

Universidade Nova de Lisboa

Faculdade de Ciências e Tecnologia

Departamento de Ciências e Engenharia de Materiais



Reologia de Fluidos Complexos

Gonçalo José dos Reis Pereira

Dissertação efectuada na Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa para obtenção do grau de Mestre em Engenharia de Materiais

Orientadora: Prof. Doutora Maria Teresa Cidade

Lisboa, 2010

"The only way around is through."

Robert Frost

Agradecimentos

Chega agora ao fim um semestre bem diferente de qualquer outro. Foi sem duvida o mais difícil de todo o meu percurso académico, mas de certa forma foi também o mais enriquecedor. De toda esta experiencia nesta área de investigação, posso dizer que nem sempre as coisas correm bem. A busca pelo incerto, as consequentes avarias de equipamento, os inúmeros resultados inconclusivos. Contudo, é com o superar de cada obstáculo que posso dizer que cresci, em termos de autonomia, de postura prática, como pessoa.

Quero por isso, em primeiro lugar, agradecer à Professora Teresa Cidade, pela excelente orientação e apoio que me deu durante todo o trabalho, e principalmente por toda a motivação e coragem inculcada nos momentos mais complicados. Agradeço também pela confiança em mim depositada, e também por todos os puxões de orelhas bem merecidos.

Agradeço também com muito carinho a todo o pessoal do Laboratório de Polímeros. À dona Augusta, à Ana Batista, e ao João Canejo por toda a ajuda na preparação das inúmeras soluções que preparei, e também ao Luís Pinto por todas as recristalizações que efectuou ao HBP 6-6.

Quero agradecer também ao Professor João Paulo Borges e ao Hugo Lisboa por toda a ajuda prestada durante este trabalho, e especialmente ao Hugo por todas as horas que dispensou a preparar soluções. Agradeço também ao Professor João Casquilho por toda a ajuda no tratamento teórico de curvas, e pelo tempo que despendeu a tentar arranjar modelos que se ajustassem devidamente às curvas experimentais.

Agradeço também a todos os colegas e amigos que me acompanharam ao longo de toda esta jornada académica. Agradeço especialmente às amigas e colegas que me acompanharam nesta etapa final, e tão importante do percurso. À Adriana Nogueira, à Ana Cruz e à Joana Pereira um grande obrigado pela ajuda que me deram na gestão destes últimos meses.

Finalmente, mas não por ultimo, agradeço aos meus pais e aos meus irmãos por todo o apoio e confiança que depositaram em mim. Mesmo em momentos de maior dificuldade é a eles que devo grande parte da minha motivação. Sem duvida alguma que sem o apoio da minha família não estaria onde estou hoje nem seria a pessoa que sou.

O meu Muito Obrigado!!

Gonçalo Pereira, Outubro de 2010

Resumo

Neste trabalho levou-se a cabo a caracterização reológica de fluidos complexos, tendo-se estudado três materiais diferentes: soluções concentradas de quitosano em meios ácidos; soluções de poli- γ -benzil-L-glutamato (PBLG) em 1,4-dioxano; 4-[4'-bis-(2-hidroximetil)propilohexiloxibifenil]-4-hexiloxibenzoato (HBP 6-6).

Relativamente às soluções de quitosano, foi investigada a formação de géis anisotrópicos (líquido cristalinos) de quitosano. Foram preparadas soluções aquosas de ácido málico e ácido clorídrico com diferentes concentrações de quitosano (0 – 6,8 % (p/p)) e a formação do gel foi acompanhada por medidas reológicas. Através da medição do módulo complexo, e dos seus componentes, em função da frequência angular, à temperatura ambiente, foi possível determinar a concentração acima da qual o cruzamento dos valores de G' e G'' ocorria, indicando a transição sol-gel. Esta transição foi também observada nas medidas de estado estacionário da viscosidade em função da taxa de corte. Verificou-se que a concentração, C^{GEL} , à qual o gel é formado é dependente do ácido utilizado, apresentando o ácido málico um valor superior de C^{GEL} . Os resultados de reologia permitiram ainda determinar as concentrações críticas de aparecimento do estado líquido-cristalino.

Relativamente às soluções PBLG/1,4-dioxano, um polímero líquido-cristalino liotrópico, foi efectuado o estudo electrorreológico. Para isso traçaram-se curvas de viscosidade em função da taxa de corte para diferentes campos eléctricos aplicados, para duas concentrações diferentes do polímero.

Finalmente, e relativamente ao HBP 6-6, um cristal líquido de baixo peso molecular que possui as fases esmética e nemática, procedeu-se à caracterização reológica (incluindo electrorreologia).

Palavras-chave: Reologia, Quitosano, Electrorreologia, PBLG, HBP 6-6.

Abstract

In this work the rheological characterization of complex fluids was performed. Three different materials were used: concentrated chitosan acid aqueous solutions; solutions of poly- γ -benzyl-L-glutamate (PBLG) in 1,4-dioxane and 4-[4'-bis-(2-hydroxymethyl)propyloxyhexyloxy biphenyl]-4-hexyloxybenzoate (HBP 6-6).

Relatively to the chitosan solutions, the formation of chitosan anisotropic (liquid crystalline) gels was investigated. Malic and hydrochloric aqueous solutions with different concentrations of chitosan (0 – 6.8 wt%) were prepared and the gel formation was followed by rheological measurements. By measuring the complex modulus, and its components, as function of angular frequency, at room temperature, it was possible to determine the concentration above which a crossover between the values of G' and G'' occurs, indicating a sol-gel transition. This transition was also observed in steady state measurements of the viscosity as function of shear rate. The concentration, C^{Gel} , at which the gel is formed was found to be dependent on the acid used, the malic aqueous solutions presenting higher C^{Gel} . The rheological results also allowed the determination of critical concentrations of the occurrence of the liquid crystalline state.

Relatively to the PBLG/1,4-dioxane solutions, a lyotropic liquid crystalline polymer, an electrorheological study was performed. For this purpose the viscosity in function of the shear rate was measured for different applied electric fields, for two different polymer concentrations.

Finally, and relatively to HBP 6-6, a low molecular weight liquid crystal that possesses the smectic and nematic phases, the rheological characterization (including electrorheological) was performed.

Keywords: Rheology, Chitosan, Electrorheology, PBLG, HBP 6-6.

Âmbito e Objectivos do Estudo

Há mais de um século que se sabe que existem materiais que não são nem líquidos simples nem sólidos cristalinos, e deste modo não se enquadram no esquema clássico de classificação de materiais. Estes “fluidos complexos” possuem propriedades mecânicas que são intermédias das propriedades apresentadas pelos sólidos e pelos líquidos. Na maior parte dos casos, para estes fluidos complexos, a relação entre tensão e deformação é não linear ou desconhecida. O número de categorias de fluidos complexos tem gradualmente aumentado ao longo deste século, sendo que hoje em dia é possível encontrar materiais que possuam um grau intermédio de quase qualquer propriedade que distinga os sólidos e os líquidos clássicos.

Uma das mais importantes distinções entre os líquidos e os sólidos clássicos é que um líquido toma rapidamente a forma do recipiente no qual está contido, enquanto que o sólido mantém a sua forma. Muitos fluidos complexos têm um comportamento intermédio entre o estado sólido e o líquido pois, quando em repouso, mantêm a sua forma por algum tempo, mas eventualmente fluem, ou seja, são “sólidos” para tempos curtos e “líquidos” para tempos longos. A este tipo de materiais dá-se o nome de materiais viscoelásticos.

Outra distinção que pode ser feita entre os sólidos e os líquidos é que os sólidos podem ser anisotrópicos, podendo as suas propriedades mecânicas depender da orientação dos seus eixos cristalográficos (no caso de materiais cristalinos), enquanto que os líquidos clássicos são isotrópicos, sendo as suas propriedades as mesmas em todas as direcções. Os cristais líquidos são fluidos complexos que escoam como líquidos, mas que possuem propriedades ópticas anisotrópicas como as dos cristais. Devido a estas propriedades os cristais líquidos são agora utilizados em quase todos os monitores de computadores portáteis, ecrãs planos para televisões de alta definição, ecrãs para telemóveis, janelas de transparência regulável, entre muitas outras.

Existem ainda uma categoria de fluidos complexos que possuem propriedades intermédias de sólidos e de líquidos em mais de uma forma. Os polímeros líquido-cristalinos (PLC's) são viscoelásticos e líquido-cristalinos. Os PLC's são comercialmente interessantes devido às suas propriedades mecânicas excepcionais, resultantes da rigidez das suas cadeias e da sua grande orientação molecular. As fibras obtidas dos PLC's possuem altos módulos e alta tenacidade, sendo normalmente 5 a 10 vezes mais resistentes que o aço (comparação feita numa base ponderal), são resistentes à corrosão e ao ataque por solventes e só se decompõem a alta temperatura. A sua processabilidade é facilitada pela baixa viscosidade apresentada por estes materiais na fase nemática. Comercialmente, as aplicações deste tipo de materiais são variadas: fibras para coletes à prova de bala, matrizes termoplásticas de elevado desempenho conectores electrónicos de alta precisão, peças de alta resistência e baixo peso utilizadas nas indústrias aero-espacial e automóvel. Estão no entanto ainda por resolver muitos problemas da ciência destes materiais, nomeadamente no campo da Reologia,

tão importante nos processos de transformação.

Por isso mesmo o seu estudo tem atraído, nas ultimas décadas, grande interesse quer a nível académico quer a nível industrial,

Neste trabalho pretende-se contribuir para o estudo reológico de fluidos complexos. Neste âmbito foram efectuados três estudos distintos para três materiais diferentes: soluções concentradas de quitosano em meio ácido; soluções de poli- γ -benzil-L-glutamato (PBLG) em 1,4-dioxano; e 4-[4'-bis-(2-hidroximetil)propilohexiloxibifenil]-4-hexiloxibenzoato (HBP 6-6).

O primeiro objectivo deste trabalho foi a investigação da formação de géis anisotrópicos de quitosano. O quitosano é um derivado da quitina utilizado em várias aplicações biomédicas onde a biodegradabilidade é um factor importante. O interesse biomédico nestes géis anisotrópicos reside na possibilidade destes imitarem a estrutura do principal componente das matrizes extra-celulares dos tecidos conjuntivos, colágeno tipo I, que tem uma ordenação líquida-cristalina análoga em soluções ácidas. Dada a importância das aplicações destes géis, prepararam-se soluções aquosas de ácido málico e ácido clorídrico com diferentes concentrações de quitosano e, através de medidas reológicas, estudou-se a formação deste tipo de géis.

O segundo objectivo deste trabalho foi o da caracterização de fluidos capazes de apresentar efeito electroreológico (ER), indo as suas aplicações desde a electro-óptica, até à industria automóvel, por exemplo em sistemas de amortecimento. O efeito electroreológico (positivo) corresponde ao aumento significativo da viscosidade de um fluido quando a este é aplicado um campo eléctrico externo. Até ao momento, os sistemas que apresentam maiores efeitos ER são sistemas de suspensões de partículas polarizáveis em solventes não condutores (com aumentos de viscosidade da ordem de dez vezes). No entanto, estes sistemas apresentam graves problemas que os limitam quanto às suas aplicações, nomeadamente, o problema da sedimentação, da abrasão nas máquinas durante o seu processamento, entre outros.

Dada a importância das aplicações destes fluidos torna-se então muito importante encontrar materiais capazes de apresentar efeito ER sem as desvantagens deste tipo de suspensões. Os materiais líquidos cristalinos, quer de pequenas moléculas quer poliméricos, devido à sua anisotropia dieléctrica, são então óbvios candidatos para esta função, tendo já sido alvo de estudo por diversos autores.

Deste modo, foi efectuado o estudo electroreológico de soluções de PBLG/1,4-dioxano, um polímero líquido-cristalino liotrópico. Para isso foram traçadas curvas de viscosidade em função da taxa de corte para diferentes campos eléctricos aplicados, para duas concentrações diferentes do polímero. Foi também feita a caracterização reológica (incluindo electroreologia) de um cristal líquido de baixo peso molecular, HBP 6-6, que possui as fases esméctica e nemática.

Índice

Agradecimentos	v
Resumo	vii
Abstract	ix
Âmbito e Objectivos do Estudo	xi
Índice	xiii
Lista de Figuras	xv
Lista de Tabelas	xix
Lista de Siglas e Acrónimos	xx
Lista de Símbolos	xxi
1 - Introdução	1
1.1. Conceitos Reológicos	1
<i>1.1.1. Viscoelasticidade, sólidos e líquidos</i>	<i>1</i>
<i>1.1.2. Tipos de escoamento</i>	<i>2</i>
<i>1.1.3. Tensões de Corte e Taxas de Corte</i>	<i>3</i>
<i>1.1.4. Líquidos Newtonianos</i>	<i>5</i>
<i>1.1.5. Líquidos não-Newtonianos</i>	<i>6</i>
<i>1.1.6. Descrição matemática das curvas</i>	<i>8</i>
<i>1.1.7. Regime de Viscoelasticidade Linear</i>	<i>9</i>
<i>1.1.8. Regime de Viscoelasticidade não linear</i>	<i>13</i>
<i>1.1.9. Electrorreologia</i>	<i>15</i>
1.2. Materiais Mesomorfos	17
<i>1.2.1. Materiais Líquido-Cristalinos</i>	<i>17</i>
<i>1.2.2. Quitosano</i>	<i>25</i>
2 - Caracterização Reológica de Géis Anisotrópicos de Quitosano	27
2.1. Introdução	27
2.2. Parte experimental	27
<i>2.2.1. Materiais</i>	<i>27</i>
<i>2.2.2. Procedimento experimental</i>	<i>28</i>
2.3. Apresentação e discussão de Resultados	28
2.4. Conclusões	36

3 - Caracterização Electrorreológica de um Polímero Líquido-Cristalino	
Liotrópico	37
3.1. Introdução	37
3.2. Parte Experimental	37
3.2.1. <i>Materiais</i>	37
3.2.2. <i>Procedimento experimental</i>	38
3.3. Apresentação e Discussão de Resultados	38
3.4. Conclusões	44
4 - Caracterização Reológica de um Cristal Líquido de baixo peso	
molecular	45
4.1. Introdução	45
4.2. Parte Experimental	45
4.2.1. <i>Materiais</i>	45
4.2.2. <i>Procedimento Experimental</i>	46
4.3. Apresentação e discussão de Resultados	47
4.3.1. <i>Sem campo aplicado</i>	47
4.3.2. <i>Efeitos da Aplicação de um Campo Eléctrico</i>	50
4.4. Conclusões	54
5 - Conclusões e Propostas para Trabalhos Futuros	57
Referências Bibliográficas	61
Anexo I	A.1
Características do composto HBP 6-6	A.1

Lista de Figuras

Figura 1.1 - Movimento das partículas nos escoamentos de corte e nos escoamentos extensionais [adaptado de 1].	3
Figura 1.2 – Camadas hipotéticas num escoamento de corte simples [adaptado de 1].	4
Figura 1.3 – Curva viscosidade vs taxa de corte para dois produtos de higiene pessoal (géis de duche) [adaptado de 1].	6
Figura 1.4 – Exemplos de curvas de viscosidade vs taxa de corte apresentadas por uma solução polimérica utilizada no combustível de aeronaves, mostrando o efeito reoespessante. Estas curvas demonstram também o efeito da fotodegradação durante (1) um dia, (2) 15 dias, (3) 50 dias [adaptado de 2].	7
Figura 1.5 – Diagrama que define a amplitude da curva abrangida pelos diferentes modelos [adaptado de 1].	8
Figura 1.6 – Modelos de Maxwell, Kelvin-Voigt e Burgers [1].	10
Figura 1.7 – Curvas típicas obtidas num ensaio oscilatório [2].	12
Figura 1.8 – Fenómeno de inchamento (<i>die swell</i>) à saída de um tubo, apresentado por alguns líquidos viscoelásticos [1].	14
Figura 1.9 – Envelope molecular antes e durante o escoamento [2].	14
Figura 1.10 – Várias configurações para as geometrias cone e prato e pratos paralelos, utilizadas na medição das diferenças de tensões normais [adaptado de 1].	15
Figura 1.11 – Relação entre as viscosidades de <i>Miesowicz</i> , η_1 , η_2 e η_3 , e a orientação do director, (a), (b) e (c). A velocidade e o gradiente de velocidades estão orientados segundo a direcção do eixo do x e do z, respectivamente, e o campo eléctrico aplicado segundo o eixo do z. Em (d) é dado um sistema de coordenadas que especifica a orientação bidimensional do director [adaptado de 10].	17
Figura 1.12 – Representação esquemática da organização molecular nas	

fases isotrópica e nemática de cristais líquidos: (a) calamíticos; (b) poliméricos. A orientação média das moléculas na fase nemática é especificada pelo director n [11].....	19
Figura 1.13 – Representação esquemática da organização molecular numa mesofase colestérica [11].....	20
Figura 1.14 - Representação esquemática da organização molecular nas fases esmétricas A (S_A) e C (S_C) dos cristais líquidos. A densidade de $\rho(x, y, z)$ é constante no plano das camadas e periódica segundo a direcção perpendicular a estas (curva à direita) [11].....	21
Figura 1.15 - Representação esquemática da organização molecular numa fase colunar hexagonal, D_h , à esquerda, e da organização molecular presente numa fase colunar rectangular, D_r , à direita [12].....	22
Figura 1.16 – Representação esquemática da organização molecular numa fase nemática discótica [12].	22
Figura 1.17 - Representação esquemática de algumas variedades estruturais de polímeros líquido-cristalinos. Os elementos rígidos, rectângulos ou círculos, têm carácter mesogénico; enquanto que os elementos flexíveis, representados por um fio, não. Nos polímeros (1-9) a cadeia principal tem carácter mesogénico; nos polímeros (10-14) este carácter só é dado pelos ramos laterais [11].....	24
Figura 1.18 – Representação esquemática da estrutura em domínios apresentada pelos PLC's [13].....	24
Figura 1.19 – Estrutura química da quitina (a) e do quitosano (b) [adaptado de 14].....	25
Figura 2.1 – Efeito da taxa de corte e da concentração de quitosano nas curvas de viscosidade nas soluções de ácido málico (a) e nas soluções de ácido clorídrico (b).	29
Figura 2.2 – Efeito da concentração de quitosano nos módulos de armazenamento (G') e de perdas (G'') em função da frequência angular, para as soluções de ácido málico (a) e ácido clorídrico (b).	31

Figura 2.3 – Efeito da concentração de quitosano na tangente de perdas em função da frequência angular, para as soluções de ácido málico (a) e de ácido clorídrico (b).....	32
Figura 2.4 – Influência da concentração de quitosano na variação da tangente de perdas a diferentes frequências angulares, para as soluções de ácido málico (a) e também de ácido clorídrico (b).....	34
Figura 3.1 – Curvas de fluxo para os diferentes campos eléctricos aplicados, para a solução de PBLG/1,4-dioxano de concentração 14,1 % (p/p).....	39
Figura 3.2 - Curvas de fluxo para os diferentes campos eléctricos aplicados, para a solução de PBLG/1,4-dioxano de concentração 17 % (p/p).....	40
Figura 3.3 – Curvas de fluxo para as soluções de PBLG/1,4-dioxano de 14,1 % e 17 % (p/p), para vários campos eléctricos aplicados.	41
Figura 3.4 – Dependência da viscosidade com a intensidade do campo eléctrico, para diferentes taxas de corte, para as soluções de PBLG/1,4-dioxano com (a) 14,1 % e (b) 17 % (p/p).....	43
Figura 4.1 – Formula química do HBP 6-6 [Anexo I].....	46
Figura 4.2 – Dependência das viscosidades da fase esmética (a T=130 °C) e fase nemática (a T= 140 °C) do HBP 6-6 com a taxa de corte.....	47
Figura 4.3 – Variação da viscosidade complexa (a) e módulos complexos (b) com a frequência angular, para a fase esmética (T=130°C) e nemática (T= 140°C) do HBP 6-6.	48
Figura 4.4 – Dependência da viscosidade com a temperatura, no intervalo que inclui as fases nemática e isotrópica do HBP 6-6 a uma taxa de corte de 100 s ⁻¹	49
Figura 4.5 – Dependência da viscosidade aparente da fase nemática (a T=140 °C) do HBP 6-6 com a taxa de corte, para diferentes campos eléctricos aplicados.	50
Figura 4.6 – Dependência da viscosidade aparente com a intensidade do campo eléctrico para a fase nemática (a T=140 °C) do HBP 6-6, para três taxas de corte diferentes.....	52

Figura 4.7 – Dependência da viscosidade aparente com a taxa de corte da fase nemática (a $T=140\text{ }^{\circ}\text{C}$) do HBP 6-6, para um campo eléctrico aplicado de 1 kV/mm.....	53
Figura 4.8 - Dependência dos parâmetros de ajuste A (a) e b (b) da fase nemática (a $T=140\text{ }^{\circ}\text{C}$) do HBP 6-6 dos campos eléctricos aplicados.	54

Lista de Tabelas

Tabela 1.1 – Gamas de taxas de corte típicas para várias operações [1].....	4
Tabela 2.1 – A concentração, a frequência de cross-over e o tempo de relaxação para ambos os sistemas de quitosano estudados.....	33
Tabela 4.1 – Valores dos parâmetros A e b obtidos através do ajuste das curvas ao modelo de <i>Sisko</i> , para os diferentes campos eléctricos aplicados.....	54

Lista de Siglas e Acrónimos

5CB	4-n-pentil-4'-cianobifenil
CL	Cristal Líquido
D	Mesofase Colunar
DA	Grau de Acetilação
DDA	Grau de Desacetilação
D _{ho}	Mesofase Colunar hexagonal ordenada
D _{hd}	Mesofase Colunar hexagonal desordenada
D _{ro}	Mesofase Colunar rectangular ordenada
D _{rd}	Mesofase Colunar hexagonal desordenada
ER	Efeito Electroeológico
HBP 6-6	4-[4'-bis-(2-hidroximetil)propiloxihexiloxibifenil]-4-hexiloxibenzoato
MBBA	4-methoxibenzilideno-4'-n-butilanilina
N	Mesofase Nemática
N*	Mesofase Colestérica
NaOH	Hidróxido de Sódio
PBLG	poli- γ -benzil-L-glutamato
PLC	Polímero Líquido-Cristalino
S	Mesofase Esmética
S _A	Mesofase Esmética A
S _C	Mesofase Esmética C

Lista de Símbolos

β	Ângulo do cone
γ	Deformação de Corte
$\dot{\gamma}$	Taxa de corte
δ	Ângulo de defasagem
ε	Deformação uniaxial extensiva
$\dot{\varepsilon}$	Taxa de deformação uniaxial extensiva
η	Viscosidade
η_0	Viscosidade a taxa de corte nula
η_{∞}	Viscosidade da 2ª região newtoneana
η^*	Viscosidade complexa
η'	Viscosidade dinâmica
η''	Viscosidade imaginária
η_1	Primeira viscosidade de <i>Miesowicz</i>
η_2	Segunda viscosidade de <i>Miesowicz</i>
η_3	Terceira viscosidade de <i>Miesowicz</i>
η_e	Viscosidade extensional
θ	Ângulo formado pelo eixo maior das moléculas com o director (no parâmetro de ordem) ou ângulo entre o director e a direcção de escoamento (medidas reológicas)
σ	Tensão de Corte
σ_e	Tensão uniaxial extensiva
τ	Tempo característico do material
τ_r	Tempo de relaxação
ω	Frequência angular
ω_c	Frequência de cross-over

a	Raio da geometria
C^*	Concentração crítica (aparecimento da fase anisótropa)
C^{Gel}	Concentração de gelificação
D_e	Número de <i>Déborah</i>
G	Módulo Elástico
f	Frequência
F	Força normal
G'	Módulo de armazenamento
G''	Módulo dissipativo
G^*	Módulo complexo
h	Altura de entreferro (<i>gap</i>)
N_1	Primeira diferença de tensões normais
N_2	Segunda diferença de tensões normais
S	Parâmetro de ordem
T	Tempo característico do processo de deformação
T_c	Temperatura de transição do estado líquido-cristalino para um estado líquido isotrópico
T_f	Temperatura de fusão
T_{NI}	Temperatura de transição nemático – isotrópico
v	Velocidade
Z	Meio passo da hélice na Mesofase Colestérica

1 - Introdução

1.1. Conceitos Reológicos

1.1.1. Viscoelasticidade, sólidos e líquidos

Neste momento, tem de se ter em mente que conceitos como elasticidade e viscosidade precisam de ser qualificados, uma vez que os materiais reais podem ser produzidos para apresentarem cada uma destas propriedades ou uma combinação das duas simultaneamente. A propriedade dominante, e os valores desse parâmetro, depende da tensão aplicada no material e do tempo em que essa tensão lhe é aplicada.

Em termos ilustrativos, vejamos o exemplo de um material de silicone apelidado de *Bouncing Putty*. Este material é bastante viscoso mas quando colocado num recipiente, durante um tempo suficiente, este vai-se acomodar ao recipiente tomando a sua forma (como um líquido). Contudo, como o seu nome sugere, se uma bola deste material for largada no chão esta irá ressaltar (como um sólido). Pode então concluir-se que um dado material pode comportar-se como um sólido ou como um líquido dependendo da escala de tempo do processo de deformação.

Em Reologia, a escala de tempo é tida em conta pelo número de *Déborah*.

$$D_e = \frac{\tau}{T} \quad (1.1)$$

Onde T é o tempo característico do processo de deformação e τ é o tempo característico do material. O tempo τ é infinito para um sólido elástico *Hookeano* e zero para um líquido viscoso *Newtoniano*.

Assim sendo, a números de *Déborah* elevados correspondem comportamentos do tipo sólido e a números de *Déborah* pequenos correspondem comportamentos do tipo líquido. Um material pode então apresentar características de sólido quer por ter um tempo característico muito grande ou porque o processo de deformação que se está a utilizar é muito rápido. Sendo que até líquidos com baixos tempos característicos podem comportar-se como sólidos em processos de deformação muito rápidos.

Pode assim definir-se de sólido, o material que não modifica continuamente a sua forma quando sujeito a uma dada tensão, ou seja, para uma dada tensão haverá uma deformação final fixa, que pode ou não ser atingida simultaneamente aquando da

aplicação da tensão. Líquido será todo o material que modifica continuamente a sua forma (i.é., que flui) quando sujeito a uma dada tensão, independentemente do valor desta (mesmo para valores muito pequenos de tensão).

O termo Viscoelasticidade surge assim para descrever o comportamento que cai entre os extremos clássicos da resposta elástica *Hookeana* e do comportamento viscoso Newtoniano. Em termos ideais de resposta de material, um material sólido com viscoelasticidade pode ser chamado de sólido viscoelástico. No caso dos líquidos, existe mais do que uma terminologia utilizada na literatura. Sendo que, os termos líquido viscoelástico, líquido elástico-viscoso, líquido elástico são todos utilizados para descrever um líquido que apresente propriedades viscoelásticas.

Líquidos cujo comportamento não pode ser descrito pelas equações de *Navier-Stokes* são chamados de líquidos não-Newtonianos. Estes podem ou não apresentar propriedades viscoelásticas. Ou seja, todos os líquidos viscoelásticos são não-Newtonianos, mas nem todos os líquidos não-Newtonianos são viscoelásticos.

1.1.2. Tipos de escoamento

Se carregarmos cuidadosamente um balde com água, é certo que esta se está a mover, mas não está a escoar, contudo se vazarmos a água do balde, esta está a escoar. A diferença é que num escoamento os elementos de um líquido se estão a deformar, e pontos adjacentes no líquido estão a mover-se relativamente uns aos outros.

Existem dois tipos básicos de escoamento com o movimento relativo das partículas adjacentes no líquido; estes são chamados escoamentos de corte e extensionais. Nos escoamentos de corte os elementos do líquido escoam, por cima ou por baixo, uns dos outros, enquanto que no escoamento extensional, elementos adjacentes escoam aproximando-se ou afastando-se uns dos outros, veja a figura 1.1 para uma ilustração dos escoamentos de corte e extensionais e as respectivas deformações.

A viscosidade opõe-se sempre ao escoamento, deste modo, se vazarmos um balde com água, o seu escoamento será mais rápido do que se tivéssemos vazado um balde com óleo de motor (cuja viscosidade é maior). Está na natureza dos líquidos estes escoarem quando lhes é aplicada uma velocidade ou uma força. Para uma dada velocidade, a força resultante aumenta quando a viscosidade aumenta, logo para uma dada força, a velocidade diminui quando a viscosidade aumenta.

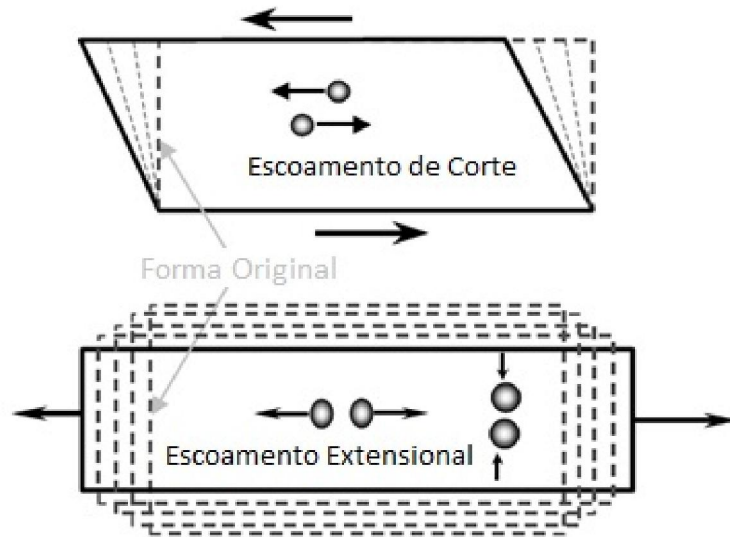


Figura 1.1 - Movimento das partículas nos escoamentos de corte e nos escoamentos extensionais [adaptado de 1].

1.1.3. Tensões de Corte e Taxas de Corte

Um escoamento de corte simples pode ser visualizado como o movimento de camadas hipotéticas de líquido que deslizam umas por cima das outras, tal como na figura 1.2. No caso mais simples, a velocidade de cada camada vai aumentar linearmente em relação à respectiva camada que a sucede, assim sendo, uma camada com o dobro da distância ao plano estacionário vai-se mover com o dobro da velocidade. A este gradiente de velocidades dá-se o nome de *taxa de corte* e à força por unidade de área, produzida pelo escoamento, o nome de *tensão de corte*. No exemplo da figura 1.2, a taxa de corte é a razão da velocidade pela altura do plano e representa-se por $\dot{\gamma}$, enquanto que a tensão de corte é representada por σ .

A taxa de corte tem como unidades o inverso do segundo (s^{-1}) enquanto que a tensão de corte vem comumente expressa em Pascal (Pa).

A termo ilustrativo, podemos ver, na tabela 1.1, alguns valores de gamas de taxas de corte para várias situações presentes no dia a dia ou em situações industriais comuns.

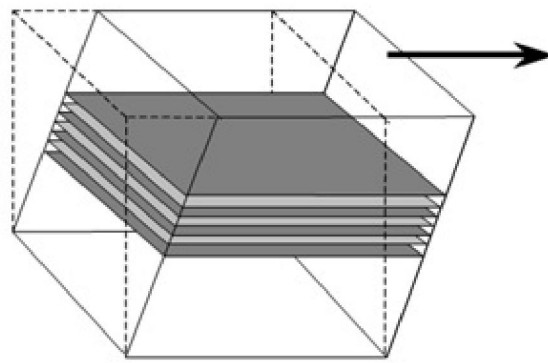


Figura 1.2 – Camadas hipotéticas num escoamento de corte simples [adaptado de 1].

Tabela 1.1 – Gamas de taxas de corte típicas para vários processos [adaptado de 1].

Processo	Taxa de Corte (s^{-1})	Exemplos
Sedimentação de pós em líquidos	$10^{-6} - 10^{-3}$	Medicamentos, tintas, vestuário
Nivelamento devido a tensão superficial	$10^{-2} - 10^{-1}$	Tintas
Escoamento por acção da gravidade	$10^{-1} - 10^1$	Tintas, revestimentos
Extrusão	$10^0 - 10^2$	Polímeros, alimentos
Mastigação e engolimento	$10^1 - 10^2$	Alimentos
Revestimento por imersão	$10^1 - 10^2$	Tintas, confeitaria
Mistura e agitação	$10^1 - 10^3$	Manufatura de líquidos
Escoamento em tubagens	$10^0 - 10^3$	Bombeamento de líquidos, corrente sanguínea
Esfrega	$10^4 - 10^5$	Crems para pele, loções
Revestimento a alta velocidade	$10^4 - 10^6$	Produção de papel
Pulverização	$10^5 - 10^6$	Spray drying, atomização
Lubrificação	$10^3 - 10^7$	Rolamentos, motores

1.1.4. Líquidos Newtonianos

Como já referido anteriormente, num estado estacionário em escoamento de corte simples, para líquidos Newtonianos é aplicável a lei de Newton:

$$\sigma = \eta \times \dot{\gamma} \quad (1.2)$$

Onde η é o coeficiente da viscosidade e vem expressa em Pa.s (Pascal segundo).

OUTRAS CARACTERÍSTICAS DE UM FLUIDO NEWTONEANO SÃO:

- Para este caso simples a única tensão criada é a da tensão de corte, sendo as duas diferenças de tensões normais zero.
- O valor da viscosidade não varia com a taxa de corte.
- A viscosidade é constante no que respeita ao tempo de escoamento e a tensão no fluido cai a zero imediatamente após cessação do escoamento. Em qualquer escoamento subsequente, qualquer que seja o período decorrido entre as duas medidas (repouso) a viscosidade toma o mesmo valor anterior.
- As viscosidades medidas em diferentes tipos de deformação estão sempre na mesma proporção. Por exemplo, a viscosidade medida num escoamento extensional uniaxial é sempre três vezes maior do que o valor de viscosidade medido num escoamento de corte simples.

Para escoamentos uniaxiais extensionais, a simbologia equivalente é σ_e , $\dot{\epsilon}$ e η_e , onde,

$$\sigma_e = \eta_e \times \dot{\epsilon} \quad (1.3)$$

Estas mesmas equações são válidas para fluidos não-Newtonianos, mas nesse caso, como veremos, a viscosidade não é uma constante, e toma o nome de viscosidade aparente (normalmente chamam-se a ambas somente viscosidade).

Há que se ter em mente que, para taxas de corte suficientemente elevadas, todos os líquidos adoptam um comportamento não-Newtoniano. Note-se que, no caso dos líquidos Newtonianos até agora abordados, para que tal comportamento se verifique, são realmente necessárias taxas de corte bastante elevadas, veja-se o exemplo da água que obtém este comportamento a uma taxa de corte impossível de alcançar, 10^{12} s^{-1} .

1.1.5. Líquidos não-Newtonianos

Ao contrário dos líquidos Newtonianos, nos não-Newtonianos é notável a variação da viscosidade com a variação das taxas de corte. Este comportamento foi descoberto em vários tipos de materiais, tais como dispersões, emulsões, soluções poliméricas e não só. Na grande maioria dos casos, descobriu-se que a viscosidade diminuía com o aumento das taxas de corte, dando origem ao que é hoje denominado de comportamento Reofluidificante.

Foram também, verificados alguns casos onde a viscosidade aumentava com o aumento das taxas de corte. A este comportamento deu-se o nome de Reoespessante.

Na figura 1.3, pode ver-se o aspecto normal de uma curva representativa da variação da viscosidade em função da taxa de corte, para materiais com comportamento reofluidificante.

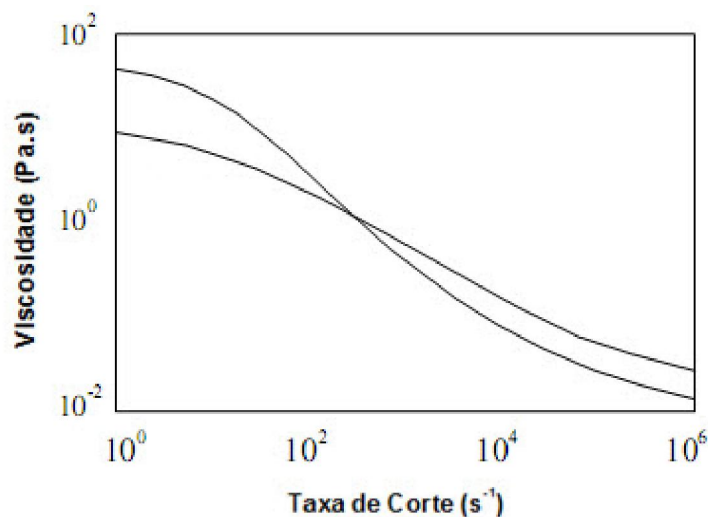


Figura 1.3 – Curva viscosidade vs taxa de corte para dois produtos de higiene pessoal (géis de duche) [adaptado de 1].

Estas curvas indicam que no limite para baixas taxas de corte a viscosidade é constante, assim como, no limite para as altas taxas de corte a viscosidade volta a ser constante, mas com um valor inferior. Estes dois extremos são também conhecidos como baixa e alta região Newtoniana, respectivamente, o baixa e o alta referentes às taxas de corte e não à viscosidade. Também se utilizam os termos primeira região Newtoniana e segunda região Newtoniana para descrever estas duas regiões onde a viscosidade alcança valores constantes.

A primeira região Newtoniana deve-se ao facto de, para baixas taxas de corte os

deslocamentos macroscópicos serem muito lentos, havendo a possibilidade de ocorrerem rearranjos a nível microscópico (processos mais rápidos) que permitem assim o estabelecimento de novas condições de equilíbrio, e a permanência da viscosidade constante.

Na zona intermédia, as taxas de corte são agora fortes o suficiente para obrigar ao alinhamento das moléculas, aumentando assim a facilidade de escorregamento entre estas e consequentemente diminuindo a viscosidade do fluido.

Para as taxas de corte mais elevadas, as moléculas vão atingir o máximo de alinhamento possível, e daí a impossibilidade de diminuição do valor de viscosidade, e aparecimento da segunda região Newtoniana.

No caso do comportamento reoessante, é possível observar-se o aumento da viscosidade do material com o aumento da taxa de corte. Para taxas de corte elevadas, as moléculas não conseguem escoar a orientação fixa (totalmente esticadas), apresentando tendência para se enovelarem novamente, e provocando o aumento da viscosidade. Normalmente este comportamento estende-se apenas durante uma década de taxas de corte, e é na maioria dos casos precedido por um comportamento reofluidificante. Na figura 1.4 estão ilustradas algumas curvas típicas de materiais com comportamento reoessante, usando como exemplo uma solução polimérica utilizada no combustível de aeronaves.

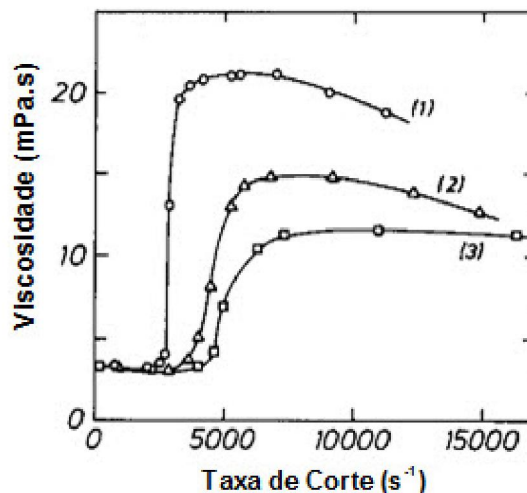


Figura 1.4 – Exemplos de curvas de viscosidade vs taxa de corte apresentadas por uma solução polimérica utilizada no combustível de aeronaves, mostrando o efeito reoessante. Estas curvas demonstram também o efeito da fotodegradação durante (1) um dia, (2) 15 dias, (3) 50 dias [adaptado de 2].

1.1.6. Descrição matemática das curvas

Para a resolução de problemas de viscosimetria é, em geral, suficiente conhecer o modo como a viscosidade depende explicitamente da velocidade de deformação ou da tensão. Para descrever matematicamente todas as características destas curvas, têm sido propostos vários modelos matemáticos cujas equações permitem relacionar, com alguma simplicidade, a viscosidade e a taxa de corte através de um número mínimo de parâmetros. Deste modo serão expostos de seguida alguns destes modelos, como exemplo. Na figura que se segue, estão demonstradas as diferentes zonas da curva onde são aplicados os modelos posteriormente descritos.

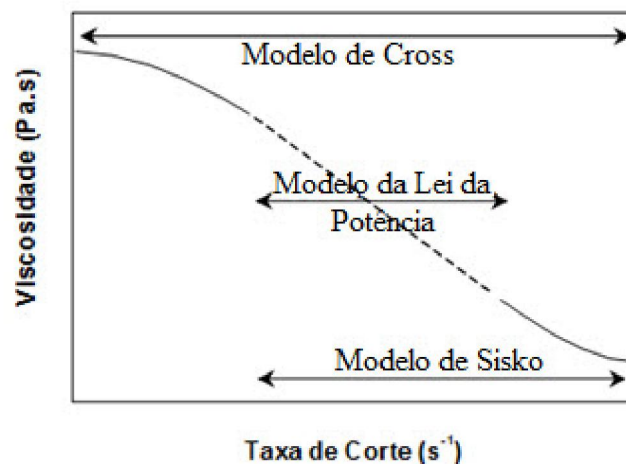


Figura 1.5 – Diagrama que define a amplitude da curva abrangida pelos diferentes modelos [adaptado de 1].

Considere-se primeiro uma equação que descreve toda a curva, o chamado **Modelo de Cross**:

$$\frac{\eta - \eta_{\infty}}{\eta_0 - \eta_{\infty}} = \frac{1}{1 + (K\dot{\gamma})^m} \quad (1.4)$$

Onde, escrita desta forma, K é uma constante com as dimensões de tempo, e m é uma constante adimensional. Quando este modelo é utilizado para descrever o comportamento de líquidos não-Newtonianos, o grau de reofluidez é ditado pelo valor m , onde um valor de m a tender para zero descreve um líquido perto do comportamento Newtoniano, enquanto que os fluidos mais reofluificantes apresentam valores de m mais próximos da unidade.

Em muitas situações $\eta_0 \gg \eta \gg \eta_\infty$, $K\dot{\gamma} \gg 1$ e η_∞ é pequeno. Então a equação de *Cross* (com uma simples troca das variáveis K e m) fica reduzida à conhecida **Lei da Potência** (modelo de *Ostwald-de Waele*), e é dada por:

$$\sigma = k\dot{\gamma}^n \text{ ou } \eta = k\dot{\gamma}^{n-1} \quad (1.5)$$

Onde k é chamada de consistência (Pa.sⁿ) e n de índice da Lei da Potencia (adimensional). A $n-1$ também se dá o nome de índice de pseudoplasticidade. Para os fluidos não newtoneanos, o índice n varia de 1 (valor para os líquidos Newtonianos) a 0. Esta lei é bastante útil pois sozinha é suficiente para descrever uma grande parte dos escoamentos não-Newtonianos. Esta lei funciona muito bem para gamas de taxa de corte de duas ou três décadas.

Muitos escoamentos reais tomam lugar para taxas de corte onde a viscosidade já sai do domínio de aplicação da Lei da potência enquanto que a curva se vai aplanando em direção a η_∞ . Para contornar esta situação basta simplesmente adicionar-se uma contribuição Newtoniana à lei da potência, ficando

$$\eta = k\dot{\gamma}^{n-1} + \eta_\infty \quad (1.6)$$

Esta é chamada de **modelo de Sisko**, e é bastante útil para descrever os comportamentos de muitas emulsões e suspensões usadas no dia a dia.

1.1.7. Regime de Viscoelasticidade Linear

Em todos os líquidos estruturados existe um estado natural de repouso em que a microestrutura representa um estado mínimo de energia. Quando estes líquidos são deformados, surgem forças termodinâmicas que imediatamente operam com o intuito de restaurar esse estado de repouso.

Muitos dos líquidos estruturados apresentam efeitos de viscoelasticidade muito fortes para baixas deformações, e a sua mensuração é então bastante útil na caracterização da sua microestrutura.

Uma das formas mais simples de compreender este comportamento é o de utilizar modelos mecânicos simples. Estes consistem na combinação de elementos elásticos lineares com elementos viscosos, por exemplo, molas e amortecedores; veja a figura

1.6, para visualizar melhor os conceitos debatidos em seguida.

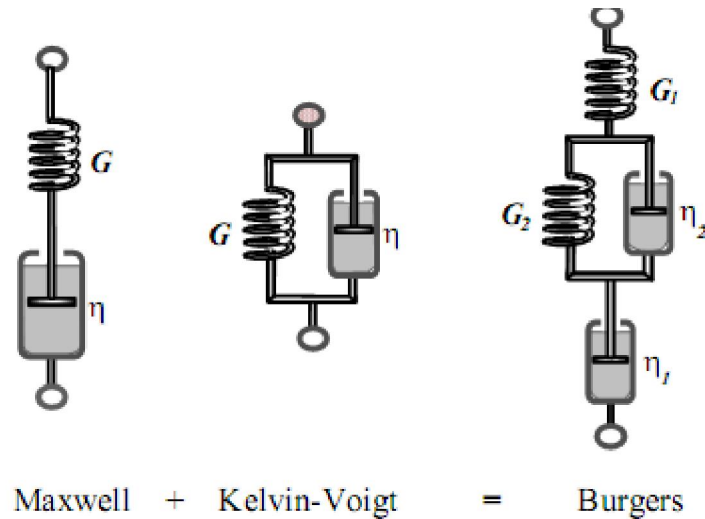


Figura 1.6 – Modelos de Maxwell, Kelvin-Voigt e Burgers [1].

Uma mola é a representação de um elemento elástico linear que obedece à lei de *Hooke*. Numa deformação simples a constante de proporcionalidade é o módulo elástico, G , ficando

$$\sigma = G \times \gamma \tag{1.7}$$

Repare-se que o tempo não é tido em consideração, por isso, se aplicarmos uma deformação γ ao nosso modelo, irá surgir uma tensão σ , e depois, quando removida essa mesma deformação, a tensão cai imediatamente para zero.

De forma semelhante, o comportamento viscoso linear vai ser representado por um amortecedor. A resposta deste elemento pode ser descrita matematicamente pela equação (1.2), já vista anteriormente.

$$\sigma = \eta \times \dot{\gamma} \tag{1.2}$$

Note-se que apenas a taxa da deformação interessa, e que se aplicarmos uma tensão σ , o amortecedor começa imediatamente a deformar a uma taxa constante de $\dot{\gamma}$ sem sofrer qualquer mudança com o tempo até que a tensão seja removida, parando a deformação imediatamente.

Se ligarmos uma mola e um amortecedor em série temos a representação mais simples de um líquido viscoelástico, dando-se a este modelo o nome de **Modelo de**

Maxwell.

Se ligarmos a mola e o amortecedor desta vez em paralelo, temos agora, a representação mais simples de um sólido viscoelástico, tendo este modelo sido chamado de **modelo de Kelvin-Voigt**.

Ambos os modelos anteriores podem ser expandidos, contudo, se combinarmos estes dois modelos em série vamos obter o chamado **modelo de Burgers**. Este modelo descreve todas as características básicas que interessam neste tipo de estudo.

Neste modelo, os elementos elásticos vão representar qualquer sistema físico na microestrutura que possa armazenar energia. Esta pode ser energia potencial ou energia entrópica, podendo o estiramento de um segmento polimérico ser um exemplo da primeira, enquanto que a deformação de um novelo esférico no seu estado de repouso, um exemplo da segunda. As molas podem também representar muitos outros mecanismos de armazenamento de energia. Em cada caso, o movimento de qualquer entidade através de uma fase líquida contínua vai dissipar energia, sendo esta perda modelada pelos amortecedores. Mesmo na fusão de polímeros onde não existe líquido à volta das cadeias, existirá sempre fricção enquanto as cadeias deslizam umas sobre as outras.

O estudo dos fluidos em regime de viscoelasticidade linear é normalmente realizado recorrendo a experiências dinâmicas. Um dos métodos mais utilizados são os ensaios oscilatórios. Nestas experiências dinâmicas quer a tensão quer a deformação variam sinusoidalmente, existindo uma defasagem entre a resposta da tensão e a deformação aplicada.

Se procedermos a um ensaio oscilatório podemos obter informação sobre a viscosidade complexa do material, η^* , o módulo elástico, G' , e o módulo dissipativo (desfasado 90° do G'), G'' . Veja o exemplo das curvas características obtidas neste tipo de ensaio na figura 1.7.

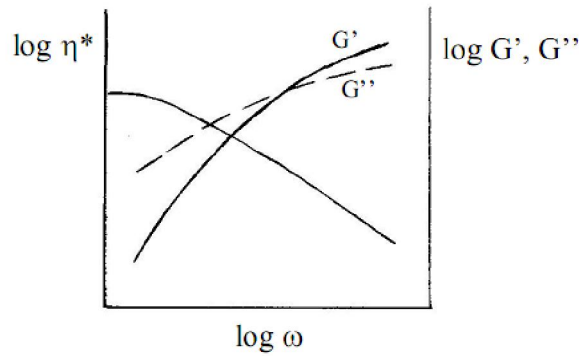


Figura 1.7 – Curvas típicas obtidas num ensaio oscilatório [2].

A componente elástica para qualquer frequência vai ser caracterizada pelo G' , também chamado de módulo de armazenamento, enquanto que, a componente viscosa é caracterizada pelo módulo dissipativo, G'' . As unidades para ambos estes módulos é o Pascal. Os valores de ambos os parâmetros variam com a frequência angular, que é dada por $2\pi f$, onde f é a frequência em hertz (Hz). Todos os reómetros modernos são capazes de lidar com os cálculos matemáticos complicados necessários para a determinação destes parâmetros, no entanto, é de grande interesse a noção de algumas equações simples e dos seus significados.

Vejamos, sabendo que neste tipo de ensaios a deformação e tensão são dadas por:

$$\gamma = \gamma_0 \text{sen}(\omega t) \quad ; \quad \sigma = \sigma_0 \text{sen}(\omega t + \delta) \quad (1.8)$$

Onde δ é a defasagem (igual a 0° , corpo perfeitamente elástico; igual a 90° , corpo puramente viscoso).

Expandindo a equação anterior de tensão obtemos

$$\sigma = \sigma_0 \text{sen}(\omega t) \cos \delta + \sigma_0 \cos(\omega t) \text{sen} \delta \quad (1.8,1)$$

E como

$$G' = \frac{\sigma_0}{\gamma_0} \cos \delta \quad ; \quad G'' = \frac{\sigma_0}{\gamma_0} \text{sen} \delta \quad (1.9)$$

Tem-se então finalmente a relação entre a tensão e a deformação

$$\sigma = \gamma_0 G' \text{sen}(\omega t) + \gamma_0 G'' \cos(\omega t) \quad (1.8,2)$$

Se se reescreverem as equações da deformação e tensão, da forma

$$\gamma^* = \gamma_0 e^{i\omega t} \text{ e } \sigma^* = \sigma_0 e^{i\omega t} \quad (1.8,3)$$

Então

$$\frac{\sigma^*}{\gamma^*} = G^* = \frac{\sigma_0}{\gamma_0} (\cos\delta + i\sin\delta) \Leftrightarrow G^* = G' + iG'' \quad (1.10)$$

Sendo G^* o módulo complexo e G' e G'' as suas componentes real e imaginária respectivamente. Deve-se também saber que a tangente de perdas, $\tan\delta$, descreve a importância da dissipação viscosa no material. A tangente de perdas dada por

$$\tan\delta = \frac{G''}{G'} \quad (1.11)$$

Fazendo um tratamento idêntico para a viscosidade complexa, conclui-se que esta, tal como no caso do módulo complexo, pode ser dividida numa componente elástica e numa componente viscosa, termo este semelhante à viscosidade do estado estacionário.

Esta é definida por

$$\eta^* = \eta' - i\eta'' \quad (1.12)$$

Estando a viscosidade dinâmica, η' , relacionada com a viscosidade do estado estacionário e é a parte da viscosidade complexa que mede a energia de dissipação. Por sua vez, a viscosidade imaginária, η'' , está relacionada com a elasticidade e com a energia armazenada.

Estas viscosidades relacionam-se com as componentes do módulo complexo da seguinte forma

$$\eta' = \frac{G''}{\omega} \text{ e } \eta'' = \frac{G'}{\omega} \quad (1.13)$$

Note-se ainda que a curva η^* vs ω obtida neste tipo de medidas é muito semelhante, com valores idênticos, à da curva η vs $\dot{\gamma}$ obtidas nos ensaios de viscosimetria. E que o cruzamento das curvas G' e G'' dão uma indicação sobre o tempo característico do material.

1.1.8. Regime de Viscoelasticidade não linear

Existem muitas situações encontradas no dia a dia onde se podem encontrar líquidos que apresentam comportamentos viscoelásticos evidentes. Como por exemplo

quando a pasta dos dentes expande à saída do tubo quando apertado, veja a figura 1.8.

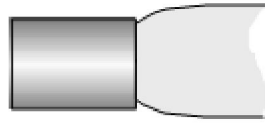


Figura 1.8 – Fenómeno de inchamento (*die swell*) à saída de um tubo, apresentado por alguns líquidos viscoelásticos [1].

Na maior parte dos casos este comportamento, e outros similares, deve-se ao aparecimento de diferenças de tensões normais. Veja-se o exemplo da figura 1.9, quando o envelope molecular em repouso (esférico) é deformado, devido ao escoamento, esta nova distribuição distorcida irá ter tendência a relaxar (por questões termodinâmicas) para a sua forma inicial. Geram-se então forças (tensões) no seio do líquido que tendem a repor a situação original.

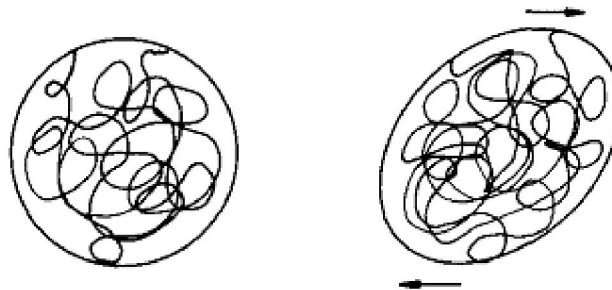


Figura 1.9 – Envelope molecular antes e durante o escoamento [2].

Estas tensões são maiores na direcção do escoamento do que nas direcções ortogonais. A estas diferenças de tensões são chamadas primeira e segunda diferenças de tensões normais, respectivamente N_1 e N_2 . Estas podem ser escritas da seguinte forma

$$N_1 = \sigma_{xx} - \sigma_{yy} \quad e \quad N_2 = \sigma_{yy} - \sigma_{zz} \quad (1.14)$$

Existem várias formas de medir as diferenças de tensões normais N_1 e N_2 em função da taxa de corte. A forma mais fácil e mais conveniente, que se pode utilizar para este tipo de medidas, é a de realizar ensaios viscosimétricos com uma geometria de cone e prato, ou então, de pratos paralelos. Quando um líquido viscoelástico é ensaiado nestas geometrias surge uma nova força, na direcção do eixo de rotação, que tende a separar ambas as partes da geometria. Esta força, F , quando medida, pode então ser utilizada para calcular as respectivas diferenças de tensões normais.

As fórmulas que se seguem aplicam-se às geometrias cone e prato e pratos paralelos respectivamente, veja a figura 1.10.

$$N_1 = \frac{2F}{\pi a^2} \quad (1.15)$$

$$N_1 - N_2 = \frac{2F}{\pi a^2} \left(1 + \frac{1}{2} \frac{d \log F}{d \log \dot{\gamma}} \right) \quad (1.16)$$



Figura 1.10 – Várias configurações para as geometrias cone e prato e pratos paralelos, utilizadas na medição das diferenças de tensões normais [adaptado de 1].

Onde F é a força normal total, h é o entreferro (*gap*) entre pratos, e β é o ângulo do cone e a o raio da geometria. Note-se que experimentalmente, h pode ser uma variável.

1.1.9. Electrorreologia

O efeito de electrorreológico pode ser considerado como a alteração da viscosidade aparente de um fluido, quando este é sujeito ao efeito de um campo eléctrico externo [3]. Esta capacidade de se poder controlar a viscosidade aparente ou tensão de cedência de um fluido devido à aplicação de um campo eléctrico vai possibilitar o desenvolvimento de novas aplicações tecnológicas, tais como: válvulas hidráulicas de alta velocidade, sistemas de travagem ou de amortecimento activos, peças de vestuário inteligentes (ex. coletes à prova de bala), componentes optoelectrónicos [4].

O efeito electrorreológico foi descoberto há cerca de 60 anos, e altamente relacionado ao estudo efectuado por *Winslow* (1949) [5] com suspensões de micropartículas polarizáveis em água. Neste estudo a viscosidade aparente da solução aumentara em uma ordem de grandeza, sendo esta variação de viscosidade aparente explicada pelas cadeias ou estruturas colunares formadas pelas micropartículas, ao se orientarem com o campo eléctrico.

Os materiais que apresentam estas alterações nas suas propriedades reológicas em resposta a um campo eléctrico aplicado são conhecidos como fluidos electrorreológicos.

A maioria destes fluidos são suspensões de partículas sólidas em líquidos não condutores, tendo sido estes alvo da grande parte dos estudos efectuados nesta área. Neste tipo de sistemas, consegue-se obter variações nos valores de viscosidade aparente superiores a 10 vezes, relativamente ao seu valor sem campo eléctrico, no entanto estes sistemas têm a desvantagem de estarem susceptíveis à sedimentação das partículas, estando assim limitados em termos de aplicações [6].

O efeito electrorreológico também se verifica naturalmente em materiais de natureza líquida cristalina devido à susceptibilidade que as suas moléculas têm para se orientar com campos eléctricos. Há já alguns anos que esta área de investigação tem bastante atenção, sendo vários os trabalhos reportados sobre o tema [7-9].

Dos estudos electrorreológicos em soluções na fase nemática de *poly (n-hexyl isocianate)* [7], MBBA (*4-methoxybenzylidene-4'-n-butyliniline*) [8] e 5CB (*4-n-pentyl-4'-cyanobiphenyl*) [9], ficou clarificado que, caso não ocorram instabilidades electrohidrodinâmicas, o efeito electrorreológico na fase nemática é governado pelas mudanças de direcção do director, vector unitário que especifica a orientação das moléculas no cristal líquido.

Num escoamento de corte simples em que o campo eléctrico externo esteja aplicado perpendicularmente à direcção de escoamento as seguintes características foram observadas [8;9]:

- Na ausência de campo eléctrico, ocorre um alinhamento do director com a direcção de escoamento havendo apenas um ligeiro desvio entre os dois;
- Mediante a aplicação de um campo eléctrico observa-se um aumento na viscosidade para cristais líquidos com uma anisotropia dieléctrica positiva, pois o campo eléctrico faz com que o director se oriente perpendicularmente à direcção de escoamento;
- No caso dos cristais líquidos com anisotropia dieléctrica negativa o campo eléctrico faz com que o director se oriente segundo a direcção do escoamento levando a uma diminuição no valor de viscosidade;
- Estas alterações direccionais são determinadas pelo balanço entre os binários viscoso e eléctrico exercidos sobre o director.

Para uma melhor compreensão do relacionamento entre a orientação do director e a viscosidade, são mostradas na figura 1.11 três geometrias (a), (b) e (c), onde as viscosidades de *Miesowicz* η_1 , η_2 e η_3 ($\eta_1 > \eta_2 > \eta_3$) são as viscosidades com o director orientado segundo os eixos z, x e y respectivamente. A taxa de corte e o campo eléctrico são aplicados segundo os eixos x e z respectivamente. Na figura 1.11-(d) tem-se um sistema de coordenadas bidimensional que especifica a orientação do director no plano

zx , representando o balanço entre o campo de escoamento e o campo eléctrico.

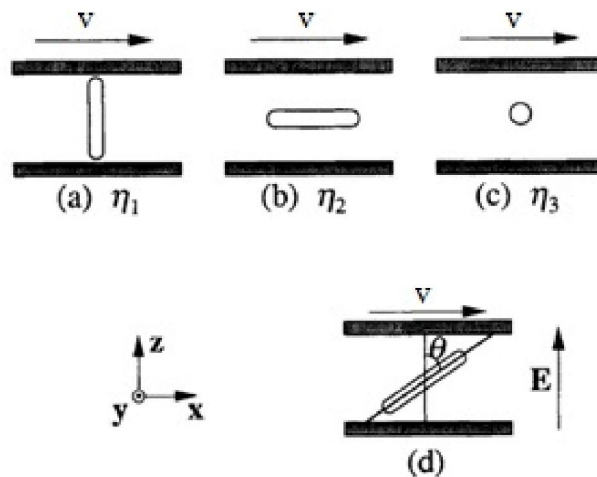


Figura 1.11 – Relação entre as viscosidades de *Miesowicz*, η_1 , η_2 e η_3 , e a orientação do director, (a), (b) e (c), num escoamento de corte simples. A velocidade e o gradiente de velocidades estão orientados segundo a direcção do eixo do x e do z , respectivamente, e o campo eléctrico aplicado segundo o eixo do z . Em (d) é dado um sistema de coordenadas que especifica a orientação bidimensional do director [adaptado de 10].

1.2. Materiais Mesomorfos

1.2.1. Materiais Líquido-Cristalinos

A maioria das substâncias encontram-se na natureza no estado sólido, líquido, ou gasoso, consoante a temperatura a que estiverem sujeitas. A passagem do estado sólido para o estado líquido dá-se em geral por aquecimento, a uma temperatura T_f chamada de temperatura de fusão e sendo esta variável de substância para substância. Existem contudo substâncias orgânicas, ou organometálicas, de origem quer natural quer sintética, que fundem a uma temperatura T_f para um estado líquido intermédio, de aparência turva, e transitando só mais tarde a uma temperatura mais elevada, $T_c > T_f$, para o estado líquido “normal”, de aparência clara ou transparente. É a este estado líquido intermédio que se designa por *crystal liquido* vindo o nome do facto destes exibirem ao mesmo tempo propriedades dos cristais (anisotropia óptica, entre outras) e as propriedades mecânicas (fluidez) dos líquidos. À zona de existência (entre T_f e T_c) desta fase intermédia também pode ser designada por *mesofase*, ou *fase líquida cristalina*, e a sua extensão depende do material escolhido.

Uma característica comum a todas as substâncias que originam *mesofases* (substâncias chamadas *mesogénicas*) é serem constituídas por moléculas de forma *anisométrica*, ou seja, moléculas em que uma ou duas das dimensões características são muito maiores que a terceira. As substâncias mesogénicas são então divididas em calamíticas, discóticas, sanídicas, piramídicas e poliméricas, consoante a forma geométrica das moléculas constituintes se assimilarem a bastonetes, discos, tábuas (ou réguas), pirâmides ou cadeias (no caso dos polímeros), respectivamente.

Este tipo de materiais é também classificado quanto ao modo com que as suas mesofases surgem. Caso estas fases intermédias surjam com o aquecimento do material a partir do estado sólido, tal como descrito anteriormente, designam-se por *termotrópicos*. Caso o aparecimento da mesofase ocorra por dissolução do material em solvente apropriado, numa dada gama de concentrações e intervalo de temperatura, designam-se por *liotrópicos*.

Consoante a sua disposição molecular, todas as mesofases podem ser agrupadas em três grandes categorias: *nemática* (N), *esmética* (S) e *colunar* (D). Por vezes considera-se uma outra categoria de mesofases, designada por *colestérica*, mas sendo esta apenas uma classe particular dos nemáticos.

MESOFASE NEMÁTICA

Nos nemáticos, existe uma ausência de correlação a longa distância entre as posições dos centros de massa das moléculas, estando estes repartidos aleatoriamente no espaço e variando as respectivas posições com o tempo, tal como num líquido isotrópico. A grande diferença entre esta mesofase e um líquido isotrópico reside na orientação relativa das moléculas, existindo no nemático uma forte correlação entre a orientação de uma molécula arbitrária e a orientação das suas vizinhas (ordem orientacional); as moléculas orientam-se paralelamente umas às outras, em média, prolongando-se esta correlação de orientação por distâncias muito grandes relativamente ao tamanho das moléculas envolvidas. Num líquido isotrópico não existe ordem a longa distância, figura 1.12.

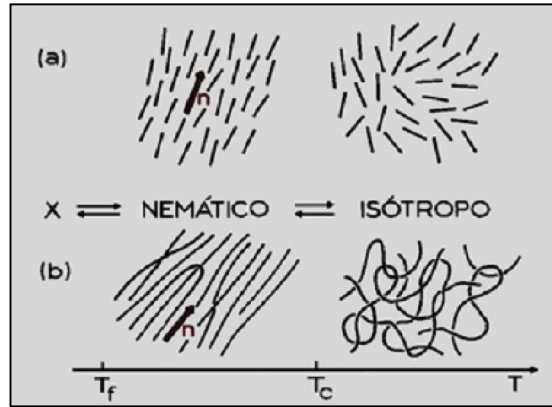


Figura 1.12 – Representação esquemática da organização molecular nas fases isotrópica e nemática de cristais líquidos: (a) calamíticos; (b) poliméricos. A orientação média das moléculas na fase nemática é especificada pelo director n [11].

A orientação preferencial das moléculas a cada ponto do nemático é especificada por um vector unitário n designado por *director*. Contudo, a orientação das moléculas não é perfeita, havendo sempre pequenas flutuações na sua orientação. O grau de ordem de alinhamento das moléculas é dado pela expressão:

$$S = \frac{1}{2} \langle 3 \cos^2(\theta) - 1 \rangle \quad (1.17)$$

onde θ especifica o ângulo formado pelo eixo maior das moléculas com o director e $\langle \dots \rangle$ representa um valor médio sobre um grande número de moléculas. S é uma função decrescente com a temperatura, tomando o valor 0 na fase isotrópica e o valor 1 para o cristal. Na prática, as fases nemáticas apresentam valores à volta de 0,5 junto da temperatura de isotropização e 0,9 perto da temperatura de fusão [11].

Nemáticos Quirais, ou colestéricos

Uma mesofase colestérica, N^* , pode ser descrita como um fase nemática com uma torção natural uniforme em torno de um eixo normal ao director, figura 1.13, sendo o passo $Z/2$ da torção helicoidal tipicamente da ordem de grandeza do comprimento da luz visível (0,1 a 1 μ m) [11].

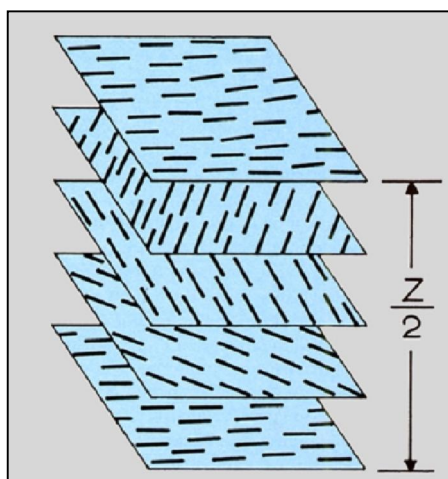


Figura 1.13 – Representação esquemática da organização molecular numa mesofase colestérica [11].

As fases colestéricas podem ser obtidas com moléculas quirais ou por dissolução de moléculas quirais em nemáticos sendo, tal como estes, uniaxiais. Contudo, e contrariamente ao que acontece nos nemáticos, as fases colestéricas, são opticamente activas, exibindo poderes rotatórios elevadíssimos em relação às substâncias activas não mesomorfas.

MESOFASE ESMÉTICA

Existem várias fases que caem dentro do conceito de ordem esmética, não se podendo falar de uma só fase esmética. As fases esméticas são caracterizadas pelo facto das suas moléculas se disporem em camadas (ou lamelas) sobrepostas, de igual espessura (uni- ou bi-molecular) estabelecendo uma periodicidade espacial segundo a normal às camadas. Tal como nos nemáticos as moléculas dos esméticos possuem uma ordem orientacional a longa distância, embora com menores flutuações. No entanto, em cada camada, não existe necessariamente ordem posicional a longa distância das moléculas, ou seja, cada camada constitui, isoladamente, um líquido bidimensional. Esta estrutura em camadas vai ser a grande responsável por uma muito maior viscosidade aparente neste tipo de mesofase em relação às viscosidades dos nemáticos e colestéricos.

Consoante a disposição das moléculas, dentro de cada camada, é possível identificar-se uma grande diversidade de mesofases esméticas, fases esméticas A, B, C, etc., cada uma delas com várias variantes. Veja-se na figura 1.14 a diferença entre um

esmético do tipo A (S_A), em que as moléculas se dispõem normalmente ao plano em camadas, e um esmético do tipo C (S_C), em que as moléculas se dispõem obliquamente às camadas.

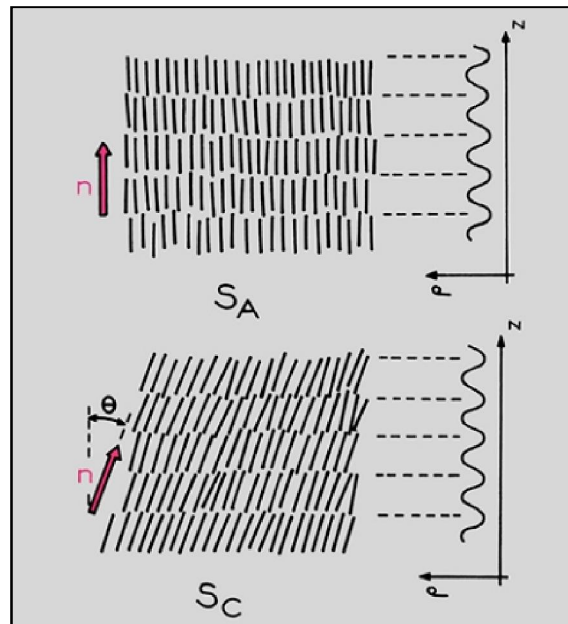


Figura 1.14 - Representação esquemática da organização molecular nas fases esméticas A (S_A) e C (S_C) dos cristais líquidos. A densidade de $\rho(x, y, z)$ é constante no plano das camadas e periódica segundo a direcção perpendicular a estas (curva à direita) [11].

MESOFASES COLUNARES

Quando as moléculas têm a forma de disco, estas têm a tendência para se organizarem de modo a manterem os planos dos discos aproximadamente paralelos, tendo os vectores normais aos discos uma direcção média comum, à qual se associa o director n . Podem então observar-se dois tipos de mesofases discóticas: uma fase nemática estruturalmente semelhante à dos nemáticos calamíticos, da qual se irá falar mais adiante; e uma fase com uma estrutura diferente das anteriormente referidas, designada por fase colunar.

As fases colunares, fases D, apresentam uma estrutura organizada de colunas constituídas pelo empilhamento dos discos moleculares. As diferentes fases podem diferir no tipo de rede ou no modo de empilhamento em cada coluna. Consoante o tipo de rede a duas dimensões, as fases colunares são apelidadas de hexagonais (D_h) ou rectangulares (D_r), sendo livre a posição e o movimento relativo das colunas na terceira dimensão e conferindo assim o carácter líquido do composto, figura 1.15.

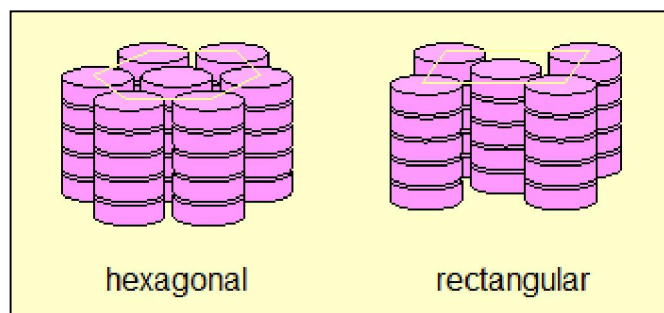


Figura 1.15 - Representação esquemática da organização molecular numa fase colunar hexagonal, D_h , à esquerda, e da organização molecular presente numa fase colunar rectangular, D_r , à direita [12].

Em cada coluna as moléculas podem ainda encontrar-se empilhadas de forma ordenada (cada coluna constitui um sólido unidimensional) ou de forma desordenada (cada coluna constitui um líquido uniaxial) e o plano dos discos pode ser normal ao eixo da coluna ou oblíquo. As mesofases colunares podem então ser identificadas pelos símbolos D_{ho} , D_{hd} , D_{ro} e D_{rd} onde o primeiro índice corresponde ao tipo de rede dimensional e o segundo especifica o tipo de ordenação nas colunas.

MESOFASE NEMÁTICA DISCÓTICA, N_D

Semelhante à fase nemática dos calamíticos, corresponde a uma estrutura para a qual o director é perpendicular ao plano médio em que as moléculas estão alinhadas, sendo no entanto a posição dos centros de massa dos discos aleatória, figura 1.16.



Figura 1.16 – Representação esquemática da organização molecular numa fase nemática discótica [12].

POLÍMEROS LÍQUIDO-CRISTALINOS (PLC'S)

Assim como as moléculas de baixo peso molecular, os polímeros podem apresentar fases líquidas cristalinas liotrópicas e/ou termotrópicas e exibir mesofases nemáticas colestéricas ou esmétricas.

A diferença básica entre os tradicionais polímeros flexíveis e os polímeros líquido-

cristalinos reside no facto de a unidade repetitiva destes últimos ser de natureza mesogénica, ou pelo menos incluir um troço mesogénico da mesma natureza dos que constituem os cristais líquidos de pequenas moléculas.

Assim, a cadeia de um polímero líquido-cristalino pode ser representada pela repetição de um troço mesogénico (elemento rígido) e a restante parte da unidade repetitiva por um fio (flexível e não mesogénico). O troço mesogénico pode ter qualquer das formas já indicadas anteriormente: bastonete, disco, tábua, pirâmide. A cadeia pode também ser ramificada em vez de puramente linear, podendo o troço mesogénico estar na cadeia, na ramificação ou em ambos. A figura 1.17 mostra algumas das variedades estruturais que os PLC's podem adoptar. É de notar que a esta variedade de estruturas químicas possíveis corresponderão diferenças nas propriedades dos correspondentes materiais.

É ainda importante referir que quando em repouso os polímeros líquido-cristalinos apresentam uma estrutura em domínios, figura 1.18. Vai ser este tipo de estrutura, e as alterações que esta sofre quando sob tensão, que vai ser responsável pelas características reológicas peculiares que estes materiais apresentam relativamente aos tradicionais polímeros flexíveis. Nomeadamente, a possibilidade de se observar uma zona *newtoniana* e duas zonas *reofluidificantes* na curva de fluxo em intervalos de taxa de corte para os quais os polímeros reofluidificantes apresentariam somente um decréscimo da viscosidade com a taxa de corte, bem como o facto de estes materiais poderem apresentar, para uma dada gama de taxas de corte, valores negativos da primeira diferença de tensões normais, N_1 .

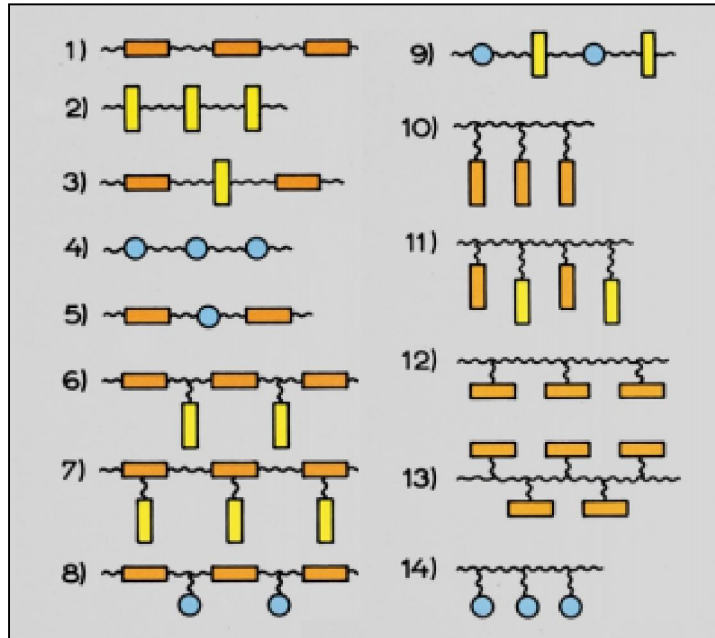


Figura 1.17 - Representação esquemática de algumas variedades estruturais de polímeros líquido-cristalinos. Os elementos rígidos, retângulos ou círculos, têm carácter mesogénico; enquanto que os elementos flexíveis, representados por um fio, não. Nos polímeros (1-9) a cadeia principal tem carácter mesogénico; nos polímeros (10-14) este carácter só é dado pelos ramos laterais [11].

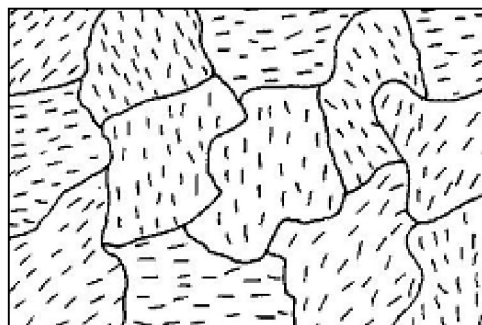


Figura 1.18 – Representação esquemática da estrutura em domínios apresentada pelos PLC's [13].

1.2.2. Quitosano

O quitosano é um polissacarídeo que apresenta fases liotrópicas nemáticas quirais, é obtido a partir da Quitina, o segundo polímero mais abundante na natureza. Na realidade a quitina e o quitosano são copolímeros compostos por unidades N-acetil-D-glucosamina e D-glucosamina unidas por ligações $\beta \rightarrow 1,4$, tal como se mostra na figura 1.19 [14].

O quitosano resulta da desacetilação da quitina em ambiente alcalino, sendo comumente produzido através de uma reacção heterogénea da quitina com 12,5 M NaOH. Este é caracterizado pelo seu grau de desacetilação (DDA, representado por x na figura 1.19), que representa a percentagem de grupos N-acetil removidos da cadeia, e pela sua massa molecular média [15].

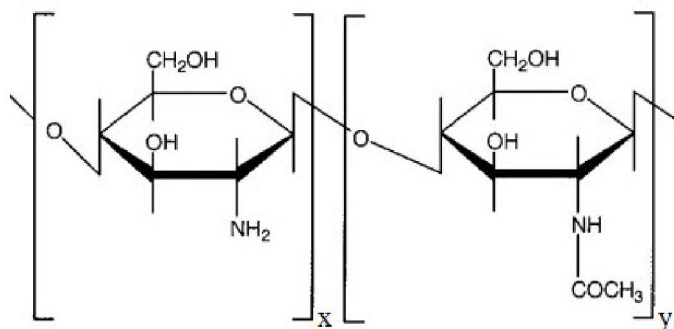


Figura 1.19 – Estrutura química da quitina e do quitosano [adaptado de 14].

O aumento da solubilidade do quitosano em relação à quitina está relacionado com o facto de em solução este polímero se comportar como um polieletrólito catiónico, devido à protonação dos grupos amina livres, abaixo de um pH de 6,2 [16]. O quitosano positivamente carregado tem atraído bastante atenção devido às suas variadas propriedades, tais como: antifúngica, antitumoral e antialérgica [17]. Em adição, o quitosano é ainda não tóxico, biocompatível, biodegradável e bioactivo. Este tem tido aplicações em vários campos como, na agricultura, no tratamento de água e de resíduos, em comidas e bebidas, em cosméticos e também em produtos farmacêuticos e aplicações biomédicas [18;19].

As propriedades reológicas de soluções diluídas de quitosano têm sido estudadas por vários autores demonstrando relações entre pH, força iônica, DDA e peso molecular [20-23], enquanto que outros se focaram mais no estudo de soluções concentradas [24-27].

2 - Caracterização Reológica de Géis Anisotrópicos de Quitosano¹

2.1. Introdução

Neste capítulo é investigada a formação de géis anisotrópicos (líquido cristalinos) de quitosano. Foram preparadas soluções aquosas de ácido málico e ácido clorídrico com diferentes concentrações de quitosano (0 – 6,8 % (p/p)) e a formação do gel foi acompanhada por medidas reológicas. Através da medição do módulo complexo, e dos seus componentes, em função da frequência angular, à temperatura ambiente, foi possível determinar a concentração acima da qual o cruzamento dos valores de G' e G'' ocorria, indicando a transição sol-gel. Esta transição foi também observada nas medidas de estado estacionário da viscosidade em função da taxa de corte. Verificou-se que a concentração, C^{GEL} , à qual o gel é formado é dependente do ácido utilizado, apresentando o ácido málico um valor superior de C^{GEL} . Os resultados reológicos vão permitir ainda determinar as concentrações críticas de aparecimento do estado líquido-cristalino.

2.2. Parte experimental

2.2.1. Materiais

Foi utilizado Quitosano fornecido pela Sigma Aldrich, com elevada peso molecular (480000 g/mol) e um grau de desacetilação de 86%, em todas as soluções preparadas. Utilizou-se ácido málico da ACROS, e ácido clorídrico da Stigma Aldrich.

¹ Capítulo adaptado de, Lisboa H., Borges J. P., Pereira G., Ramos A. M., Cidade M. T., Morphological and Rheological Characterization of Chitosan Anisotropic Gels, Biomacromolecules (submetido).

2.2.2. Procedimento experimental

PREPARAÇÃO DE SOLUÇÕES

Foram preparadas soluções de quitosano, com um intervalo entre concentrações de 0,4 % (p/p) entre cada uma (0,2 % em algumas zonas críticas de concentrações). Para a solubilização, foram utilizados dois solventes, ácido málico a 0,15 M e ácido clorídrico 0,1 M. Após a preparação, todas as amostras foram deixadas em repouso durante 3 dias.

CARACTERIZAÇÃO REOLÓGICA

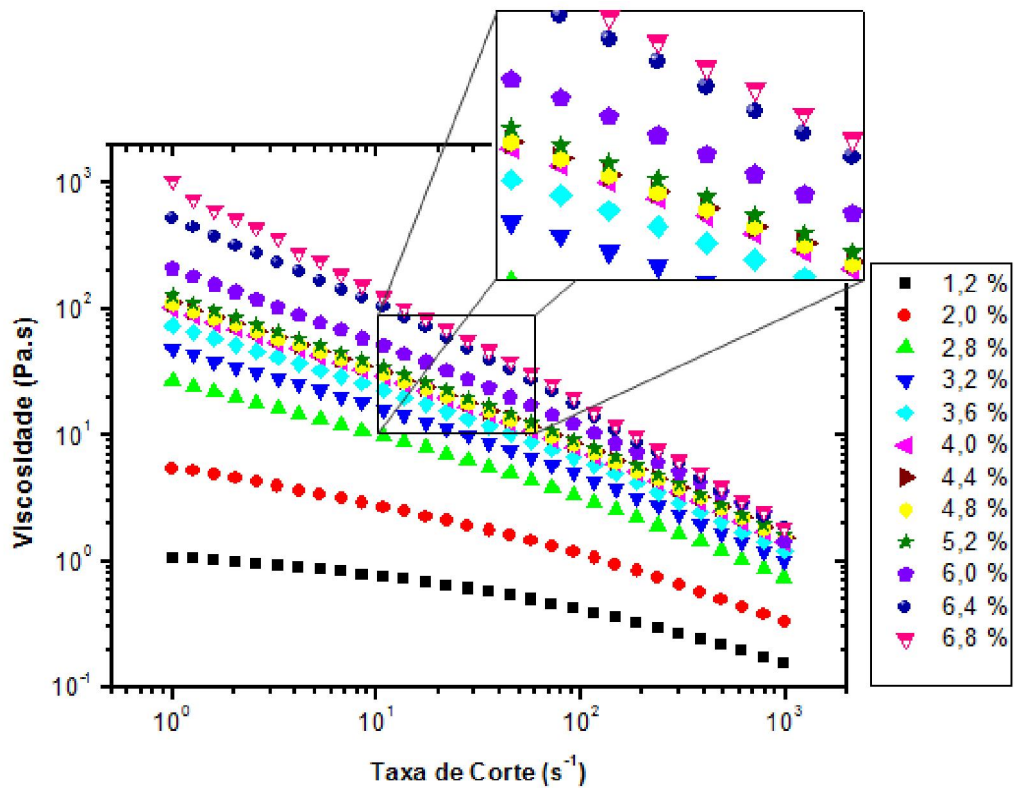
O comportamento reológico das soluções de quitosano foi estudado com um reómetro rotacional Bohlin Gemini HR^{nano}, utilizando-se uma geometria cone e prato, com 40 mm de diâmetro e ângulo de cone de 2°, à temperatura de 25 °C.

Foram efectuadas medidas oscilatórias e de estado estacionário, que permitiram a determinação dos módulos elástico e viscoso e viscosidade complexa em função da frequência angular, e viscosidade em função da taxa de corte. Ambas as medidas foram efectuadas para soluções de quitosano com concentrações entre 0 e 6,8 % (p/p) permitindo a determinação da transição sol-gel. No caso das medidas em estado estacionário, após estabilização de temperatura, e antes do início das medidas, as amostras foram sujeitas a um *pré-shear*, com uma taxa de corte de 1s^{-1} aplicado durante 60 s e seguido de um tempo de equilíbrio de 180 s. Todas as medidas foram efectuadas com uma amostra virgem.

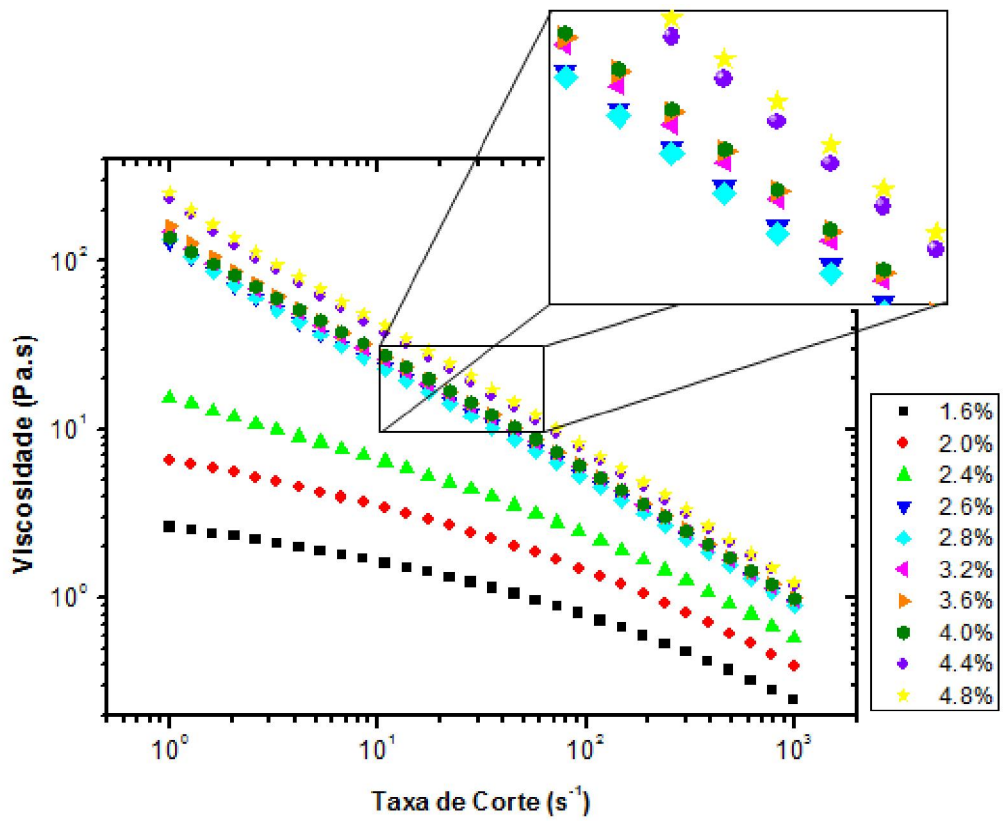
2.3. Apresentação e discussão de Resultados

A figura 2.1 mostra o efeito da taxa de corte nas medidas de viscosidade obtidas para as soluções aquosas de quitosano em ácido málico, figura 2.1-(a), e em ácido clorídrico, figura 2.1-(b), para diferentes concentrações.

Com o aumento da concentração de quitosano observa-se, para ambos os sistemas, um aumento no valor de viscosidade, que pode ser explicado através do número de interações e entrelaçamentos das cadeias, que aumentam com a concentração e vão restringir os movimentos individuais de cada cadeia.



(a)

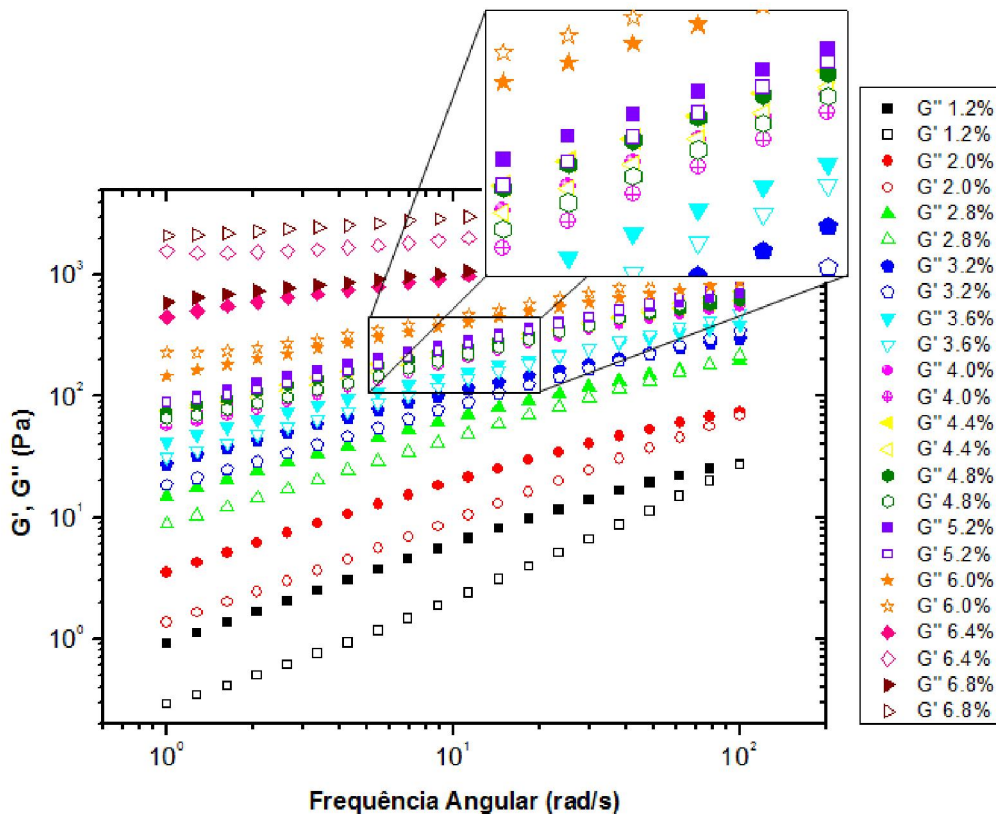


(b)

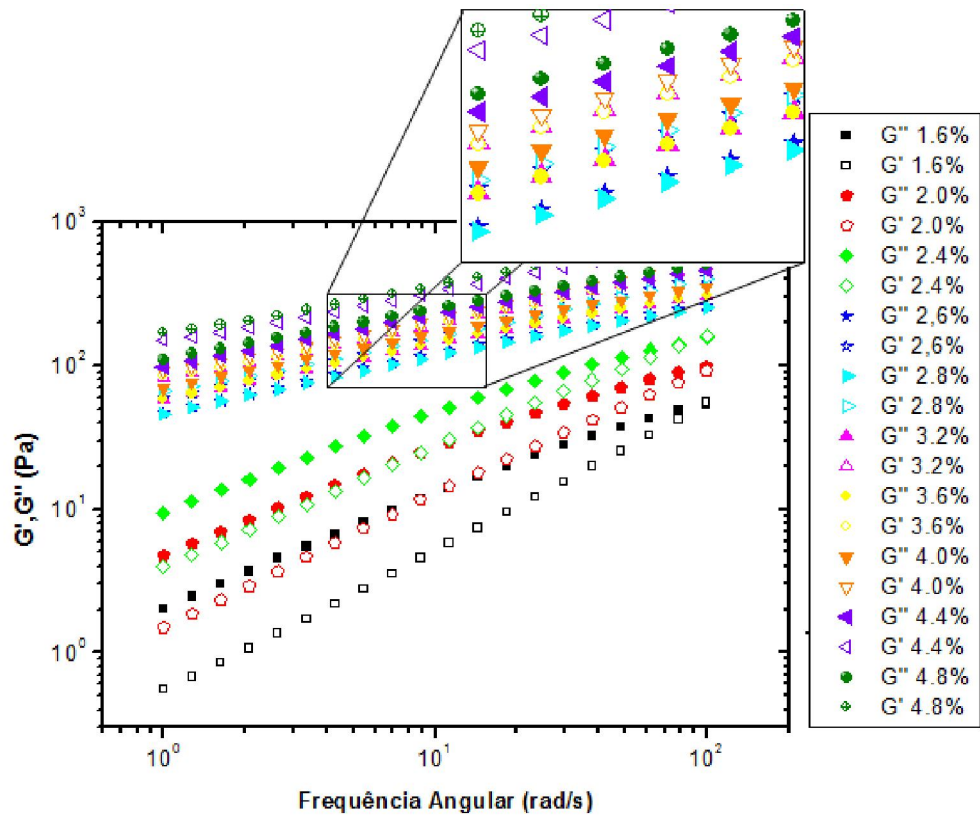
Figura 2.1 – Efeito da taxa de corte e da concentração de quitosano nas curvas de viscosidade nas soluções de ácido málico (a) e nas soluções de ácido clorídrico (b).

Para as concentrações mais baixas, as soluções exibem um comportamento Newtoniano para as baixas taxas de corte e um comportamento reofluidificante para taxas de corte mais elevadas, mas aumentando-se a concentração das soluções, passa-se a observar apenas o comportamento não-Newtoniano reofluidificante para toda a gama de taxas de corte estudada. O efeito reofluidificante fica mais forte à medida que a concentração de polímero aumenta. Este reforço do efeito reofluidificante com o aumento da concentração já havia sido reportado [20;21] para diferentes sistemas de quitosano. A diminuição do valor de viscosidade com o aumento da taxa de corte pode ser atribuído à ruptura das interações e entrelaçamentos molecular; isto é, a taxa à qual as dissociações moleculares ocorre excede o ritmo ao qual novos entrelaçamentos podem se refeitos, assim aumentando a mobilidade das cadeias poliméricas e diminuindo a viscosidade da solução.

Foram também realizadas medidas oscilatórias de pequena amplitude de modo a ser estudado o efeito das concentrações de quitosano nas propriedades reológicas dinâmicas de soluções concentradas de quitosano em meio ácido. A figura 2.2 mostra, respectivamente, os módulos de armazenamento (G') e dissipativo (G''), em função da frequência angular, em termos de concentração de quitosano.



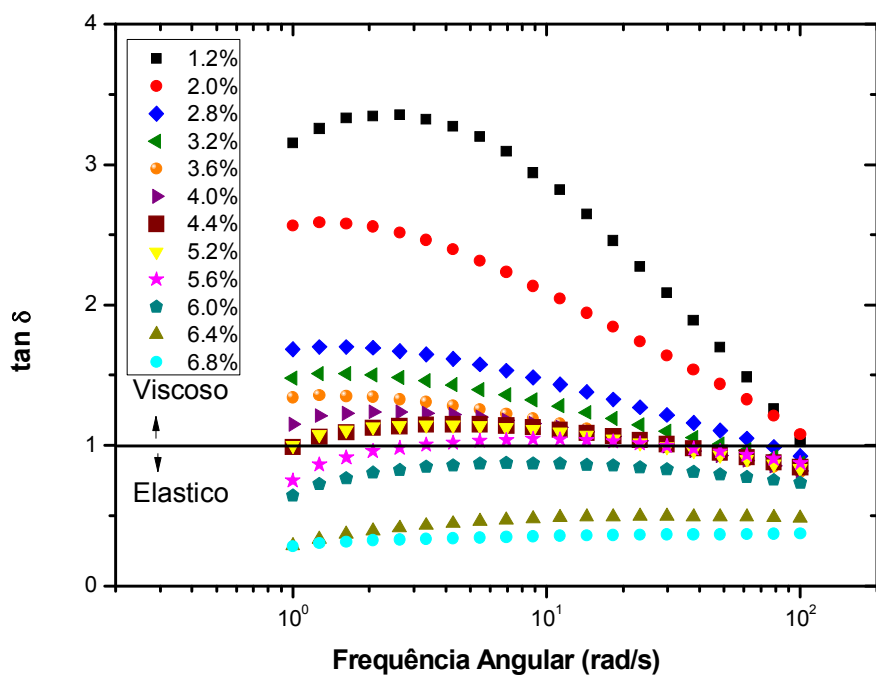
(a)



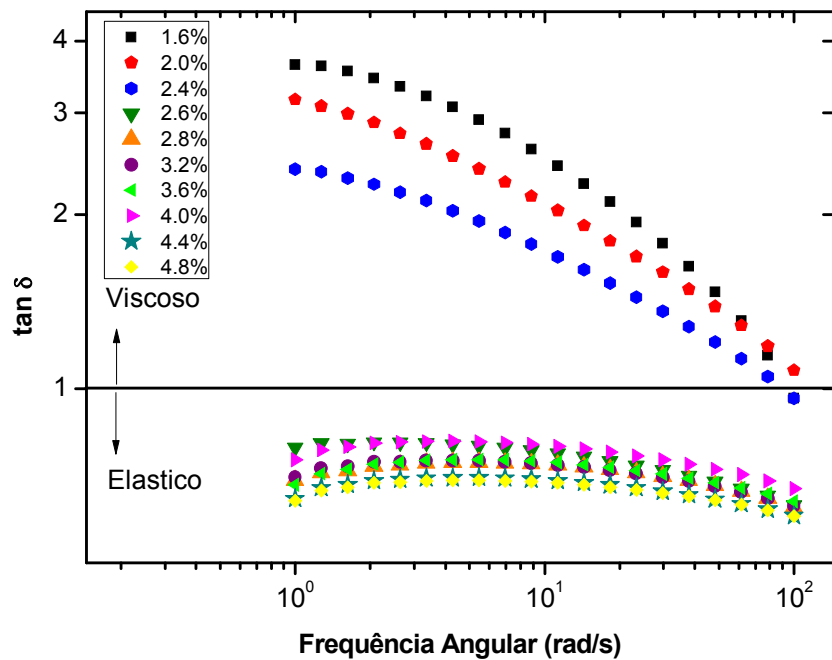
(b)

Figura 2.2 – Efeito da concentração de quitosano nos módulos de armazenamento (G') e de perdas (G'') em função da frequência angular, para as soluções de ácido málico (a) e ácido clorídrico (b).

Como se pode observar em ambas as figuras, ambos o G' e o G'' aumentam com o aumento da concentração de quitosano, para os dois sistemas. Para as concentrações mais baixas, a baixas frequências, existe a predominância do carácter viscoso ($G'' > G'$) mas aumentando a frequência angular, o módulo elástico cresce mais depressa do que o módulo viscoso e o G' cruza-se com o G'' , a uma frequência de *cross-over* (ω_c); a frequências mais elevadas que ω_c o módulo elástico prevalece ao viscoso e o sistema exhibe um carácter predominantemente elástico. As características de sistema com entrelaçamentos são também visíveis na curva da tangente de perdas ($\tan \delta = G''/G'$, onde δ representa o ângulo de defasagem), figura 2.3. À frequência ω_c a tangente de perdas é igual a um enquanto que para frequências inferiores é superior a um, e para frequências mais elevadas toma valores inferiores à unidade. Na figura 2.3, observam-se, para ambos os sistemas, as concentrações às quais as soluções se tornam predominantemente elásticas, sendo esse valor 6,0 % (p/p) para as soluções de ácido málico e 2,6 % (p/p) para as soluções de ácido clorídrico.



(a)



(b)

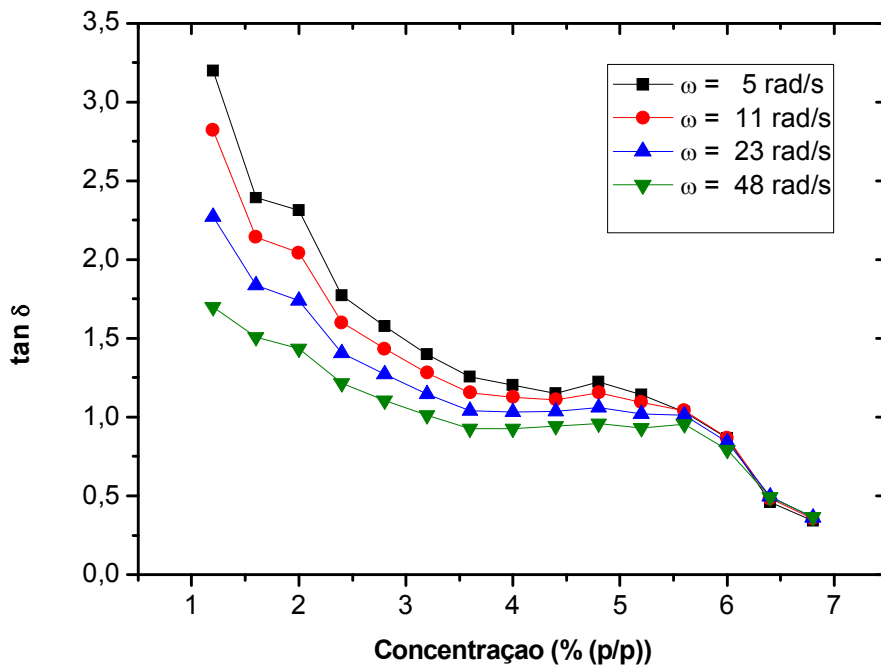
Figura 2.3 – Efeito da concentração de quitosano na tangente de perdas em função da frequência angular, para as soluções de ácido málico (a) e de ácido clorídrico (b).

Observando a tabela 2.1, na qual estão representadas as frequências de *cross-over* e os respectivos tempos de relaxação para ambos os sistemas de quitosano estudados, pode verificar-se que para as soluções de ácido málico a primeira frequência de *cross-over* foi verificada para uma solução com concentração de 2,8 % (p/p). Associado ao valor mais elevado de ω_c , têm-se o menor tempo de relaxação para uma concentração de 2,8 % (p/p) e aumentando este tempo com a concentração de polímero, variando de 0,083 para 0,226 s para uma concentração de 5,2 % (p/p). Para as soluções de ácido clorídrico, foram apenas verificadas frequências de *cross-over* para as concentrações compreendidas entre 1,6 e 2,4 % (p/p). Como se pode observar na tabela 2.1, o valor de ω_c diminui com o aumento da concentração de quitosano, de 94,6 para 89,9 rad/s, com o conseqüente aumento do tempo de relaxação de 0,066 para 0,070 s.

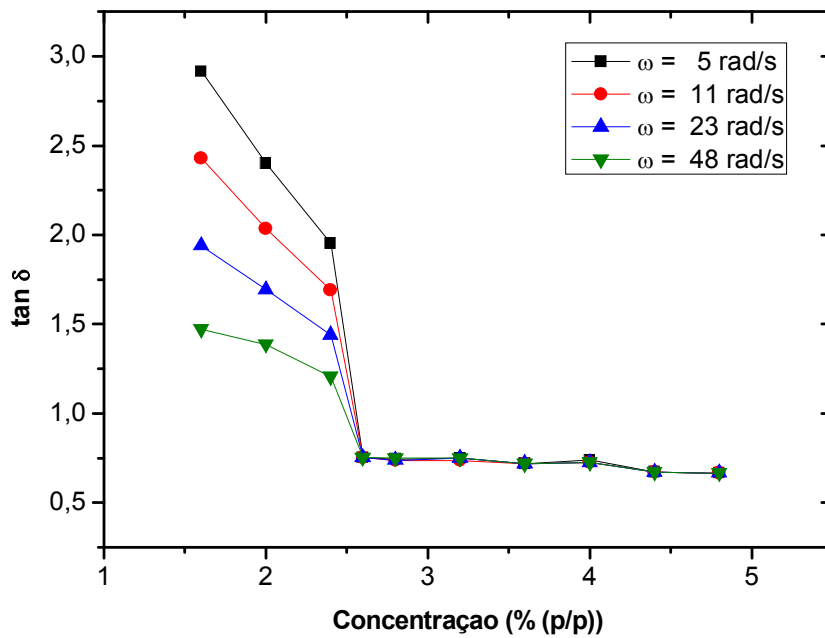
Tabela 2.1 – A concentração, a frequência de cross-over e o tempo de relaxação para ambos os sistemas de quitosano estudados.

Soluções de ácido málico			Soluções de ácido clorídrico		
Concentração (% (p/p))	Frequência de cross-over (rad/s)	Tempo de relaxação (s)	Concentração (% (p/p))	Frequência de cross-over (rad/s)	Tempo de relaxação (s)
2,8	75,5	0,083	1,6	94,6	0,066
3,2	51,4	0,122	2,0	93,8	0,067
3,6	30,4	0,207	2,4	89,9	0,070
4,0	29,3	0,214	2,6	-	-
4,4	31,6	0,199	3,2	-	-
4,8	36,7	0,171			
5,2	27,8	0,226			
6,0	-	-			
6,8	-	-			

No ponto de transição sol-gel, as curvas de G' e G'' tornam-se mais ou menos paralelas uma à outra e é possível observar-se, em frequência, um comportamento de lei de potência ($G' \cong G'' \sim \omega^m$). Acima desta transição o módulo elástico torna-se superior ao módulo viscoso. Esta transição sol-gel é observada para concentrações de quitosano de aproximadamente 6,0 % (p/p) para as soluções de ácido málico e de 2,6 % (p/p) para as soluções de ácido clorídrico, como se pode verificar na figura 2.2 (a e b). Para se determinar este valor com maior precisão, é apresentada na figura 2.4 a evolução da tangente de perdas em função da concentração de polímero (a várias frequências).



(a)



(b)

Figura 2.4 – Influência da concentração de quitosano na variação da tangente de perdas a diferentes frequências angulares, para as soluções de ácido málico (a) e também de ácido clorídrico (b).

Estas curvas convergem para um único valor para concentrações iguais ou superiores à concentração do ponto de gelificação, C^{Gel} , quando o $G'(\omega)$ e o $G''(\omega)$ se tornam paralelos e o valor da tangente de perdas se torna independente da frequência. As concentrações de gelificação, C^{Gel} , assim determinadas são de 2,6 % (p/p) para as soluções de ácido clorídrico, e muito próximo de 6,0 % (p/p) para as de ácido málico.

As curvas de viscosidade, juntamente com as curvas obtidas nas medidas oscilatórias, figuras 2.1 e 2.3, dão, também, uma indicação da concentração à qual ocorre a transição de solução isotrópica para solução ou gel anisotrópico. De facto, uma observação mais atenta das curvas nas figuras 2.1 e 2.2-(a), mostram que, para o ácido málico, aparece uma bifase para concentrações entre 3,6 e 4,0 % (p/p), com uma concentração crítica (aparecimento da fase anisotrópica, C^*) entre 4,0 e 4,4 % (p/p), seguido de um decréscimo no valor de viscosidade para a solução de 4,8 % (p/p) e, novamente, um aumento da viscosidade para concentrações de polímero mais elevadas. Este resultado está de acordo com a já bem conhecida dependência da viscosidade com a concentração, na transição de isotrópico para nemático em polímeros líquido-cristalinos liotrópicos [28;29] e é explicada pelo decréscimo da viscosidade na transição devido ao facto que as moléculas podem deslizar umas sobre as outras com maior facilidade no estado nemático do que no estado isotrópico, devido à sua orientação. Este sistema liotrópico apresenta, em repouso, uma mesofase colestérica, contudo é conhecido que quando sob taxas de corte a hélice desenrola-se, dando origem a uma estrutura nemática, para taxas de corte de valor inferior aos valores utilizados nesta experiência [30]. Para as soluções de ácido clorídrico também se verifica este fenómeno, com C^* entre 2,6 e 2,8 % (p/p). Os tempos de relaxação presentes na tabela 2.1, para o caso das soluções de ácido málico estão de acordo, como esperado, com estes valores de C^* ; de facto o tempo de relaxação aumenta com a concentração até a concentração de 4,0 % (p/p), e depois diminui até à volta de 4,8 % (p/p) para aumentar novamente para concentrações mais elevadas. No caso do ácido clorídrico como a fase anisotrópica ocorre já no estado gel, não é possível obter indicação do valor de C^* por este método.

Um ponto de interesse é o facto de que enquanto que no sistema de ácido málico a transição do estado isotrópico-nemático aparece antes que ocorra a transição sol-gel (no estado de solução), no caso do ácido clorídrico C^* é superior a C^{Gel} , significando que a fase anisotrópica aparece após a formação do gel. Montembault e colaboradores [31;32] mostraram que o mecanismo de gelificação do quitosano em soluções ácidas é atribuído à formação de ligações físicas devido a interações hidrofóbicas envolvendo os grupos

N-acetil e ligações por ponte de hidrogénio. O balanço entre estas interações hidrofóbicas e as ligações por pontes de hidrogénio dependem do grau de acetilação (DA). Para baixos DA's (< 25 %), como é o caso do trabalho presente, a densidade de cargas inicial do polímero é alta, o teor de funções hidrofóbicas é baixo e as ligações por ponte de hidrogénio vão desempenhar um papel mais importante no mecanismo de gelificação [32]. O ácido málico é um diácido carboxílico com três grupos funcionais capazes de estabelecer pontes de hidrogénio quer com os grupos amina quer com os grupos hidroxilo do quitosano, o que não acontece com o ácido clorídrico. Assim sendo, e porque se trata de um ácido mais fraco que o ácido clorídrico, com moléculas de maior volume, vai afastar as moléculas de quitosano umas das outras, que, por consequência, estabelecem um menor número de ligações por ponte de hidrogénio entre si, sendo muito provavelmente esta a razão para que o sistema de quitosano/ácido málico apresente um maior valor de C^* .

2.4. Conclusões

Neste capítulo, foram caracterizadas reologicamente soluções aquosas de Quitosano em ácido Málico e em ácido Clorídrico.

A concentração à qual a transição sol-gel ocorre, C^{Gel} , mostrou-se dependente da natureza do ácido utilizado na solução, sendo que para o ácido málico esta transição ocorre por volta dos 6,0 % (p/p) enquanto que para as soluções de ácido clorídrico esta transição ocorre muito mais cedo para uma concentração de 2,6 % (p/p).

Foram também detectadas as gamas de concentrações às quais se dá a transição do estado isotrópico para o estado anisótropo, C^* . Para as soluções de ácido málico verificou-se o aparecimento de uma bifase entre as concentrações de 3,6 e 4,0 % (p/p), ocorrendo a transição a uma concentração crítica, C^* entre 4,0 e 4,4 % (p/p). No caso do ácido clorídrico a concentração crítica, C^* , foi detectada entre 2,6 e 2,8 % (p/p).

Como ponto de interesse, verificou-se que para as soluções de Quitosano em ácido málico a transição para o estado anisótropo ocorre a concentrações inferiores à concentração da transição sol-gel. Por sua vez, no caso das soluções de ácido clorídrico a transição para o estado isotrópico só acontece para concentrações de quitosano superiores à concentração à qual o gel se forma. A explicação para este facto reside nas diferentes forças ácidas dos dois ácidos e nas suas capacidades em formarem ligações por pontes de hidrogénio com o quitosano.

3 - Caracterização Electrorreológica de um Polímero Líquido-Cristalino Liotrópico

3.1. Introdução

O efeito electrorreológico (ER) é conhecido como o aumento da viscosidade aparente mediante a aplicação de um campo eléctrico perpendicularmente ao escoamento. As suspensões de partículas polarizáveis em solventes não condutores são os fluidos electrorreológicos mais estudados, contudo, os materiais líquido-cristalinos também podem apresentar efeito ER desde que a sua anisotropia dieléctrica seja positiva, uma vez que a aplicação de um campo eléctrico faz com que as moléculas se alinhem com este, dificultando o escoamento e aumentando deste modo o valor da viscosidade aparente.

Neste capítulo é efectuado o estudo electrorreológico de soluções de um PLC liotrópico, PBLG em 1,4-dioxano. Este sistema, cuja anisotropia dieléctrica é positiva, apresenta, tal como esperado, um aumento da sua viscosidade aparente com a aplicação de um campo eléctrico externo. Para isso traçaram-se curvas de viscosidade em função da taxa de corte para diferentes campos eléctricos aplicados, para duas concentrações diferentes do polímero.

3.2. Parte Experimental

3.2.1. Materiais

O sistema foi preparado em solução a partir de poli- γ -benzil-L-glutamato (PBLG) em 1,4-dioxano, da *Sigma-Aldrich* e da *Panreac* (min. pureza 99,5%) respectivamente. A massa molecular média viscosimétrica do PBLG é de 170000 g/mol, fornecida pelo fabricante. Foram utilizadas duas soluções deste polímero com concentrações de 14,1 e 17 % (p/p). As soluções apresentam propriedades liquidas cristalinas à temperatura de 25 °C, tendo estas sido confirmadas por microscopia óptica sob luz polarizada [6].

3.2.2. Procedimento experimental

As medidas foram efectuadas num reómetro rotacional *Bohlin Gemini HR^{nano}*, equipado com uma célula electrorreológica. Todas as medidas foram obtidas com uma geometria de pratos paralelos, com 25 mm de diâmetro, e um entreferro (*gap*) de 500 µm. Todas as medidas deste estudo foram efectuadas à temperatura de 25 °C, sem e com aplicação de um campo eléctrico perpendicular à direcção na qual ocorre o escoamento, variando os campos entre 0,0 e 3,0 kV/mm.

Após estabilização da temperatura, e antes de se começarem as medidas, as amostras foram sujeitas a um estágio de pré-cisalhamento (*pré-shear*), com uma taxa de corte de 1 s⁻¹ aplicada durante 120 s e seguida por um tempo de equilíbrio de 300 s. As curvas de fluxo $\eta(\dot{\gamma})$ foram então obtidas através de um incremento de taxas de corte, dos 0,5 até aos 900 s⁻¹. As medidas foram efectuadas impondo-se um mínimo de 200 unidades de deformação para cada taxa de corte de modo a assegurar o estado estacionário.

3.3. Apresentação e Discussão de Resultados

A figura 3.1 apresenta as curvas de fluxo da solução de PBLG/1,4-dioxano a 14,1 % (p/p) para os diferentes campos eléctricos aplicados, à temperatura de 25°C.

A análise da figura 3.1 mostra que o polímero líquido cristalino (PLC), dentro do domínio líquido cristalino, apresenta um comportamento reofluidificante, ocorrendo uma diminuição da viscosidade à medida que se aumenta a taxa de corte.

Com a aplicação dos campos eléctricos verifica-se um aumento dos valores de viscosidade para as taxas de corte baixas e intermédias, enquanto que para as taxas de corte mais elevadas as curvas obtidas, quando aplicado o campo eléctrico, tendem a convergir com a curva obtida sem campo eléctrico.

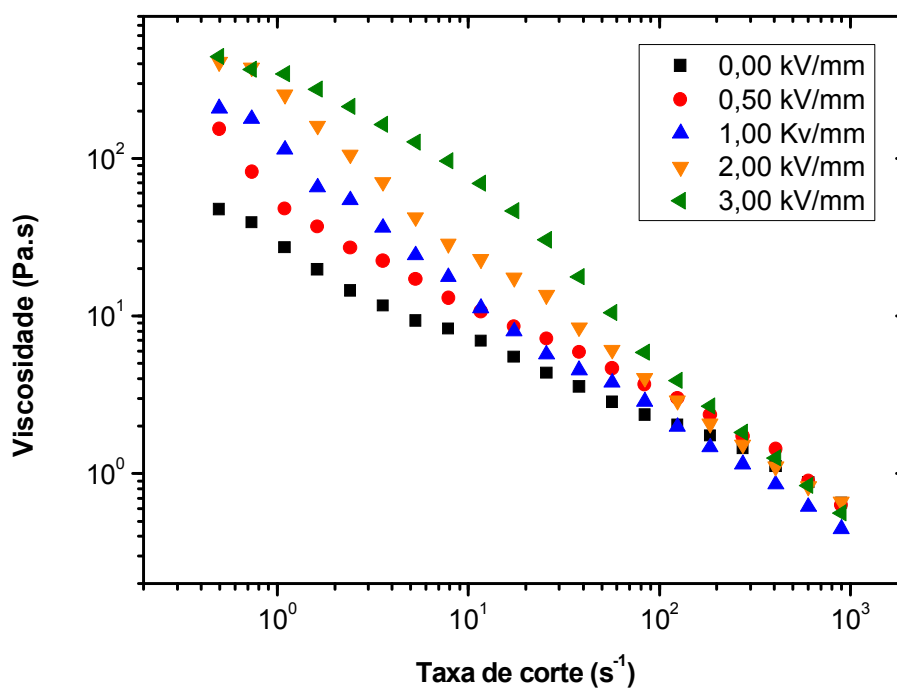


Figura 3.1 – Curvas de fluxo para os diferentes campos eléctricos aplicados, para a solução de PBLG/1,4-dioxano de concentração 14,1 % (p/p).

Este comportamento deve-se à competição existente entre o campo eléctrico e o campo de escoamento. Devido à sua anisotropia dieléctrica positiva, os domínios de moléculas do PBLG vão orientar-se segundo a direcção do campo eléctrico aplicado. Como este é aplicado perpendicularmente ao campo de escoamento, enquanto o campo de escoamento não for forte o suficiente, as moléculas vão orientar-se perpendicularmente à direcção do escoamento, aumentando assim a viscosidade da amostra, aumento este que depende da intensidade do campo eléctrico. Para campos de escoamento suficientemente fortes, ou seja taxas de corte elevadas, o campo de escoamento domina sobre o campo eléctrico aplicado e as moléculas orientam-se na direcção do escoamento, diminuindo a viscosidade da amostra, tal que, todas as curvas para taxas de corte elevadas vão tender para a curva sem campo eléctrico aplicado. A taxa de corte à qual se observa a diminuição da viscosidade depende da intensidade do campo eléctrico aplicado, ou seja, para campos eléctricos muito elevados, são necessárias taxas de corte igualmente elevadas para anularem o efeito do campo eléctrico na orientação das moléculas.

O aumento da viscosidade é então dependente da intensidade do campo aplicado, sendo que o maior aumento se verifica para o campo eléctrico aplicado de 3.00 kV/mm, aumentando o valor da viscosidade em 9 vezes em relação à curva sem campo eléctrico, para as baixas taxas de corte. Resultados semelhantes já haviam sido reportados para uma concentração de 14 % (p/p) [6; 33].

Na figura 3.2 estão representadas as curvas de fluxo da solução de PBLG/1,4-dioxano a 17 % (p/p) para os diferentes campos eléctricos aplicados, à temperatura de 25°C.

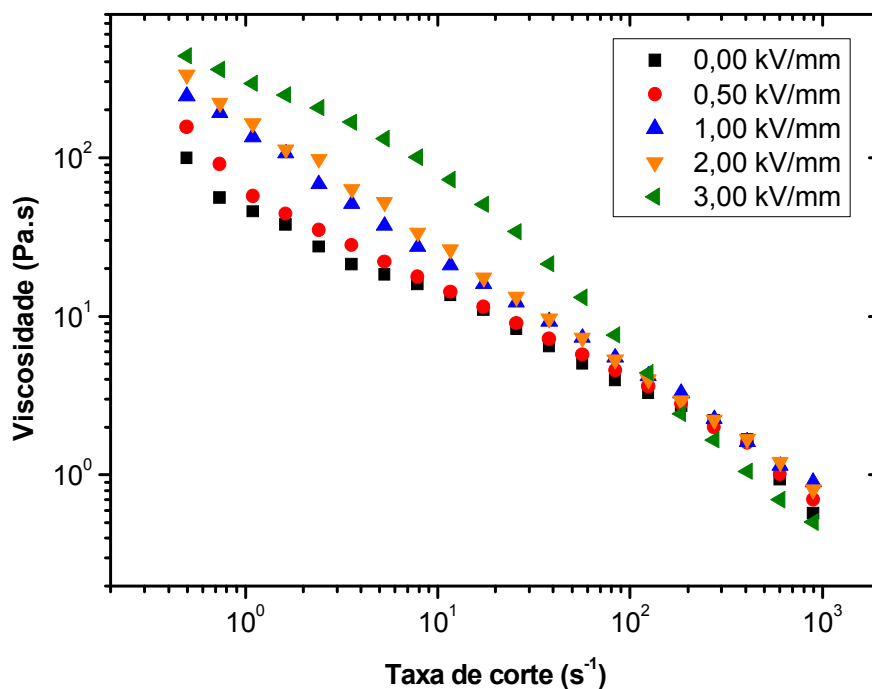


Figura 3.2 - Curvas de fluxo para os diferentes campos eléctricos aplicados, para a solução de PBLG/1,4-dioxano de concentração 17 % (p/p).

Tal como para a concentração de 14,1 % (p/p), para a concentração de 17 % (p/p), as curvas de fluxo apresentam um comportamento refluidificante, havendo uma diminuição da viscosidade com o aumento da taxa de corte.

Para a concentração de 17 % (p/p) também se verifica um aumento da viscosidade com a aplicação do campo eléctrico, dependendo este aumento da intensidade do campo eléctrico aplicado. No entanto, para esta concentração, a viscosidade (às baixas taxas de corte) para o maior campo eléctrico aplicado, 3.00 kV/mm, é apenas cerca de 5 vezes

superior ao valor de viscosidade para a amostra sem campo aplicado. Resultados semelhantes também reportados em [6].

Na figura 3.3 está representada a dependência da concentração para as curvas sem e com campo eléctrico aplicado.

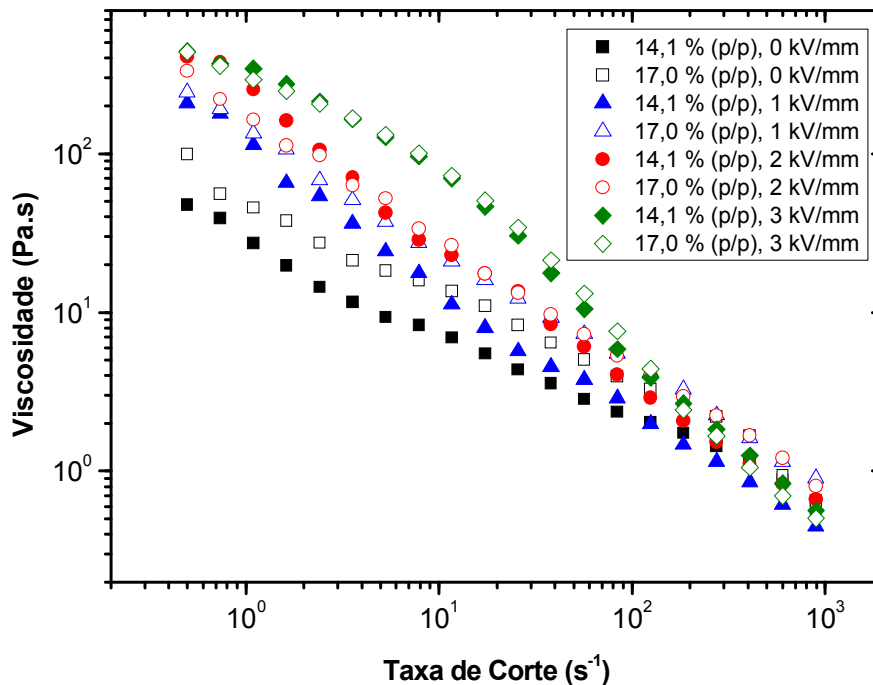
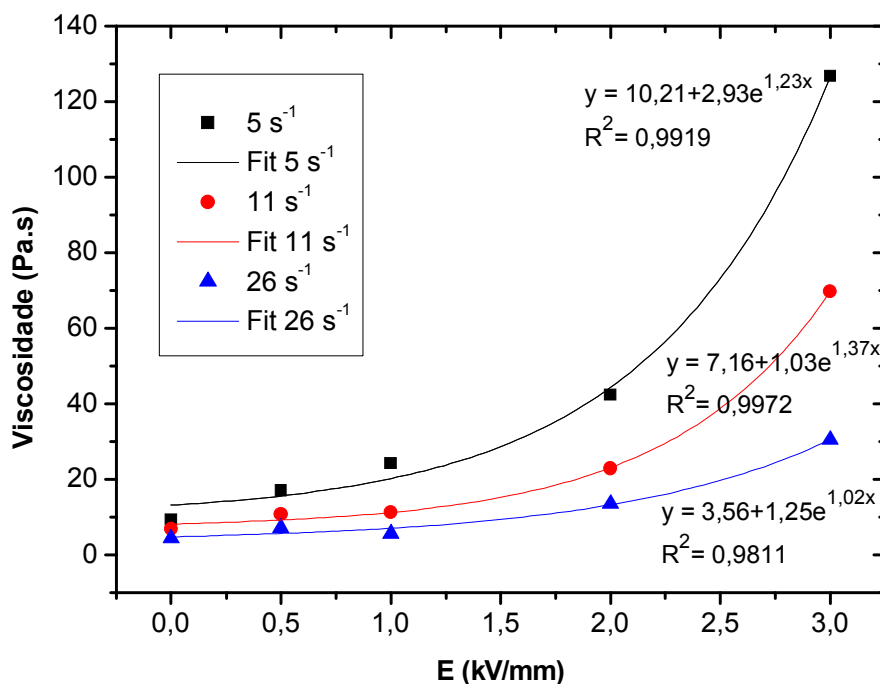


Figura 3.3 – Curvas de fluxo para as soluções de PBLG/1,4-dioxano de 14,1 % e 17 % (p/p), para vários campos eléctricos aplicados.

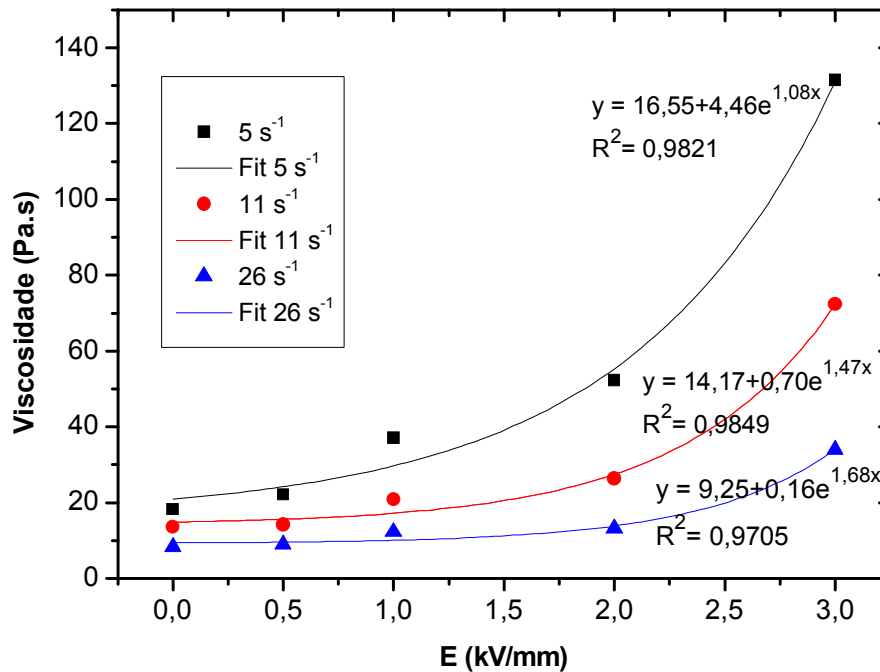
Observa-se que para a solução de 14,1 % (p/p) aparentemente ocorre a saturação na curva de viscosidade para campos eléctricos a partir de 2 kV/mm, mas apenas para as taxas de corte iniciais. Resultado semelhante já havia sido observado para uma solução de concentração 14 % (p/p), verificando-se neste caso o efeito de saturação ao longo de toda a gama de taxas de corte estudada [6]. Verifica-se ainda que a dependência da viscosidade com a concentração das soluções é bastante evidente para campo nulo mas que vai diminuindo à medida que a intensidade do campo aplicado aumenta, a ponto de, para o campo 3 kV/mm, não haver praticamente diferença entre as duas curvas. Uma explicação hipotética para este fenómeno seria o facto de que para concentrações mais elevadas, como existem mais interacções entre as moléculas, seja mais difícil para o campo eléctrico orientar as moléculas do que para uma solução menos concentrada, e

assim tendo-se um efeito electrorreológico mais intenso na solução menos concentrada. Esta hipótese explicaria também, para o caso das curvas de campo 2 kV/mm, a razão pela qual a solução de 17 % (p/p) apresenta inicialmente menor viscosidade que a solução de 14 % (p/p), havendo posteriormente um cruzamento entre as duas curvas e passando a de 17 % (p/p) a ter valores de viscosidade superiores. No entanto é impossível de confirmar esta hipótese apenas com este estudo, sendo estas premissas apenas em tom especulativo.

A figura 3.4 (a e b) mostra a dependência da viscosidade com o campo eléctrico para três taxas de corte diferentes, para as duas concentrações estudadas. À medida que o E aumenta a viscosidade também aumenta, verificando-se para as amostras estudadas uma dependência do tipo exponencial ($y = y_0 + A.e^{b.x}$) da viscosidade com a intensidade do campo eléctrico aplicado, para uma taxa de corte fixa. É possível verificar que para a taxa de corte mais baixa, 5 s^{-1} , está associada a maior dependência da viscosidade com o campo eléctrico aplicado.



(a)



(b)

Figura 3.4 – Dependência da viscosidade com a intensidade do campo eléctrico, para diferentes taxas de corte, para as soluções de PBLG/1,4-dioxano com (a) 14,1 % e (b) 17 % (p/p).

Pode observar-se que esta dependência da viscosidade com o campo eléctrico aplicado diminui com o aumento da taxa de corte, podendo esperar-se que, para taxas de corte mais elevadas, o valor de viscosidade deixaria de depender da intensidade do campo eléctrico aplicado, passando a variação de viscosidade a depender unicamente da variação da taxa de corte. Este acontecimento pode ser mais uma vez explicado pelo duelo que ocorre entre o campo eléctrico e o campo de escoamento aos quais a amostra está sujeita, sendo que para uma dada taxa de corte o campo eléctrico aplicado deixa de ter intensidade suficiente para contrariar a orientação das moléculas devida à intensidade do campo de escoamento.

3.4. Conclusões

As soluções de PBLG/1,4-dioxano, cuja anisotropia dielétrica é positiva, apresentam efeito electoreológico, como esperado. O aumento do valor de viscosidade foi de cerca de 9 vezes para a solução de 14,1 % (p/p) e de cerca de 5 vezes para a concentração de 17 % (p/p), para um campo eléctrico de 3 kV/mm, e para baixas taxas de corte.

Para a solução de PBLG/1,4-dioxano de concentração 14,1 % (p/p) parece ocorrer, para as taxas de corte iniciais, a saturação da curva de viscosidade para campos superiores a 2 kV/mm. A dependência da viscosidade com a concentração mostrou-se mais acentuada para campo nulo, diminuindo à medida que a intensidade do campo eléctrico aplicado aumenta.

A viscosidade das soluções de PBLG/1,4-dioxano apresentam uma dependência exponencial com o campo eléctrico aplicado. Esta dependência da viscosidade com o campo eléctrico diminui com o aumento da taxa de corte, sendo de esperar que para taxas de corte mais elevadas a viscosidade deixe mesmo de depender da intensidade do campo eléctrico aplicado, dependendo apenas da variação da taxa de corte.

4 - Caracterização Reológica de um Cristal Líquido de baixo peso molecular²

4.1. Introdução

Neste capítulo é apresentada a caracterização reológica (medidas efectuadas na ausência de campo eléctrico, quer em modo oscilatório quer em modo estacionário) de um cristal líquido de baixo peso molecular termotrópico que possui fase esmética e nemática num intervalo amplo de temperaturas, o HBP 6-6. É também efectuado o estudo electrorreológico (em estado estacionário) da fase nemática deste material para campos eléctricos de várias intensidades.

4.2. Parte Experimental

4.2.1. Materiais

Neste capítulo é estudado um cristal líquido de baixo peso molecular termotrópico. O cristal líquido utilizado foi o 4-[4'-bis-(2-hidroximetil)propilohexiloxibifenil]-4-hexiloxibenzoato, denotado por HBP 6-6. Este cristal líquido apresenta uma fase esmética entre 110 e 135 °C e uma fase nemática entre 135 e 165 °C.

A estrutura química da amostra, que foi sintetizada de acordo com o procedimento reportado por *Kaspar et al* [34], está representada na figura 4.1.

Mais informações sobre este composto podem ser encontradas no Anexo I.

² Capítulo adaptado de, Cidade M. T., Pereira G., Bubnov A., Hamplova V., Kaspar M., Casquilho J. P., Rheological characterization of non-chiral liquid crystalline diol: effect of electric field, *Journal of Rheology* (submetido).

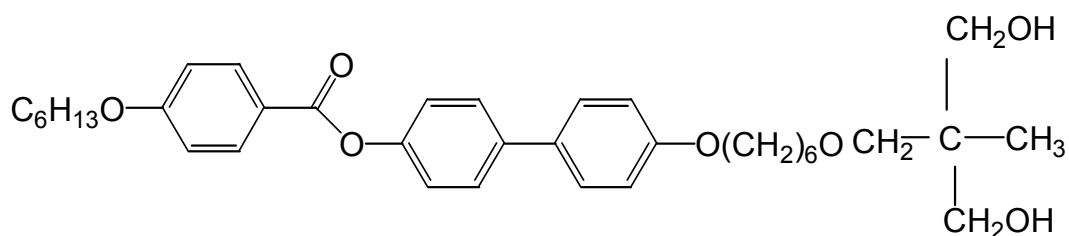


Figura 4.1 – Formula química do HBP 6-6 [Anexo I].

4.2.2. Procedimento Experimental

A caracterização reológica foi efectuada utilizando um reómetro rotacional *Bohlin Gemini HR^{nano}*, ao qual foi acoplado uma célula electrorreológica da *Bohlin*. Para as medidas oscilatórias e de estado estacionário sem campo aplicado, foi utilizada uma geometria cone e prato, com 40 mm de diâmetro e 2° de ângulo de cone. Para as medidas electrorreológicas foi utilizada uma geometria de pratos paralelos, com 40 mm de diâmetro e prato superior isolado, e utilizou-se um entreferro (*gap*) de 250 µm. Após estabilização de temperatura, e antes de cada medida, as amostras foram sujeitas a um estágio de pré-cisalhamento (*pré-shear*) de 2 s⁻¹ aplicado durante 60 s e seguido por um tempo de equilíbrio de 180 s.

Para as medidas em estado estacionário, sem campo eléctrico aplicado, foi medida a viscosidade em função da temperatura para uma gama de temperaturas compreendendo a fase nemática e a fase isotrópica, a uma taxa de corte de 100 s⁻¹. Também foi medida a viscosidade em função da taxa de corte a 130 °C, na fase esmética, e a 140 °C na fase nemática.

No regime oscilatório, foi medida a viscosidade complexa e as componentes do módulo complexo (G' e G'') em função da frequência angular, também a 130 e 140 °C.

Para o estudo electrorreológico, mediu-se a viscosidade em função da taxa de corte na fase nemática (140 °C), sem e com aplicação de um campo eléctrico externo, aplicado perpendicularmente à direcção de escoamento, para campos eléctricos de 0 a 2 kV/mm.

4.3. Apresentação e discussão de Resultados

4.3.1. Sem campo aplicado

A figura 4.2 apresenta as curvas de fluxo do HBP 6-6 para ambas as fases esmética e nemática.

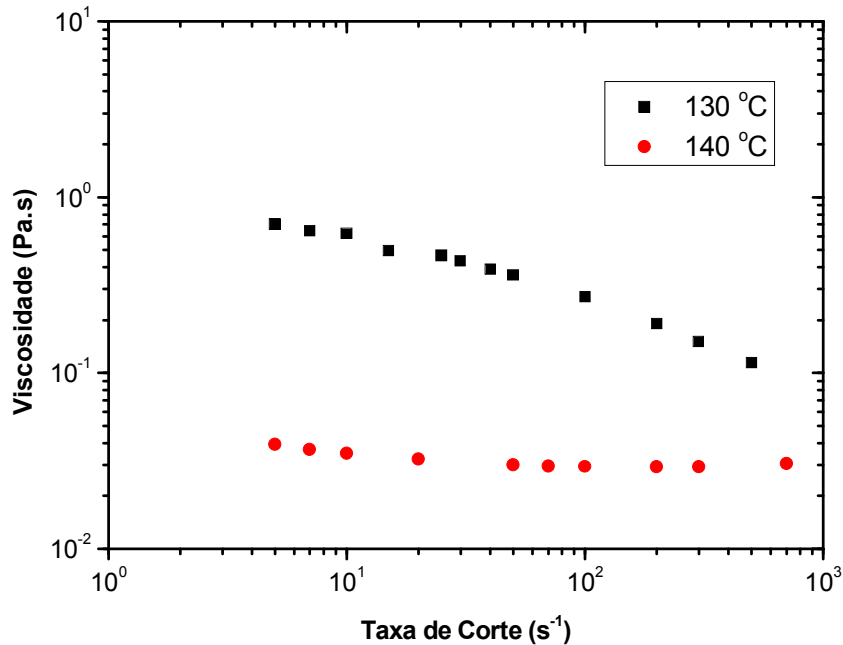
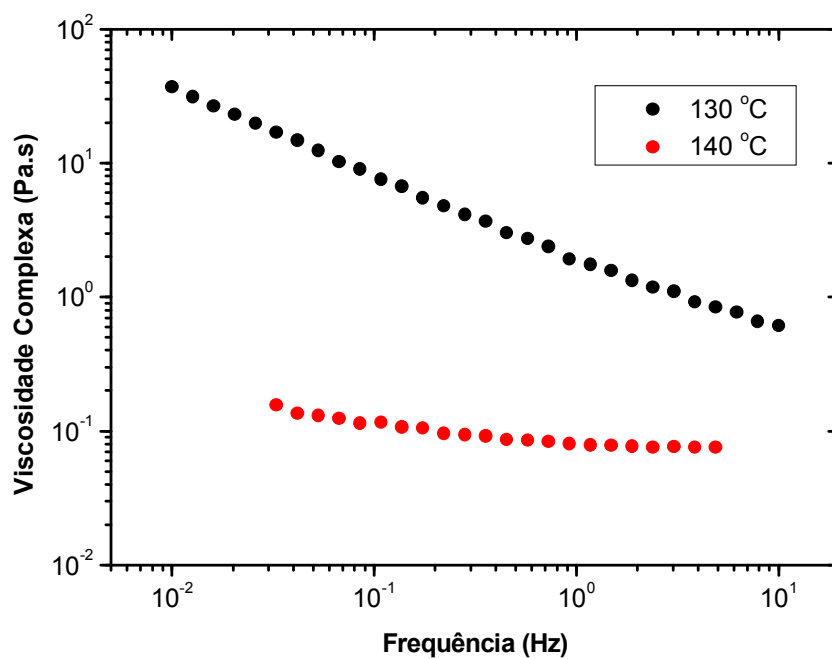


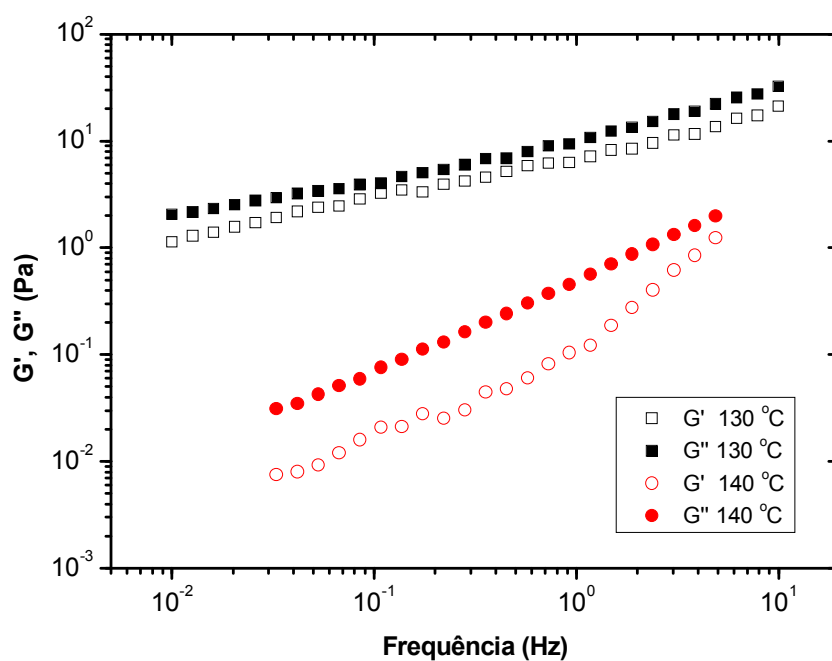
Figura 4.2 – Dependência das viscosidades da fase esmética (a T=130 °C) e fase nemática (a T= 140 °C) do HBP 6-6 com a taxa de corte.

Esta figura mostra que o cristal líquido, na ausência de campo eléctrico, apresenta um comportamento do tipo reofluidificante para a fase esmética e um comportamento do tipo Newtoniano para a fase nemática, para as taxas de corte utilizadas. Poderia esperar-se também um comportamento Newtoniano para a fase esmética de um cristal líquido de baixo peso molecular, no entanto, este cristal líquido apresenta um comportamento típico de materiais com alto peso molecular. A explicação para este resultado inesperado para um cristal líquido de baixo peso molecular deve residir no facto dos grupos hidroxilo ligarem as moléculas através de pontes de hidrogénio, aumentando a viscosidade para baixas taxas de corte. Para taxas de corte mais elevadas as pontes de hidrogénio são quebradas e a viscosidade diminui, promovendo o aumento do comportamento reofluidificante para o cristal líquido.

As medidas oscilatórias para o HBP em ambas as fases esmética e nemática estão representadas na figura 4.3.



(a)



(b)

Figura 4.3 – Variação da viscosidade complexa (a) e módulos complexos (b) com a frequência angular, para a fase esmética ($T=130^{\circ}\text{C}$) e nemática ($T=140^{\circ}\text{C}$) do HBP 6-6.

A análise destas curvas mostra, não só o comportamento reofluidificante já relatado para as medidas em estado estacionário, mas também uma diferença significativa dos módulos elástico (G') e viscoso (G'') apresentados pelas fases esmética e nemática. De facto enquanto que na fase esmética o G' e o G'' apresentam valores similares e o declive em função da frequência é pequeno, indicando um material bem estruturado, na fase nemática o módulo viscoso (G'') é muito maior que o modulo elástico (G') e o declive de ambas as curvas é bastante maior que o da fase esmética, indicando uma estrutura mais do tipo líquida, ou, em outras palavras, indicando que a fase esmética apresenta um parâmetro de ordem superior ao da fase nemática, como esperado.

Na figura 4.4 está representada a dependência da viscosidade do HBP 6-6 com a temperatura, nas fases nemática e isotrópica.

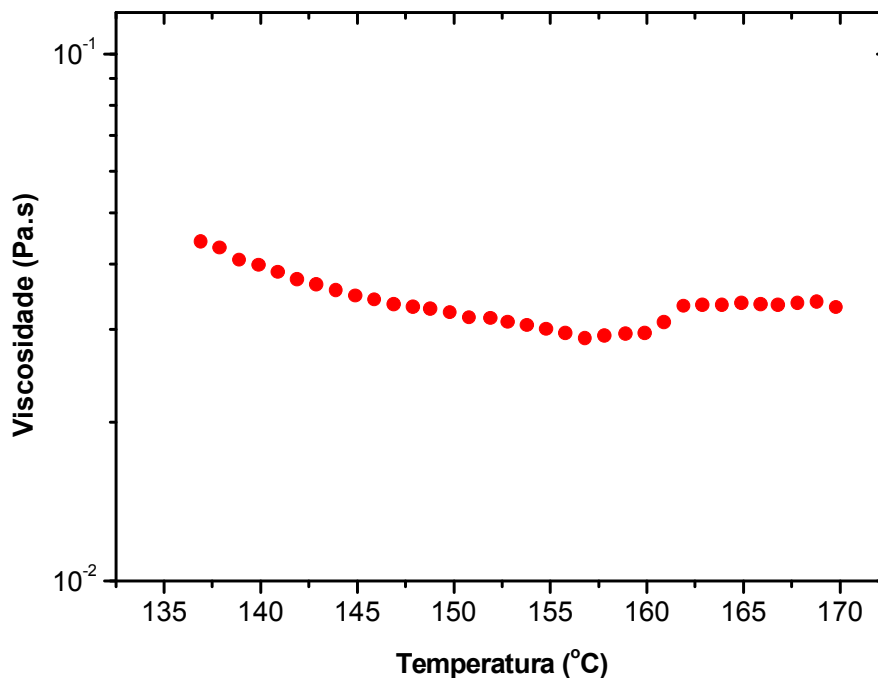


Figura 4.4 – Dependência da viscosidade com a temperatura, no intervalo que inclui as fases nemática e isotrópica do HBP 6-6 a uma taxa de corte de 100 s^{-1} .

Como esperado, a viscosidade diminui com o aumento da temperatura na fase nemática enquanto que na transição nemático-isotrópica se verifica um aumento progressivo de viscosidade, o que é justificado pela existência de uma bifase com domínios isotrópicos aumentando a viscosidade com a temperatura até que um estado puramente isotrópico é observado, correspondendo esse ponto à temperatura de

transição T_{NI} , seguida por uma fase isotrópica de viscosidade praticamente constante. Esta diferença entre o comportamento da viscosidade das fases nemática e isotrópica é um comportamento esperado para cristais líquidos, e é devido ao facto que numa fase nemática as moléculas apresentam uma orientação preferencial, que favorece o escoamento, enquanto que na fase isotrópica o parâmetro de ordem é zero. No caso da transição nemático-isotrópica, o aumento progressivo de viscosidade que se verifica pode ser um fenómeno intrigante, pois o comportamento normal, verificado para cristais líquidos de baixo peso molecular, é o de um aumento súbito da viscosidade a T_{NI} (devido à ausência de bifases). A explicação para este resultado inesperado, deve residir, mais uma vez, no facto dos grupos hidroxilo ligarem as moléculas através de pontes de hidrogénio, aproximando o comportamento da amostra ao de um material polimérico.

4.3.2. Efeitos da Aplicação de um Campo Eléctrico

A figura 4.5 apresenta as curvas de fluxo da fase nemática do HBP 6-6 para diferentes campos eléctricos aplicados, à temperatura de 140 °C.

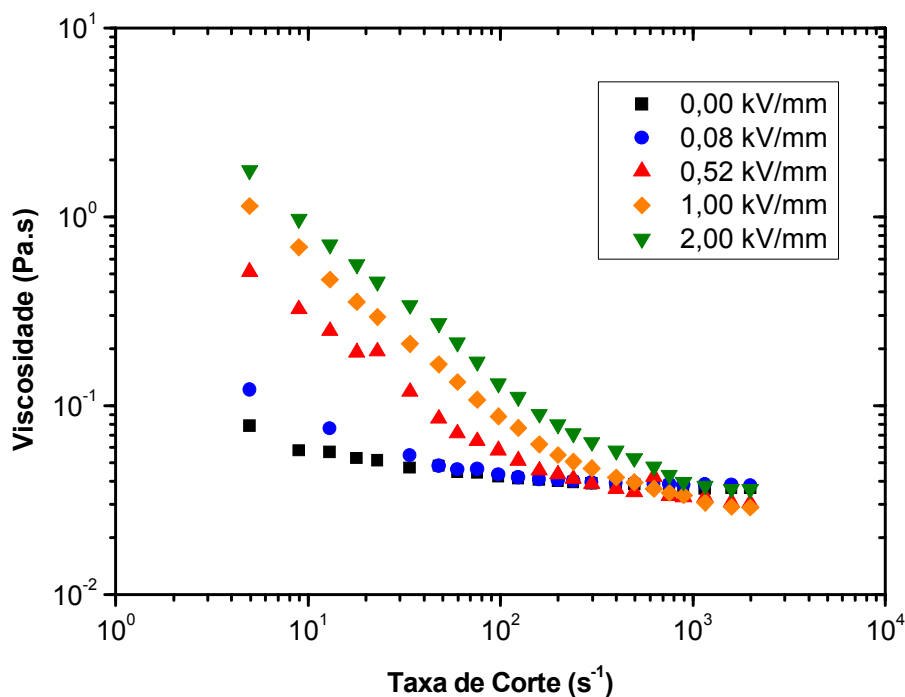


Figura 4.5 – Dependência da viscosidade aparente da fase nemática (a T=140 °C) do HBP 6-6 com a taxa de corte, para diferentes campos eléctricos aplicados.

A análise da figura 4.5 mostra que a aplicação de um campo eléctrico externo promove um aumento da viscosidade aparente para as baixas taxas de corte e intermédias, enquanto que para taxas de corte mais elevadas as curvas obtidas, quando a amostra está sob o efeito de um campo eléctrico, tendem a convergir com a curva obtida sem campo eléctrico aplicado.

A forma das curvas de fluxo deve-se à competição existente entre o campo eléctrico e o campo de escoamento. De facto, em cristais líquidos com anisotropia dieléctrica positiva, que é o caso do HBP 6-6, as moléculas tendem a orientar-se com a direcção do campo eléctrico aplicado. Tal como explicado anteriormente se o campo eléctrico é aplicado perpendicularmente ao campo de escoamento, e este não é suficientemente forte para impedir a orientação das moléculas segundo a sua direcção, as moléculas vão orientar-se segundo a direcção do campo eléctrico, ou, em outras palavras, perpendicularmente ao campo de escoamento, causando o aumento da viscosidade aparente da amostra. Pelo contrario, para campos de escoamento suficientemente fortes, significando altas taxas de corte, aptos a anular o efeito do campo eléctrico, o campo de escoamento vai orientar as moléculas do cristal líquido na sua direcção fazendo um ângulo relativamente pequeno com o campo de escoamento, θ_0 [29] alcançando a viscosidade aparente um mínimo e todas as curvas tenderão então para a curva sem campo eléctrico aplicado. Para campos de escoamento intermédios é então observada uma competição entre os dois fenómenos anteriores, orientando-se as moléculas segundo um ângulo intermédio θ ($\pi/2 < \theta < \theta_0$) com o campo de escoamento, ângulo que depende do campo eléctrico aplicado (aumenta com a força do campo eléctrico), e a viscosidade diminui com o aumento de taxa de corte. Estas observações já foram reportadas para diferentes sistemas líquido-cristalinos [9;35].

A figura 4.6 mostra a dependência da viscosidade com o campo eléctrico para três taxas de corte diferentes.

Contrariamente ao que é usual nos cristais líquidos, e atendendo à teoria de *Leslie-Ericksen* [29] para cristais líquidos nemáticos de baixo peso molecular, onde a viscosidade depende de uma forma quadrática com o campo eléctrico, a dependência com a amostra é linear, para todas as taxas de corte consideradas.

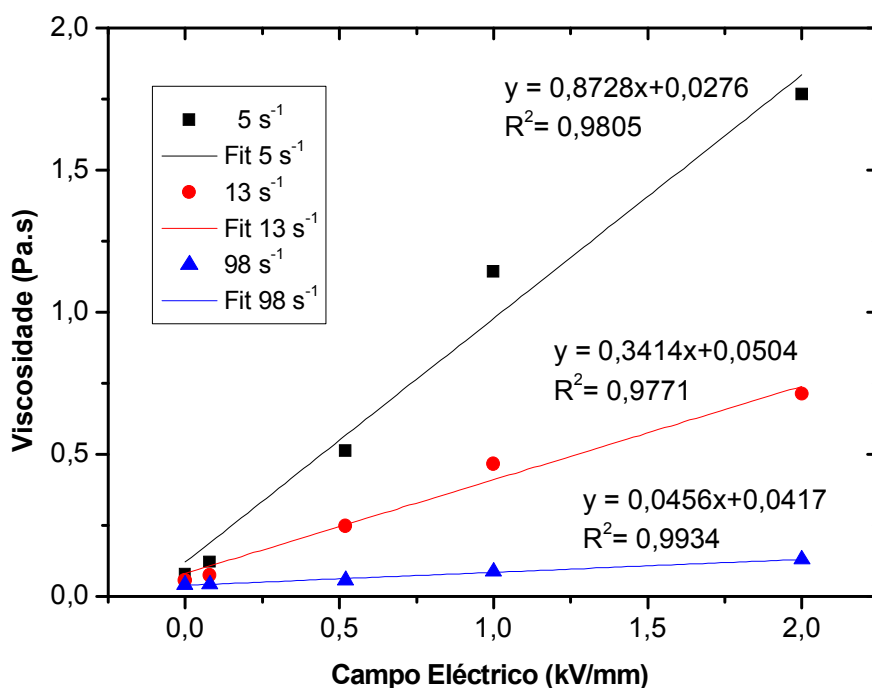


Figura 4.6 – Dependência da viscosidade aparente com a intensidade do campo eléctrico para a fase nemática (a $T=140\text{ }^{\circ}\text{C}$) do HBP 6-6, para três taxas de corte diferentes.

O ajuste dos dados experimentais à teoria de *Leslie-Ericksen* falhou devido ao facto dos valores de viscosidade aparentes dependerem linearmente com o campo eléctrico. Na verdade, devido às pontes de hidrogénio, o cristal liquido obedece a um modelo de *Sisko* ($\eta = \eta_{\infty} + A\dot{\gamma}^b$) como mostrado na figura 4.7, onde o ajuste dos dados experimentais é feito para um campo eléctrico de 1kV/mm, a título de exemplo, tendo sido obtido utilizando-se o software *Mathematica*.

Os parâmetros de ajuste apresentados na figura 4.7 também dependem do campo eléctrico aplicado. No caso do parâmetro A , de uma forma linear e no caso do parâmetro b , também de forma linear, mas sendo esta uma dependência bastante fraca, como pode ser visto na figura 4.8 (a e b) e pelos valores representados na tabela 4.1 (à excepção do campo 0,52kV/mm, que apresentou o pior ajuste ao modelo).

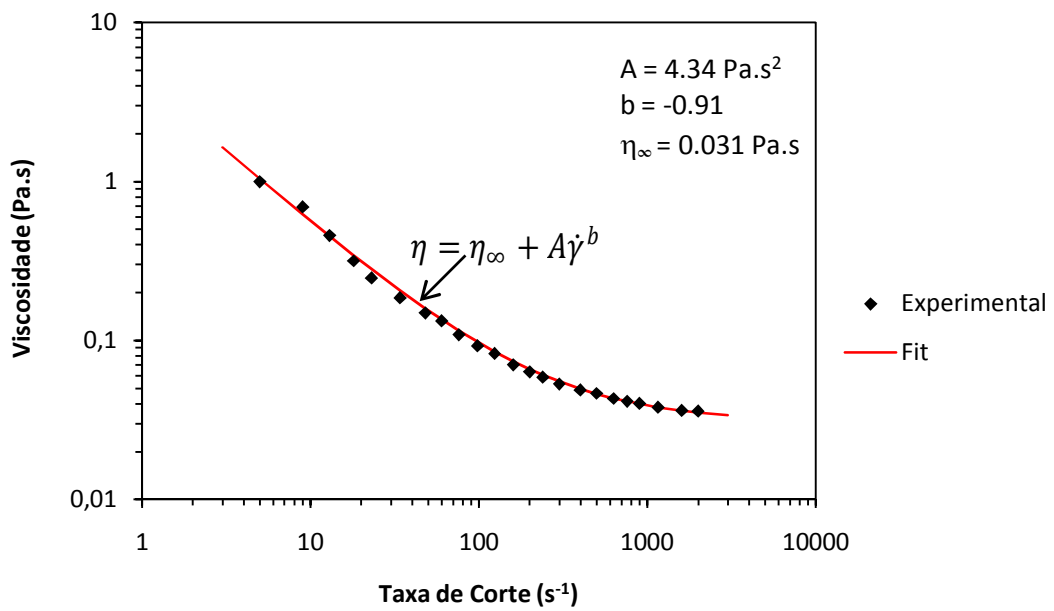
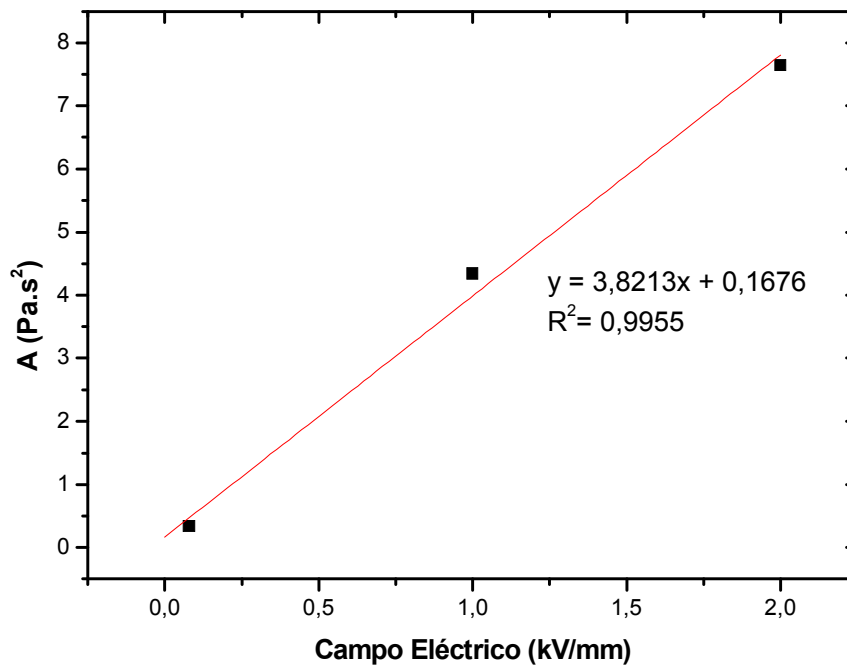
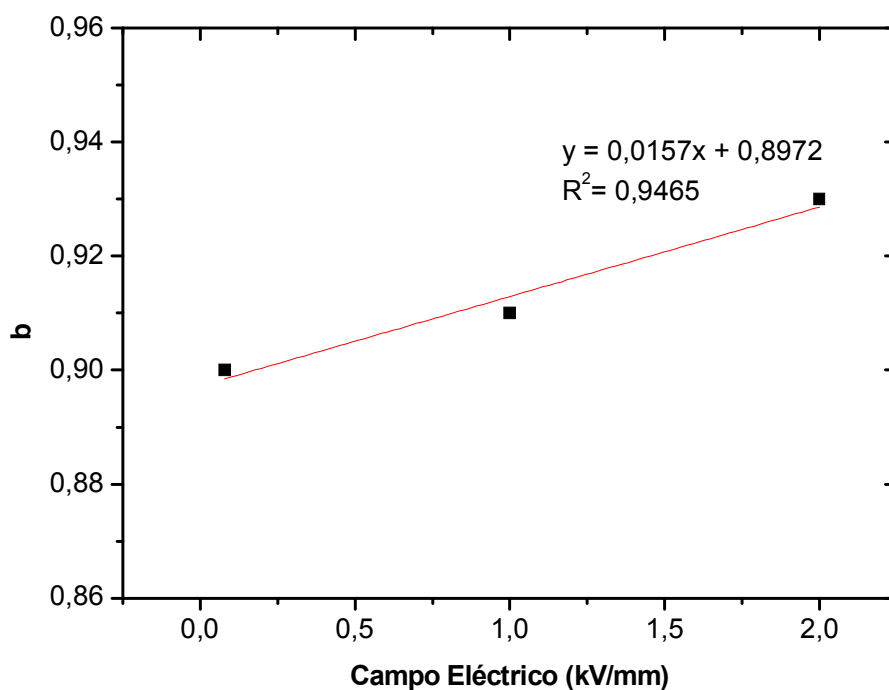


Figura 4.7 – Dependência da viscosidade aparente com a taxa de corte da fase nemática (a $T=140 \text{ }^{\circ}\text{C}$) do HBP 6-6, para um campo eléctrico aplicado de 1 kV/mm.



(a)



(b)

Figura 4.8 - Dependência dos parâmetros de ajuste A (a) e b (b) da fase nemática (a $T=140\text{ }^{\circ}\text{C}$) do HBP 6-6 dos campos eléctricos aplicados.

Tabela 4.1 – Valores dos parâmetros A e b obtidos através do ajuste das curvas ao modelo de *Sisko*, para os diferentes campos eléctricos aplicados.

E (kV/mm)	0,00	0,08	0,52	1,00	2,00
A	0,12	0,34	0,88	4,34	7,64
b	-0,65	-0,90	-0,70	-0,91	-0,93

4.4. Conclusões

Neste capítulo, foi feita a caracterização reológica (incluindo electrorreologia) de um cristal líquido de baixo peso molecular, (HBP 6-6), que possui as fases esmética e nemática.

Tal como esperado os módulos elástico e viscoso, bem como a viscosidade complexa, da fase esmética do HBP 6-6 são bastante superiores aos valores correspondentes da fase nemática. A diferença entre os módulos viscoso (superior para

ambos os casos) e elástico, bem como o declive das curvas de ambos os módulos em função da frequência angular, é muito maior para o caso da fase nemática, o que é comprovado com a estrutura molecular de ambas as fases.

A fase nemática do HBP 6-6 apresenta um efeito electroreológico bastante elevado, de cerca de 20 vezes o seu valor de viscosidade sem campo, para um campo eléctrico de 2 kV/mm e uma taxa de corte de 5 s^{-1} .

A viscosidade do HBP 6-6, ao contrario do que seria esperado, apresenta uma dependência linear com o campo eléctrico aplicado e ao contrario de outros cristais líquidos de baixo peso molecular, não se consegue interpretar a fase nemática do HBP 6-6 através da teoria de *Leslie-Ericksen* para os cristais líquidos de baixo peso molecular. Ao invés disso o HBP 6-6 apresenta um comportamento reofluidificante muito provavelmente relacionado com a formação de pontes de hidrogénio devido à presença dos grupos hidroxilo, sendo interpretado por um modelo de *Sisko*, onde o parâmetro A depende fortemente da intensidade do campo eléctrico, enquanto que o parâmetro b apresenta uma pequena dependência com o campo.

5 - Conclusões e Propostas para Trabalhos Futuros

Após a caracterização reológica das várias soluções aquosas de quitosano em ácido Málico e ácido Clorídrico, verificou-se que a concentração à qual ocorre a transição sol-gel depende da natureza do ácido utilizado na solução. Ocorrendo esta para o ácido málico a uma concentração à volta dos 6,0 % (p/p) e bastante mais cedo para as soluções de ácido clorídrico, a uma concentração de 2,6 % (p/p).

Foram ainda detectadas as gamas de concentrações às quais ocorre a transição do estado isotrópico para o estado anisotrópico, C^* . Para as soluções de ácido málico verificou-se o aparecimento de uma bifase entre as concentrações de 3,6 e 4,0 % (p/p), ocorrendo a transição a uma concentração crítica, C^* entre 4,0 e 4,4 % (p/p). No caso do ácido clorídrico a concentração crítica, C^* , foi detectada entre 2,6 e 2,8 % (p/p).

Como ponto de interesse, verificou-se também que para as soluções de quitosano em ácido málico a transição para o estado anisotrópico ocorre a concentrações inferiores à concentração da transição sol-gel. Por sua vez, no caso das soluções de ácido clorídrico a transição para o estado isotrópico só acontece para concentrações de quitosano superiores à concentração à qual o gel se forma. A explicação para este facto reside nas diferentes forças ácidas dos dois ácidos e nas suas capacidades em formarem ligações por ponte de hidrogénio com o quitosano.

Dado o interesse biomédico destes sistemas líquido-cristalinos de quitosano seria interessante a continuação deste estudo, variando-se a força iónica ou a hidrofobicidade das soluções a fim de melhor se caracterizar os mecanismos dominantes associados a este tipo de transições. Deveriam também ser levados a cabo estudos similares ao efectuado neste trabalho, mas com sistemas ácidos diferentes.

Uma vez que este estudo foi efectuado unicamente à temperatura ambiente (25 °C) seria interessante um estudo térmico destas soluções.

As soluções de PBLG/1,4-dioxano, cuja anisotropia dieléctrica é positiva, apresentaram efeito electrorológico. O aumento do valor de viscosidade foi de cerca de 9 vezes para a solução de 14,1 % (p/p) e de cerca de 5 vezes para a concentração de 17 % (p/p), para um campo eléctrico de 3 kV/mm, e para baixas taxas de corte.

Para a solução de PBLG/1,4-dioxano de concentração 14,1 % (p/p) parece ocorrer, para as taxas de corte iniciais, a saturação da curva de viscosidade para campos superiores a 2 kV/mm. A dependência da viscosidade com a concentração mostrou-se mais acentuada para campo nulo, diminuindo à medida que a intensidade do campo eléctrico aplicado aumenta.

A viscosidade das soluções de PBLG/1,4-dioxano apresentam uma dependência exponencial com o campo eléctrico aplicado. Esta dependência da viscosidade com o campo eléctrico diminui com o aumento da taxa de corte, sendo de esperar que para taxas de corte mais elevadas a viscosidade deixe mesmo de depender da intensidade do campo eléctrico aplicado, dependendo apenas da variação da taxa de corte.

As soluções de PBLG têm sido bastante estudadas ao longo dos anos, para diferentes solventes. Contudo, penso que seria interessante continuar com este estudo para outras concentrações, ou mesmo com outros solventes, a fim de melhor se caracterizar o comportamento deste polímero, e quem sabe até encontrar sistemas com efeitos electroreológicos superiores.

Finalmente, foi feita a caracterização reológica, incluindo electroreológica, de um cristal líquido de baixo peso molecular, o HBP 6-6, que possui fase esmética e fase nemática.

Tal como esperado os módulos elástico e viscoso, bem como a viscosidade complexa, da fase esmética do HBP 6-6 são bastante superiores aos valores correspondentes à sua fase nemática. A diferença entre os módulos viscoso (superior para ambos os casos) e elástico, bem como o declive das curvas de ambos os módulos em função da frequência angular, é muito maior para o caso da fase nemática, o que é comprovado com a estrutura molecular de ambas as fases.

A fase nemática do HBP 6-6 apresenta um efeito electroreológico bastante elevado, de cerca de 20 vezes o seu valor de viscosidade sem campo, para um campo eléctrico de 2 kV/mm e uma taxa de corte de 5 s^{-1} .

A viscosidade do HBP 6-6, ao contrario do que seria esperado, apresenta uma dependência linear com o campo eléctrico aplicado e ao contrario de outros cristais líquidos de baixo peso molecular, não se consegue interpretar a fase nemática do HBP 6-6 através da teoria de *Leslie-Ericksen* para os cristais líquidos de baixo peso molecular. Ao invés disso o HBP 6-6 apresenta um comportamento reofluidificante muito provavelmente relacionado com a formação de pontes de hidrogénio devido à

presença dos grupos hidroxilo, sendo interpretado por um modelo de *Sisko*, onde o parâmetro A depende fortemente da intensidade do campo eléctrico, enquanto que o parâmetro b apresenta uma pequena dependência com o campo.

O comportamento electroreológico deste composto revelou-se bastante interessante. Primeiro por apresentar um efeito ER de cerca de 20 vezes o seu valor de viscosidade sem campo, valor muito superior aos comumente apresentados por cristais líquidos de baixo peso molecular. Segundo pelo facto do comportamento da sua fase nemática não ser interpretado pela teoria de *Leslie-Ericksen* para os cristais líquidos de baixo peso molecular, mas sim por um modelo de *Sisko*. Por estes motivos, creio que este composto é merecedor de maior estudo a fim de se conseguir caracterizar melhor os mecanismos adjacentes ao HBP 6-6.

Referências Bibliográficas

- [1] Barnes H.A., *A Handbook of Elementary Rheology*. 2000
- [2] Barnes H. A., Hutton J. F., Walters K., *An Introduction to Rheology*, Elsevier Publishers, 1993.
- [3] Wen W., Huang X., Sheng P., *Electrorheological fluids: structures and mechanisms*, *Soft Matter*, 2008, 4, 200-210.
- [4] *Electrorheological fluid*, disponível em http://en.wikipedia.org/wiki/Electrorheological_fluid, acessado em Setembro de 2010.
- [5] Winslow W., *Induced Fibration of Suspensions*, 1949.
- [6] Neves S., Leal C. R., Cidade M. T., *Experimental Results on Electrorheology of Liquid Crystalline Polymer Solutions*, in Proceedings The XVth international Congress on Rheology, The Society of Rheology 80th Annual Meeting, 2008.
- [7] Yang I.K., Shine A. D., *Electrorheology of a nemática poly(n-hexyl isocyanate) solution*, *Journal of Rheology*, 36:1079-1104,1992.
- [8] Negita K., *Chemical Physics Letters*, 246, 353, 1975.
- [9] Negita K., *Electrorheological effect in the nematic phase of 4-n-pentyl-4'-cyanobiphenyl*, *Journal of Chemical Physics*, 105, 17, 7837-7841,1996.
- [10] Negita K., *Effect of electric Field on the Rheology in the Smectic and the Nematic Phases of Octyl Cyanobiphenyl*, *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 300:1, 163-178, 1997.
- [11] Martins A. F., *Os Cristais Líquidos*, Fundação Calouste Gulbenkian, Colóquio “ Ciências”, 7, 253, 1991.
- [12] *Cristais Líquidos um estado híbrido da matéria*, disponível em <http://cftc.cii.fc.ul.pt/PRISMA/capitulos/capitulo3/modulo7/topico2.php>, acessado em Setembro de 2010.
- [13] Cidade M. T., *Acetatos das aulas de Reologia*, Faculdade de Ciências e Tecnologias- Universidade Nova de Lisboa, 2008.
- [14] Hirano S., *Chitin and Chitosan*, Ullman Encyclopedia, 2005.
- [15] Tolaimate A., Desbrieres J., Rhazi M., Alagui A., *Contribution to the preparation of chitins and chitosans with controlled physic-chemical properties*, *Polymer*, 44, 26, 7939-7952, 2003.
- [16] Park J. W., Choi K. H., Park K. K., *Acide-base equilibria and related properties of*

- chitosan*, Bulletin of Korean Chemistry Society, 4(3), 68-72, 1983.
- [17] Cho j., Heuzy M-C., Bégin A., Carreau P. J., *Viscoelastic properties of chitosan solutions: Effect of concentration and ionic strength*, journal of Food Engineering, 74, 4, 500-515, 2006.
- [18] Rinaudo M., *Chitin and chitosan: Properties and applicatios*, Progress in Polymer Science, 31, 7, 603-632, 2006.
- [19] Majeti N. V., Kumar R., *A review of chitin and chitosan applications*, Reactive & Functional Polymers, 46, 1-27, 2000.
- [20] Anthonsen, M. W., Va°rum, K. M., & Smidstrød, O., *Solution properties of chitosans: Conformation and chain stiffness of chitosans with different degrees of N-acetylation*. Carbohydrate Polymers, 22, 193–201, 1993.
- [21] Chen, R. H., & Tsaih, M. L., *Urea-induced conformational changes of chitosan molecules and the shift of break point of Mark–Houwink equation by increasing urea concentration*, Journal of Applied Polymer Science, 75(3), 452–457, 2000.
- [22] Tsaih, M. L., & Chen, R. H., *Effect of molecular weight and urea on the conformation of chitosan molecules in dilute solutions*, International Journal of Biological Macromolecules, 20, 233–240, 1997.
- [23] Wetton, R. E., Marsh, R. D. L., & Ven-de-Velde, J. G. , *Theory and application of dynamic thermal analysis*, Thermochemica Acta, 175, 1–11, 1991.
- [24] Desbrieres, J., *Viscosity of semiflexible chitosan solution: Influence of concentration, temperature, and role of intermolecular interactions*, Biomacromolecules, 3, 342–349, 2002.
- [25] Mucha, M., *Rheological characteristics of semi-dilute chitosan solutions*, Macromolecular Chemistry and Physics, 198, 471–484, 1997.
- [26] Nystrom, B., Kjøniksen, A.-L., & Iversen, C., *Characterization of association phenomena in aqueous systems of chitosan of different hydrophobicity*, Advances in Colloid and Interface Science, 79, 81–103, 1999.
- [27] Wang, W., & Xu, D., *Viscosity and flow properties of concentrated solutions of chitosan with different degrees of deacetylation*, International Journal of Biological Macromolecules, 16(3), 149–152, 1994.
- [28] Doi M., *Molecular-dinamics and rheological properties of concentrated-solutions of rodlike polymers in isotropic and liquid-crystalline phases*, Journal of Polymer Science Part B-polymer Physics, 19, 2, 229-243, 1981.

- [29] Larson R. G., *The Structure and Rheology of Complex Fluids*, Oxford University Press, Oxford, 1999.
- [30] Cidade M. T., Leal C. R. Godinho M. H., Martins A. F., *Rheological properties of Acetoxypopylcellulose in the Thermotropic Chiral Nematic Phase*, *Molecular Crystal Liquid Crystal*, 261, 617-625, 1995.
- [31] Montembault A., Viton C., Domard A., *Rheometric study of the gelation of chitosan in aqueous solution without cross-linking agent*, *Biomacromolecules*, 6, 2, 653-662, 2005.
- [32] Montembault A., Viton C., Domard A., *Physico-chemical studies of the gelation of chitosan in a hydroalcoholic medium*, *Biomaterials*, 26, 8, 933-943, 2005.
- [33] Tanaka k, Akiyama R, Takada K, *Electrorheological effect of Anisotropic Solution of Poly(γ -benzyl-L-glutamate) Induced by Stepwise Electric Fields*, *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 66, 1079-1084,1997.
- [34] Kaspar M., Hamplova V., Novotna V., Studenovsky M., Ilavsky M., *Thermal properties of liquid-crystalline diols and corresponding bis-urethanes with mesogenic groups of various structures in side chains*, *Molecular Crystal Liquid Crystal*, 392, 17, 2002.
- [35] Cidade M. T., Leal C. R., Patrício P., *Electrorheological study of the nematic LC 4-nhepthyl-4'-cyanobiphenil: experimental and theoretical treatment*, *Liquid Crystals*, 37, 1305, 2010.

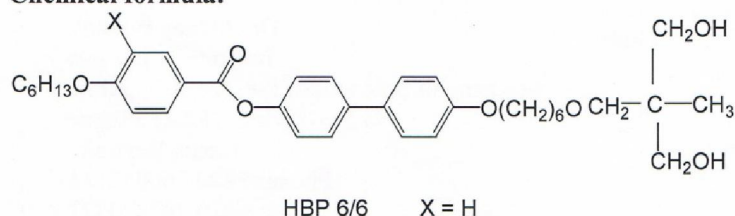
Anexo I

Características do composto HBP 6-6

Neste Anexo estão presentes algumas informações sobre o composto HBP 6-6, nomeadamente a sua fórmula química, a sequência de fases e temperaturas às quais cada uma das transições de fase ocorre, informação DSC e também indicação do método de purificação do composto aconselhado pelo fabricante.

Compound – HBP 6/6

Chemical formula:



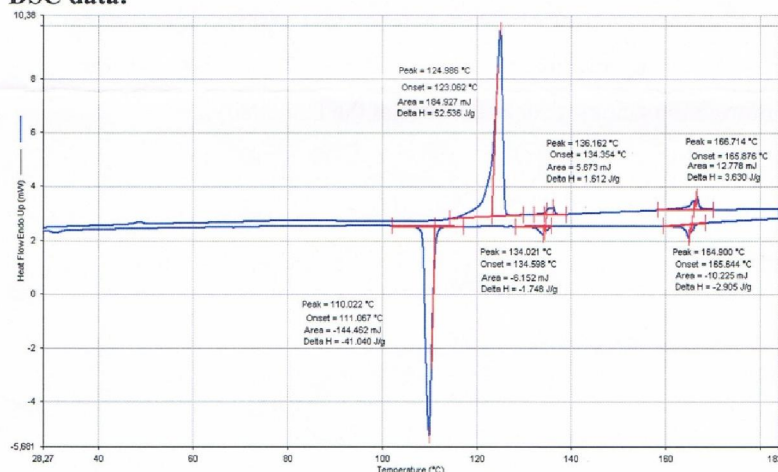
Amount sent: HBP 6/6: about 1300mg

Phase sequence and phase transition temperatures:

Sequence of phases, phase transition temperatures (°C), transition enthalpies [ΔH (J/g)] from DSC measured on cooling (5 K min^{-1}); melting points m.p. and clearing points (°C) measured on heating for compounds.

Comp.	m.p.	c.p.	phase	°C	phase	°C	phase	°C	phase
HBP 6/6	125.0 [+52.5]	166.7 [+3.6]	Cryst	110.0 [- 41.0]	SmX	134.0 [-1.8]	Nematic	164.9 [-2.9]	Isotropic

DSC data:



HBP 6/6 2nd run

Purification:

The best way how to purify the LC samples for the repeated measurements is, in my opinion, crystallization or repeated crystallization. Column chromatography is also possible and it is very efficient method. But losses of the material are higher during this process.

For checking of the sample purity we always use two methods – ^1H -NMR spectroscopy and HPLC with UV detection.