$$\eta_{id} = \eta_1 + \eta_1 A_0 Zc$$

e que a concentração de uma solução polimérica ideal, c_{id} , pode ser calculada por[1]:

$$c_{id} = Zc$$

onde Z é o fator de compressibilidade osmótica da solução polimérica, pode-se mostrar que a viscosidade de uma solução polimérica é dada por[1]:

$$\eta = \eta_1 + \eta_1 A_0 Zc \times \frac{\sinh[B/c(1 + A_1 c + A_2 c^2 + \dots)]}{\sinh(B/c)} \times \left\{ \left[\left(\frac{1 - bZc}{Z - bZc} \right) \cdot \left(\frac{1 + bZc}{1 + bc} \right)^{a_{BRT}} \right] \times \exp(Z - 1) \right\}$$

onde a , b , A_0 , A_1 , A_2 são os cinco parâmetros ajustáveis do modelo. Assim, como a , b e A_0 são independentes da tensão de cisalhamento, os parâmetros A_1 e A_2 têm que incluir esta dependência funcional.

A concordância entre os valores experimentais e calculados pode ser vista nos gráficos abaixo para ambos os sistemas estudados:

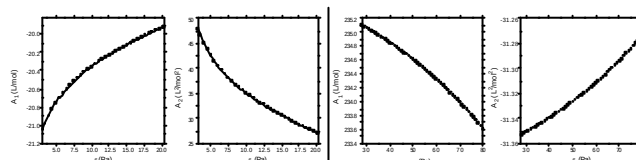


Figura 3 e 4. PEG6000 a 313,15 K.

Resultados e Discussão

Figuras 1 e 2. Dependência da viscosidade de soluções aquosas com a concentração: (1) PEG6000 a 313,15 K em 4,0 Pa, 8,0 Pa, 12,0 e 16,0 Pa de tensão de cisalhamento; (2) PEG10000 a 298,15 K em 28,0 Pa, 68,0 Pa e 80,0 Pa.

Os parâmetros A_1 e A_2 mostraram as seguintes dependências com a tensão de cisalhamento:

Figura 5 e 6. PEG10000 a 298,15 K.

Os demais parâmetros, invariantes com a tensão de cisalhamento, foram $A_0=114,04$ L/mol, $a=-4,95 \times 10^7$ Pa.L²/mol² e $b=7,60$ L/mol, para o PEG6000 a 313,15 K; e $A_0=436,04$ L/mol, $a=-3,01 \times 10^7$ Pa.L²/mol² e $b=8,41$ L/mol, para o PEG10000 a 298,15 K.

Conclusões

Pode-se ver que o modelo correlacionou bem os dados experimentais de viscosidade, para ambos os sistemas estudados, uma vez que o desvio padrão relativo médio foi de 1,97% para as soluções de PEG6000 a 313,15 K e de 1,75% para as soluções de PEG10000 a 298,15 K.

Agradecimentos

CNPq, CAPES, FJLF, FAPERJ, FINEP e FUJB

¹ Cruz, R. da C., Martins, R. J., Esteves, M. J. C., Cardoso, M. J. E. de M., Barcia, O. E., *Ind. Eng. Chem. Res.* **2006**, 9451, 2685.