

PROPRIEDADES REOLÓGICAS DE SOLUÇÕES AQUOSAS DE ÓXIDO DE POLIETILENO DEPENDENTES DA TEMPERATURA E DO CISALHAMENTO

Daniel Almeida Marinato¹, daniel.marinato@edu.ufes.br

Edson José Soares¹, edson.soares@ufes.br

Cleocir José Dalmaschio², cleocir.dalmaschio@ufes.br

¹LABREO, Departamento de Engenharia Mecânica, Universidade Federal do Espírito Santo (UFES), Av. Fernando Ferrari, 514, Goiabeiras, ES, 29075-910, Brasil

²LABPOL/LabPetro, Departamento de Química, Universidade Federal do Espírito Santo (UFES), Av. Fernando Ferrari, 514, Goiabeiras, ES, 29075-910, Brasil

Resumo. O óxido de polietileno (PEO) é um polímero amplamente investigado em soluções aquosas devido às suas propriedades viscoelásticas, sensíveis à temperatura, concentração e taxa de cisalhamento. A temperatura crítica inferior de solução (LCST) é o ponto acima do qual uma solução homogênea se torna instável, levando à formação de uma fase rica e outra pobre em polímero. Essa transição ocorre pela exposição dos grupos hidrofóbicos do PEO à água, causada pela ruptura das ligações de hidrogênio com o aumento da temperatura, resultando na perda de solubilidade e reorganização estrutural das cadeias (GRIMBERG et al., 2015). Este trabalho teve como objetivo investigar experimentalmente os efeitos da temperatura nas propriedades reológicas de soluções aquosas de PEO, considerando a influência da taxa de cisalhamento, tratamento térmico, taxa de aquecimento, concentração e peso molecular. Curvas de fluxo foram obtidas em várias temperaturas, e testes de rampa de temperatura foram realizados sob taxas constantes distintas. As curvas de fluxo mostraram que a viscosidade diminui gradualmente com o aumento da temperatura. Nos testes de rampa, em altas taxas de cisalhamento, a viscosidade continuou diminuindo com o aquecimento, enquanto em baixas taxas observou-se uma inversão dessa tendência: após certa temperatura, a viscosidade passou a aumentar gradualmente. Essa faixa de transição variou conforme as taxas aplicadas. Os resultados indicam possível degradação térmica das cadeias sob altas temperaturas e sugerem que, sob baixas taxas de cisalhamento, ocorre separação de fases típica da transição LCST, influenciada tanto pela cinética térmica quanto pelas condições de fluxo do fluido.

Palavras-chave: Óxido de polietileno (PEO), Temperatura crítica inferior de solução (LCST), Termoassociação.

1. INTRODUÇÃO

Polímeros solúveis em água, como o óxido de polietileno (PEO), têm sido amplamente estudados devido às propriedades reológicas de suas soluções aquosas, sensíveis à temperatura, à concentração e à taxa de cisalhamento, comportando-se como um sistema reversível capaz de formar associações físicas temporárias. Em aplicações industriais particularmente nas indústrias de petróleo, cosméticos e farmacêutica, são empregados como espessantes, estabilizantes e agentes redutores de arrasto, justamente por apresentarem comportamento reológico ajustável. Entre os fenômenos de maior relevância está a transição de solução crítica inferior (Lower Critical Solution Temperature), temperatura acima da qual a solução polimérica homogênea se torna instável, separando-se em uma fase rica e outra pobre em polímero (GRIMBERG et al., 2015).

Segundo Grimberg et al. (2015), no seu estudo de calorimetria, o PEO apresenta uma conformação helicoidal estável a baixas temperaturas, estabilizadas por ligações de hidrogênio entre os átomos de oxigênio do éter e moléculas de água. À medida que a temperatura aumenta, ocorre a transição hélice–novelo, na qual há desidratação parcial das cadeias poliméricas e exposição de grupos metileno hidrofóbicos. Essa modificação estrutural reduz a solubilidade do polímero e promove interações intermoleculares entre segmentos desidratados, formando agregados reversíveis. Esse processo está relacionado ao comportamento termoassociativo descrito por L'Alloret et al. (1997) no qual foram determinadas três temperaturas características: do início da associação intermolecular (T_{ass}), do início associação (T_{st}) e a do ponto de máxima viscosidade do sistema (T_{max}).

Essas associações podem ser interpretadas sob a ótica da Teoria da Rede Transitória (TANAKA; EDWARDS, 1992), que interpreta o sistema como uma rede de associações físicas transitórias cuja viscosidade depende do número de cadeias elásticas ativas (ν) e do tempo médio de vida dessas associações (τ_x). Mais recentemente, Bahlouli et al. (2023) demonstraram que soluções metastáveis de PEO podem inclusive cristalizar sob cisalhamento, quando a deformação rompe a camada de hidratação que mantém os domínios hidrofóbicos separados, facilitando a nucleação e a organização orientada das cadeias.

Portanto, compreender os mecanismos que controlam a reversibilidade, a transição de fase e a dinâmica de associação do PEO é essencial para aplicações que demandam controle de viscosidade em condições de variação térmica e mecânica, como na indústria de petróleo e em escoamentos multifásicos com aditivos redutores de arrasto (SOARES & PEREIRA, 2012). Dessa forma, o presente trabalho tem como objetivo investigar experimentalmente o comportamento termoassociativo do PEO em solução aquosa, avaliando a influência da taxa de cisalhamento e da taxa de aquecimento sobre a temperatura de associação (T_{ass}), o pico de viscosidade (T_{max}) e o grau de reversibilidade do processo, à luz dos conceitos da Teoria da Rede Transitória e dos mecanismos de desidratação e reassociação das cadeias poliméricas.

2. METODOLOGIA

2.1. MATERIAIS

Óxido de polietileno (PEO) comercial na forma de pó fino da Sigma-Aldrich foi utilizado para o preparo das soluções, até então foram testadas soluções com um peso molecular ($M_w = 1,0 \times 10^6$ g/mol). O solvente utilizado foi água deionizada proveniente do LabPol (Laboratório de Polímeros e Petróleo, UFES).

2.2. PREPARO DAS SOLUÇÕES

As soluções de PEO foram preparadas em quatro concentrações distintas: 20.000 ppm, 1.000 ppm, 500 ppm e 200 ppm, abrangendo diferentes regimes de concentração em relação à concentração de sobreposição (c^*). A preparação foi realizada por adição lenta dos pós de polímeros sobre a superfície do solvente, depois foram mantidas em repouso por 7 a 9 dias em temperatura ambiente para garantir a difusão natural e dissolução completa.

Após o repouso as soluções de menores concentrações (1.000 ppm, 500 ppm e 200 ppm) foram preparadas por diluição sucessiva da solução de 20.000 ppm, utilizando água deionizada do LabPol. Para isso, frações conhecidas da solução inicial foram cuidadosamente misturadas com volumes apropriados do solvente, de modo a atingir as concentrações desejadas, essas foram mantidas em repouso por 2 dias para garantir a difusão natural e dissolução completa.

2.3 MEDIÇÕES REOLÓGICAS

As propriedades reológicas dinâmicas das soluções foram caracterizadas utilizando um reômetro rotacional HAAKE MARS 60 (Thermo Scientific) usando a geometria de cilindros concêntricos do tipo Double Gap (DG) e equipado com o módulo de temperatura ReoTherm, permitindo o controle térmico preciso durante os ensaios. Cada ensaio foi realizado para todas as concentrações estudadas (20.000 ppm, 1.000 ppm, 500 ppm e 200 ppm), permitindo comparar o comportamento das soluções em diferentes regimes de concentração.

Os ensaios foram conduzidos em regime de taxa de cisalhamento controlada, varrendo-se a taxa de cisalhamento em faixa ampla, de 10^{-3} s^{-1} até 10^4 s^{-1} e em três temperaturas fixas: 25 °C, 40 °C e 60 °C, selecionadas para avaliar o efeito do aquecimento na viscosidade das soluções. A temperatura foi controlada diretamente no sistema do reômetro antes do início de cada varredura e mantida constante durante todo o ensaio.

Os ensaios de rampa de temperatura foram realizados sob taxa de cisalhamento constante, com o objetivo de avaliar a influência da taxa de aquecimento e da taxa de cisalhamento na resposta reológica das soluções aquosas de PEO. A temperatura foi variada de forma contínua, partindo de 25 °C até 70 °C, e em alguns casos até 90 °C, dependendo da concentração da amostra. Foram utilizadas taxas de aquecimento de 0,5 °C/min, 1 °C/min e 2 °C/min, de modo a investigar o efeito da taxa de aquecimento sobre o LCST. As rampas foram repetidas para diferentes taxas de cisalhamento constantes, abrangendo valores baixos e intermediários entre $0,05^{-1}$ e 5000^{-1} , com o intuito de avaliar o efeito do cisalhamento no LCST.

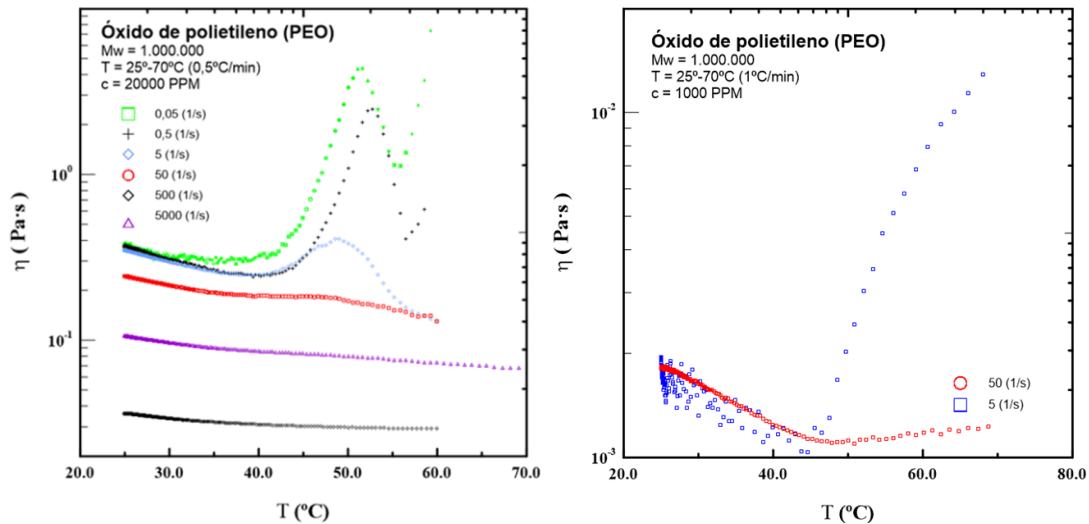
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os primeiros resultados exibidos no primeiro gráfico da Figura 1 são as rampas de temperatura realizadas com a solução de PEO ($M_w = 1,0 \times 10^6$ g/mol) com concentração de 20.000 ppm, cada curva foi realizada sob uma taxa de cisalhamento diferente. O segundo gráfico da Figura 1 trata-se de rampas de temperatura realizadas com a solução de PEO ($M_w = 1,0 \times 10^6$ g/mol) com concentração de 1.000 ppm para duas taxas de cisalhamento, 5^{-1} e 50^{-1} . Durante o aquecimento das soluções de PEO, observou-se que, após uma queda inicial da viscosidade, esta começa a aumentar a partir de uma temperatura característica chamada de Temperatura de associação (T_{ass}), associada ao início da transição LCST, essa inversão está relacionada à formação de associações hidrofóbicas entre segmentos desidratados do PEO, conforme descrito por L'Alloret et al. (1997), e reflete a reorganização estrutural das cadeias após a quebra das interações hidrofílicas.

Do ponto de vista da Teoria da Rede Transitória (TANAKA; EDWARDS, 1992), essa recuperação da viscosidade indica que o sistema volta a apresentar ligações físicas ativas entre cadeias, o número de cadeias elásticas ativas (ν) e o tempo de vida médio dessas associações (τ_c) tornam-se suficientes para transmitir tensão ao fluido. Contudo, sob altas

taxas de cisalhamento, o rompimento frequente dessas ligações desloca o ponto de mínimo da viscosidade para temperaturas mais elevadas, pois nessa região as interações hidrofóbicas se tornam intensas o bastante para compensar o efeito do cisalhamento. Assim, o aumento da temperatura de associação (T_{ass}) aparente e a redução da viscosidade máxima observada em maiores taxas de cisalhamento podem ser interpretados como consequência direta do balanço dinâmico entre a formação e ruptura de ligações transitórias, conforme descrito por Tanaka e Edwards (1992) para redes fisicamente entrecruzadas.

Figura 1 – Rampa de temperatura variando a taxa de cisalhamento

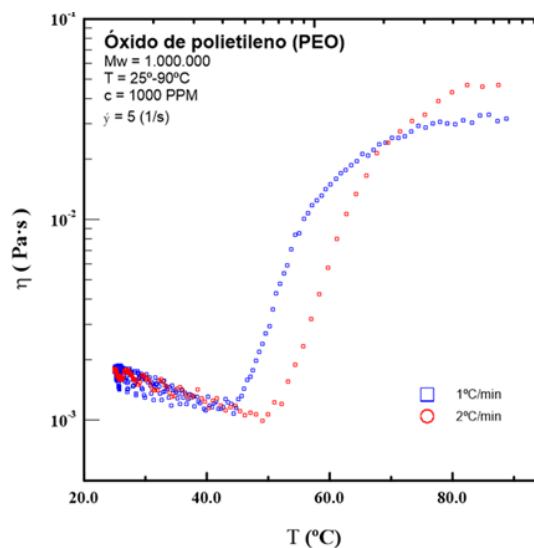


Fonte: Produção do próprio autor.

A Figura 2 apresenta a viscosidade em função da temperatura para soluções aquosas de PEO ($M_w = 1 \times 10^6$ g/mol e $c = 1000$ ppm), submetidas a diferentes taxas de aquecimento (1°C/min e 2°C/min) sob cisalhamento constante de 5 s^{-1} . Em ambas as curvas, observa-se a tendência típica associada à transição LCST.

Ao comparar as duas rampas, nota-se que o aumento da taxa de aquecimento desloca a temperatura de associação (T_{ass}) para valores mais elevados e reduz a viscosidade máxima. Esse comportamento indica que a taxa de aquecimento influencia diretamente a formação e o crescimento das associações intermoleculares, em taxas maiores as cadeias dispõem de menos tempo para atingir o equilíbrio, o que retarda o início da associação e aumenta o grau de desordem, isso corrobora com o Teorema da Rede Transitória (TANAKA; EDWARDS, 1992), o qual a viscosidade depende do número de cadeias elásticas ativas (ν) e do tempo de vida médio das ligações (τ_x). Uma taxa de aquecimento menor, favorece a recombinação dessas ligações, aumentando τ_x e permitindo uma rede mais coesa, o que se manifesta no aumento mais expressivo da viscosidade.

Figura 2 – Rampa de temperatura variando a taxa de aquecimento



Fonte: Produção do próprio autor.

4. CONCLUSÃO

Os resultados obtidos demonstram que a temperatura de associação (T_{ass}) e a viscosidade máxima das soluções aquosas de PEO são fortemente influenciadas tanto pela taxa de cisalhamento quanto pela taxa de aquecimento. Em baixas taxas de cisalhamento, a T_{ass} ocorre em temperaturas menores, indicando que as cadeias poliméricas têm tempo suficiente para reorganizar-se e formar uma rede transitória estabilizada por pontes de hidrogênio e interações hidrofóbicas. À medida que o cisalhamento aumenta, mais ligações são rompidas, reduzindo o número de cadeias elásticas ativas e deslocando a T_{ass} para temperaturas mais elevadas.

De modo análogo, o aumento da taxa de aquecimento desloca a T_{ass} e diminui a viscosidade máxima, sugerindo um efeito cinético associado à competição entre desidratação e reassociação das cadeias, conforme descrito por L'Alloret et al. (1997) para sistemas termoassociativos. Esse comportamento é também coerente com as observações calorimétricas de Grinberg et al. (2015), que mostraram dependência da LCST com a taxa de aquecimento, refletindo a natureza endotérmica e cooperativa do processo.

Perturbações mecânicas como cisalhamento alteram o balanço dinâmico entre formação e ruptura dessas ligações, modificando a resposta viscoelástica do sistema. Em particular, o cisalhamento pode tanto desfazer interações fracas quanto favorecer rearranjos estruturais, deslocando a temperatura de associação e alterando a viscosidade máxima observada (BAHLOULI et al., 2023).

Assim, as variações reológicas observadas podem ser resultado do balanço dinâmico entre o rompimento das pontes de hidrogênio e a formação de associações hidrofóbicas transitórias, moduladas simultaneamente por cisalhamento e temperatura. Pode ser interpretado como uma competição entre efeitos térmicos e mecânicos, cuja intensidade determina a densidade e o tempo de vida das associações temporárias na rede. Essa compreensão é essencial para o uso do PEO em aplicações que demandam controle da resposta viscoelástica sob variação térmica e mecânica, como em fluidos multifásicos e sistemas de redução de arraste.

5. REFERÊNCIAS

- BAHLOULI, N.; GRINBERG, V. Y.; POGODINA, N. V.; et al. Flow-induced crystallisation of polymers from aqueous solution. **Nature Communications**, 14, 5190, p. 1-10, 2023.
- GRINBERG, V. Y.; YAROSLAVOV, A. A.; BUND, A. Energetics of LCST transition of poly(ethylene oxide) in aqueous solutions. **Polymer (Guildford)**, 73, p. 86-90, 2015.
- L'ALLORET, F.; DUVAL, M.; OZONNE, F. Reversible thermoassociation of water-soluble polymers. **Macromolecules**, 30, 3, p. 784-792, 1997.
- SOARES, Edson J.; PEREIRA, Anselmo S. Polymer degradation of dilute solutions in turbulent drag reducing flows in a cylindrical double gap rheometer device. **Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics**, 179–180, p. 9–22, 2012.
- TANAKA, F.; EDWARDS, S. F. Viscoelastic properties of physically cross-linked networks – Transient network theory. **Macromolecules**, 25, 5, p. 1516-1523, 1992.

6. AGRADECIMENTOS

Agradecemos à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) pelo apoio financeiro essencial, concedido por meio da bolsa individual referente ao Processo nº 88887.914350/2023-00 (Código de Financiamento 001), que viabilizou a execução desta pesquisa. Estendemos nosso reconhecimento e gratidão ao Laboratório de Tecnologia em Mecânica (LabTecMec-UFES) por patrocinar o evento.

7. RESPONSABILIDADE PELAS INFORMAÇÕES

Os autores são os únicos responsáveis pelas informações incluídas neste trabalho.