



**UNIVERSIDADE REGIONAL INTEGRADA DO ALTO URUGUAI E DAS MISSÕES**  
**URI – CAMPUS DE ERECHIM**  
**DEPARTAMENTO DE CIÊNCIAS AGRÁRIAS**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE ALIMENTOS**

**JEAN CARLO RAUSCHKOLB**

**ESTIMAÇÃO DOS PARÂMETROS DA EQUAÇÃO DE MARK-HOUWINK DE  
POLIETILENOGLICOL EMPREGANDO MASSA MOLECULAR E VISCOSIDADE  
INTRÍNSECA EM DIFERENTES TEMPERATURAS**

**ERECHIM, RS - BRASIL**

**2018**

**UNIVERSIDADE REGIONAL INTEGRADA DO ALTO URUGUAI E DAS MISSÕES**  
**URI – CAMPUS DE ERECHIM**  
**DEPARTAMENTO DE CIÊNCIAS AGRÁRIAS**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE ALIMENTOS**

**ESTIMAÇÃO DOS PARÂMETROS DA EQUAÇÃO DE MARK-HOUWINK DE  
POLIETILENOGLICOL EMPREGANDO MASSA MOLECULAR E VISCOSIDADE  
INTRÍNSECA EM DIFERENTES TEMPERATURAS**

Dissertação de Mestrado submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos da URI Erechim – RS como requisito parcial à obtenção do Grau de Mestre em Engenharia de Alimentos, Área de Concentração: Engenharia de Alimentos, da Universidade Regional Integrada do Alto Uruguai e das Missões – URI Erechim.

Orientadores: Prof. Dr. Alexander Junges

Prof. Dr. Rogério Luis Cansian

**ERECHIM, RS – BRASIL**

**2018**

**ESTIMAÇÃO DOS PARÂMETROS DA EQUAÇÃO DE MARK-HOUWINK DE  
POLIETILENOGLICOL EMPREGANDO MASSA MOLECULAR E VISCOSIDADE  
INTRÍNSECA EM DIFERENTES TEMPERATURAS**

**Jean Carlo Rauschkolb**

Dissertação de mestrado submetida à Comissão Julgadora do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos como parte dos requisitos necessários à obtenção do Grau de Mestre em Engenharia de Alimentos, Área de Concentração: Engenharia de Alimentos.

Comissão Julgadora:

---

Prof. Alexander Junges, D. Sc.  
(Orientador)

---

Prof. Rogério Luis Cansian, D. Sc.  
(Coorientador)

---

Prof. Marcelo Luis Mignoni, D. Sc.  
(URI - Erechim)

---

Prof. Nei Fronza, D. Sc.  
(IFC - Concórdia)

---

Prof. Thiago André Weschenfelder, D. Sc.  
(URI - Erechim)

Erechim, 2018

## AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus pela razão da minha existência, por me guiar pelos mais diversos caminhos e me permitir chegar até aqui;

Aos meus avós, Irineu Rauschkolb (*In memoriam*) e Nilsí Rauschkolb que me educaram e sempre estiveram presentes em todos os momentos não medindo esforços para me ajudar em toda a minha trajetória;

À Vanderlei Ribeiro, Vandra Leiser Ribeiro e Vivian Stefany Ribeiro, pelo carinho, incentivo, pelos momentos descontraídos e atenção nos momentos mais difíceis.

Aos professores Thiago André Weschenfelder e Ilizandra Aparecida Fernandes pelo incentivo e apoio extraclasse.

As alunas de iniciação científica Thais Feiden e Bruna Ribeiro por toda ajuda e apoio no desenvolvimento deste trabalho.

Aos meus amigos, pelos conselhos, incentivos, apoio nos estudos e pelos momentos descontraídos dentro e fora do laboratório.

Ao meu orientador Prof. Dr. Alexander Junges e coorientador Prof. Dr. Rogério Luis Cansian, pela dedicação, pela amizade, conselhos e ajuda, sem a qual não seria possível a realização desse e de muitos outros trabalhos.

Aos membros da banca pelas correções, sugestões e avaliações deste trabalho.

Aos amigos e professores da URI – Erechim.

Meus sinceros agradecimentos!

*“Nada podeis ensinar a um homem. Podeis apenas ajudá-lo a descobrir coisas dentro dele mesmo”.*

(Galileu Galilei)

Resumo da Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos como parte dos requisitos necessários para obtenção do Grau de Mestre em Engenharia de Alimentos.

## **ESTIMAÇÃO DOS PARÂMETROS DA EQUAÇÃO DE MARK-HOUWINK DE POLIETILENOGLICOL EMPREGANDO MASSA MOLECULAR E VISCOSIDADE INTRÍNSECA EM DIFERENTES TEMPERATURAS**

Jean Carlo Rauschkolb

Março/2018

**Orientadores:** Prof. Dr. Alexander Junges.

Prof. Dr. Rogério Luis Cansian

A determinação da viscosidade intrínseca de um polímero é parte importante na caracterização reológica de materiais. Os polietilenoglicóis (PEG) são substâncias utilizadas como adjuvantes farmacêuticos, agente umectante e controlador de viscosidade, agente plastificante em recobrimento de alimentos, dentre outras aplicações. O presente estudo teve como objetivo validar a metodologia para determinação dos coeficientes  $k$  e  $\alpha$  da equação de Mark-Houwink, para polietilenoglicol (PEG) com massas moleculares de 1500, 4000, 6000, 8000 e 10000 Daltons (Da), além do estudo da energia de ativação ( $E_a$ ) calculada pela equação do tipo Arrhenius afim de observar a relação entre o soluto e o solvente. Os polímeros utilizados no estudo foram avaliados em relação a umidade (balança de gravimetria e infravermelho), estrutura física (difração de raios X), densidade (densímetro digital) e viscosidade (capilar Cannon-Fenske Routine). Para as análises de umidade e estrutura física utilizou-se do polímero puro, enquanto que para as análises de densidade e viscosidade preparou-se 6 (seis) diferentes concentrações e uma solução sem polímero (solvente puro) para a realização dos cálculos. As concentrações foram analisadas em cinco diferentes temperaturas 293, 298, 303, 313 e 323 (K). As amostras foram realizadas em quadruplicata de cada concentração e triplicata da faixa molecular. Os teores de umidade foram menores que 0,6 % para as massas moleculares do PEG. A difração por raios X apresentou picos de difração semelhantes

nas diferentes massas molares com ângulo de  $2\theta$  em aproximadamente  $19^\circ$  e  $23^\circ$  com intensidades de aproximadamente 19000 unidade arbitrária (u.a) característico de material amorfo. As densidades diminuíram com o aumento da temperatura e aumentaram com a elevação da concentração. A viscosidade intrínseca foi determinada pela equação da reta e representada pelo coeficiente linear da reta. A viscosidade intrínseca apresentou-se de modo que ao aumentar a temperatura reduzia-se a viscosidade, tal efeito foi observado para as diferentes massas molares dos PEG, exceto o PEG de 1500 que apresentou efeito contrário. A partir da viscosidade intrínseca foi determinado os coeficientes  $k$  e  $\alpha$  nas temperaturas estudadas, resultando em um  $k=0,046828 \times 10^{-3} \text{ kJ.mol}^{-1}$  para a menor temperatura (293 K), de modo que o mesmo aumentou gradativamente até  $k=0,298291 \times 10^{-3} \text{ kJ.mol}^{-1}$  quando atingiu a temperatura máxima estudada (323 K). E para  $\alpha$  observou-se o efeito inverso, à medida que a temperatura aumenta, diminui o valor, passando de  $\alpha=0,662086$  (323 K) para  $\alpha=0,418492$  (293 K). Também através da viscosidade de cada concentração em relação a tempera foi determinada a energia de ativação ( $E_a$ ), que caracteriza a interação entre temperatura e solução, obtendo um valor mínimo de  $E_a=6,49873 \text{ kJ.mol}^{-1}$  e uma valor máximo de  $E_a=11,2906 \text{ kJ.mol}^{-1}$ .

**Palavras-chave:** Viscosidade, Massa Molecular, Polietilenoglicol.

Abstract of Dissertation presented to Food Engineering Program as a partial fulfillment of the requirements for the Degree of Master in Food Engineering.

**ESTIMATION OF MARK-HOUWINK EQUATION PARAMETERS OF  
POLYETHYLENEGLYCOL EMPLOYING MOLECULAR MASS AND INTRINSIC  
VISCOSITY AT DIFFERENT TEMPERATURES**

Jean Carlo Rauschkolb

March/2018

**Advisors:** Prof Dr. Alexander Junges

Prof Dr. Rogério Luis Cansian

The determination of intrinsic viscosity of a polymer is important part on Rheological characterization of materials. The polyethylene glycols (PEG) are substances used as pharmaceutical adjuvants, wetting agent and viscosity controller, agent plasticizer in food covering, among other applications. The present study aimed to validate the methodology for determining the coefficients  $k$  and  $\alpha$  the Mark-Houwink he, to polyethylene glycol (PEG) with molecular weights of 1500, 4000, 6000, 8000 and 10000 Daltons (Da), in addition to the study of activation energy ( $E_a$ ) calculated by Arrhenius type equation in order to observe the relationship between the solute and the solvent. The polymers used in the study were evaluated in relation to moisture (balance of gravimetric and infrared), physical structure (x-ray diffraction), density (digital hydrometer) and viscosity (Cannon-Fenske Routine capillary). For the analysis of moisture and physical structure of the pure polymer was used, while for the density and viscosity analyses prepared 6 (six) different concentrations and a solution without polymer (pure solvent) to carry out calculations. Concentrations were analyzed in five different temperatures 293, 298, 303, 313 and 323 (K). The samples were held in quadruplicate of each concentration and triplicate molecular band. Moisture levels were less than 0.6% for PEG molecular weights. The x-ray diffraction showed similar diffraction peaks at different molecular weights with  $2\theta$  angle at approximately  $19^\circ$  and  $23^\circ$  with intensities of about 19000 arbitrary unit (u.a) characteristic of amorphous material. Densities decreased with increasing temperature and increased with the

elevation of the concentration. The intrinsic viscosity was determined by the equation of the straight line and represented by the linear coefficient. The intrinsic viscosity performed so that by increasing the temperature reduced-if the viscosity, such an effect was observed for the different molar masses of the PEG, except the PEG of 1500 which featured opposite effect. From the intrinsic viscosity was determined the coefficients  $k$  and  $\alpha$  in the temperatures studied, resulting in  $k=0,046828 \times 10^{-3} \text{ kJ.mol}^{-1}$  for the lowest temperature (293 K), so the same increased gradually up to  $k=0,298291 \times 10^{-3} \text{ kJ.mol}^{-1}$  when reached the maximum temperature studied (323 K). And for  $\alpha$  was found the reverse effect, as the temperature increases, decreases the value, passing of  $\alpha=0,662086$  (323 K) for  $\alpha=0,418492$  (293 K). Also, through the viscosity of each concentration in relation to temperature was determined activation energy ( $E_a$ ), which features the interaction between temperature and solution, obtaining a minimum value of  $E_a=6,49873 \text{ kJ.mol}^{-1}$  and a maximum value of  $E_a=11,2906 \text{ kJ.mol}^{-1}$ .

**Keywords:** Viscosity, molecular weight, Polyethylene Glycol.

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO .....</b>	<b>16</b>
<b>2 OBJETIVOS.....</b>	<b>18</b>
2.1 Objetivo Geral .....	18
2.2 Objetivos Específicos .....	18
<b>3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....</b>	<b>19</b>
3.1 Polímeros .....	19
3.2 Polietilenoglicol.....	25
3.3 Massa Molecular .....	27
3.4 Técnicas de Determinação da Massa Molecular .....	30
3.4.1 Análise de grupo terminal.....	30
3.4.2 Propriedades Coligativas.....	31
3.4.3 Espalhamento de luz.....	31
3.4.4 Ultracentrifugação .....	31
3.4.5 Cromatografia.....	32
3.4.6 Viscosidade .....	32
3.5 Difração por raios X.....	34
3.6 Considerações sobre o estado da arte.....	34
<b>4 MATERIAIS E MÉTODOS .....</b>	<b>36</b>
4.1 Materiais.....	36
4.1.1 Polietilenoglicol.....	36
4.1.2 Solventes.....	36
4.2 Métodos.....	36
4.2.1 Determinação da umidade por gravimetria em balança com infravermelho... 36	36
4.2.2 Difração de raios X (DRX) .....	37
4.2.3 Densidade .....	37
4.2.4 Viscosidade .....	37
4.2.5 Equação de Mark-Houwink .....	40
4.2.6 Energia de Ativação (Ea).....	41
4.2.6 Raiz quadrada do erro médio quadrático (RMSE).....	42
<b>5 RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>43</b>
5.1 Avaliação da umidade por gravimetria em balança com infravermelho .....	43
5.2 Estudo da difração de raios X (DRX) .....	44

5.2 Estudo das Densidade dos Polietilenoglicóis .....	45
5.3 Determinação da viscosidade Intrínseca.....	47
5.4 Estudo da Energia de Ativação ( $E_a$ ) .....	56
<b>6 CONCLUSÃO .....</b>	<b>63</b>
<b>7 SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS .....</b>	<b>65</b>
<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>66</b>

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1-</b> Cadeias macromoleculares.....	23
<b>Figura 2-</b> Estrutura molecular do PEG.....	25
<b>Figura 3-</b> Características do polietilenoglicol. ....	27
<b>Figura 4-</b> Distribuição da ordem de grandeza das Massas Moleculares médias dos polímeros polidispersos, médio aritmético ( $\bar{M}_n$ ), médio viscosimétrico ( $\bar{M}_v$ ), médio ponderal ( $\bar{M}_w$ ), z médio ( $\bar{M}_z$ ) e z+1 médio ( $\bar{M}_{z+1}$ ). ....	28
<b>Figura 5-</b> Viscosímetro de Cannon - Fenske Routine.....	38
<b>Figura 6-</b> Difractogramas de raios X sobrepostos das amostras de PEG (1500, 4000, 6000, 8000 e 10000). ....	44
<b>Figura 7-</b> Gráfico do PEG 1500 (Da) com a equação da reta ajustada, representando a viscosidade intrínseca pelo coeficiente linear.....	52
<b>Figura 8-</b> Gráfico do PEG 4000 (Da) com a equação da reta ajustada, representando a viscosidade intrínseca pelo coeficiente linear.....	52
<b>Figura 9-</b> Gráfico do PEG 6000 (Da) com a equação da reta ajustada, representando a viscosidade intrínseca pelo coeficiente linear.....	53
<b>Figura 10-</b> Gráfico do PEG 8000 (Da) com a equação da reta ajustada, representando a viscosidade intrínseca pelo coeficiente linear.....	53
<b>Figura 11-</b> Gráfico do PEG 10000 (Da) com a equação da reta ajustada, representando a viscosidade intrínseca pelo coeficiente linear.....	54
<b>Figura 12-</b> Relação da viscosidade de cada concentração com a temperatura para o PEG 1500 (Da).....	60
<b>Figura 13-</b> Relação da viscosidade de cada concentração com a temperatura para o PEG 4000 (Da).....	60
<b>Figura 14-</b> Relação da viscosidade de cada concentração com a temperatura para o PEG 6000 (Da).....	61
<b>Figura 15-</b> Relação da viscosidade de cada concentração com a temperatura para o PEG 8000 (Da).....	61
<b>Figura 16-</b> Relação da viscosidade de cada concentração com a temperatura para o PEG 10000 (Da).....	62

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1-</b> Classificação dos Polímeros.....	21
<b>Tabela 2-</b> Uso do PEG em diferentes aplicações. ....	26
<b>Tabela 3-</b> Classificação dos polímeros quanto à forma molecular.....	29
<b>Tabela 4-</b> Métodos utilizados para determinação da massa molecular de polímeros. .....	30
<b>Tabela 5-</b> Tabela com os tipos de viscosímetros e suas principais aplicações.....	33
<b>Tabela 6-</b> Variáveis estudadas no processo. ....	38
<b>Tabela 7-</b> Análise gravimétrica em balança com infravermelho para PEG em diferentes massas molares.....	43
<b>Tabela 8-</b> Tabela com média da densidade e desvio padrão do polímero PEG (1500, 4000, 6000, 8000 e 10000 Da), nas temperaturas de 293, 298, 303, 313 e 323 K...	46
<b>Tabela 9-</b> Viscosidade relativa, específica e específica reduzida, nas diferentes concentrações (10, 20, 40, 60, 80 e 100 g.L <sup>-1</sup> ) para o Polietilenoglicol 1500 (Da) nas temperaturas de (293, 298, 303, 313 e 323 K).....	47
<b>Tabela 10-</b> Viscosidade relativa, específica e específica reduzida, nas diferentes concentrações (10, 20, 40, 60, 80 e 100 g.L <sup>-1</sup> ) para o Polietilenoglicol 4000 (Da) nas temperaturas de (293, 298, 303, 313 e 323 K).....	48
<b>Tabela 11-</b> Viscosidade relativa, específica e específica reduzida, nas diferentes concentrações (10, 20, 40, 60, 80 e 100 g.L <sup>-1</sup> ) para o Polietilenoglicol 6000 (Da) nas temperaturas de (293, 298, 303, 313 e 323 K).....	49
<b>Tabela 12-</b> Viscosidade relativa, específica e específica reduzida, nas diferentes concentrações (10, 20, 40, 60, 80 e 100 g.L <sup>-1</sup> ) para o Polietilenoglicol 8000 (Da) nas temperaturas de (293, 298, 303, 313 e 323 K).....	50
<b>Tabela 13-</b> Viscosidade relativa, específica e específica reduzida, nas diferentes concentrações (10, 20, 40, 60, 80 e 100 g.L <sup>-1</sup> ) para o Polietilenoglicol 10000 (Da) nas temperaturas de (293, 298, 303, 313 e 323 K).....	51
<b>Tabela 14-</b> Viscosidades Intrínsecas para diferentes massas moleculares do polietilenoglicol (1500, 4000, 6000, 8000 e 10000 Da) em diferentes temperaturas (293, 298, 303, 313 e 323 K).....	54
<b>Tabela 15-</b> Constantes k e $\alpha$ estimados pelo <i>Software Estatística</i> nas temperaturas de (293, 298, 303, 313 e 323 K).....	55

- Tabela 16-** Energias de Ativação ( $E_a$ ) para polietilenoglicol com várias massas moleculares (1500; 4000; 6000; 8000 e 10000 Da) em diferentes concentrações. ..57
- Tabela 17-** Erro padrão (SE) da energia de ativação ( $E_a$ ) para polietilenoglicol com várias massas moleculares (1500; 4000; 6000; 8000 e 10000 Da) em diferentes concentrações.....57
- Tabela 18-** Raiz quadrada do erro médio quadrático (RMSE) da energia de ativação ( $E_a$ ) para polietilenoglicol com várias massas moleculares (1500; 4000; 6000; 8000 e 10000 Da) em diferentes concentrações.....58

## LISTA DE ABREVIATURAS, SÍMBOLOS E UNIDADES DE MEDIDA

<b>Å</b> - Ångström;	<b>K</b> - Kelvin;
<b>Da</b> - Daltons;	<b>g</b> - Gramas;
<b>DNA</b> - Desoxirribonucleico;	<b>L</b> - Litros;
<b>DRX</b> - Difração de raios X;	<b>mL</b> - Mililitros;
<b>Ea</b> - Energia de ativação;	<b>u.a</b> - Unidade arbitrária;
<b>FDA</b> - Food and Drug Administration;	<b>cm</b> - Centímetros;
<b>ISO</b> - International Organization for Standardization;	<b>kJ</b> - Quilojoules;
<b>M<sub>n</sub></b> - Massa molecular média aritmética;	<b>θ</b> - Ângulo (deg);
<b>M<sub>v</sub></b> - Massa molecular média viscosimétrica;	<b>mol</b> - Mol;
<b>M<sub>w</sub></b> - Massa molecular média pondera;	<b>nm</b> - Nanômetros;
<b>M<sub>z</sub></b> - Massa molecular média z.	<b>C</b> - Concentração;
<b>M<sub>z+1</sub></b> - Massa molecular média z+1.	<b>T</b> - Temperatura;
<b>PCL</b> - Policaprolactona;	<b>η</b> - Viscosidade;
<b>PEAD</b> - Polietileno de alta densidade;	<b>t</b> - Tempo;
<b>PEBD</b> - Polietileno de baixa densidade;	<b>R</b> - Constante dos gases;
<b>PEG</b> - Polietilenoglicol;	<b>kg</b> - Quilograma;
<b>PEO</b> - Óxido de Polietileno;	<b>kmol</b> - Quilomol;
<b>PMMA</b> - Polimetil-metacrilato;	<b>SI</b> - Sistema Internacional;
<b>POE</b> - Polioxi-etileno;	<b>GPC</b> - Cromatografia de permeação em gel;
<b>PVA</b> - Acetato de Polivinilo;	<b>°C</b> - Grau Celsius;
<b>QUI</b> - Quitosana;	<b>%</b> - Porcentagem;
<b>RDC</b> - Resolução da Diretoria Colegiada;	<b>η<sub>r</sub></b> - Viscosidade relativa;
<b>THF</b> - Tetraidrofurano;	<b>η<sub>sp. red.</sub></b> - Viscosidade específica reduzida;
<b>VBNP</b> - Vidro bioativo nanoparticulado;	<b>η<sub>sp</sub></b> - Viscosidade específica;
<b>SE</b> - Erro padrão;	<b>η<sub>in</sub></b> - Viscosidade inerente;
<b>RMSE</b> - Raiz quadrada do erro médio quadrático;	<b>ρ</b> - Densidade;
<b>PbTiO<sub>3</sub></b> - Titanato de Chumbo;	<b>M</b> - Massa molecular;
<b>Cu</b> - Cobre;	<b>h.k.l</b> - Espaçamento entre os planos dos átomos;
<b>mm</b> - Milímetro;	<b>“k”</b> - Está relacionado ao solvente/polímero;
	<b>“α”</b> - Está relacionado com a geometria do polímero;

## 1 INTRODUÇÃO

O cotidiano das civilizações está cada dia mais envolvida com diferentes tipos de materiais. Isso leva a necessidade do aprofundamento no conhecimento da composição e das características desses materiais, com o intuito de alcançar produtos de melhor qualidade e que sejam menos agressivos ao meio ambiente.

A crescente demanda por materiais de melhor desempenho nos últimos anos, tem aprimorado estudos em polímeros e esses têm efetuado importantes avanços no controle de suas características, e também na sua aplicabilidade, devido a necessidade de materiais que resistam a ambientes considerados severos. Isso tem impulsionado pesquisas que visam melhorar as propriedades físico-químicas dos materiais, ganhando assim mais espaço na corrida tecnológica essa que está em constante evolução (SOARES, 2013).

É interessante frisar que um polímero em si não é necessariamente sintético, existem polímeros naturais que são normalmente encontrados na natureza, esses não sofreram nenhuma modificação pelo o homem, e veem sendo muito estudados pela sua vasta aplicabilidade e que muitas vezes é perdido para o ambiente sem ter aproveitamento.

Na atualidade é difícil imaginar a vida sem a utilização de polímeros, porém a quantidade de materiais complexos de outrora faz com que precisamos de novos métodos para sua obtenção. Avanços na instrumentação assim como métodos computacionais que possibilitam análises mais precisas de suas propriedades moleculares.

Diversas técnicas instrumentais (análise de grupos terminais, propriedades coligativas, espalhamento de luz, ultracentrifugação, cromatografia de permeação em gel), têm sido utilizadas para a determinação da massa molecular, no entanto essas técnicas necessitam de um alto investimento e possuem elevado custo de operação. Técnicas reológicas (viscosimetria) apresentam resultados condizentes com as técnicas instrumentais, permitindo pesquisas científicas com elevado grau de confiabilidade e menor custo de investimento (LUCAS et al., 2001).

Mudanças da massa molecular média viscosimétrica podem ser analisada por medidas da variação da viscosidade de uma solução de polímero e de seu solvente puro em função do tempo à uma temperatura constante. A viscosimetria é um método

simples, mas não dá informações com relação à distribuição da massa molecular. A partir da viscosidade intrínseca então é possível calcular a massa molecular média usando a equação de Mark-Houwink desde que seja conhecido os coeficientes que representam a relação polímero/solvente e geometria do polímero (PAOLI, 2008).

As propriedades dos polímeros que os diferenciam dos demais materiais, levaram empresas a procurarem soluções inovadoras que se tornem substituintes a altura. As principais características a estes materiais estão no aumento de sua complexibilidade com menor peso, assim como o melhoramento da sua aparência e diminuição do custo (SANT'ANNA e WIEBECK, 2009).

Para que a mudança seja considerada vantajosa é necessário que esses benefícios se tornem realidade, as possibilidades que esses materiais proporcionam e suas propriedades, relacionam-se ao desenvolvimento e melhoria da qualidade de vida e sua relação custo benefício.

## 2 OBJETIVOS

### 2.1 Objetivo Geral

O objetivo principal do referente trabalho é estimar os parâmetros da equação de Mark-Houwink para polietilenoglicol a partir de massas moleculares e viscosidades calculadas.

### 2.2 Objetivos Específicos

- ✓ Avaliar a interação entre polímero e solvente em diferentes temperaturas e concentrações;
- ✓ Avaliar diferentes solventes para o estudo da viscosidade do polietilenoglicol;
- ✓ Determinar a densidade das soluções do polímero trabalhado;
- ✓ Determinar a viscosidade intrínseca para as soluções do polímero;
- ✓ Avaliar a correlação dos resultados com dados literários, oriundos de avaliações instrumentais;
- ✓ Determinar a energia de ativação ( $E_a$ ) para cada massa molecular do polietilenoglicol.

### 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste item é apresentada uma breve revisão da literatura sobre polímeros em especial o polietilenoglicol; massa molecular e suas técnicas de determinação, assim como sua aplicação.

#### 3.1 Polímeros

O termo polímero foi criado pelo químico Jöns Jacob Berzelius em 1832, na tentativa de diferenciar moléculas orgânicas de mesmo elemento químico, mas com propriedades químicas diferentes. As primeiras experiências com substâncias poliméricas envolviam polímeros naturais tais como borracha natural, amido, celulose e proteínas. Em 1839 Charles Goodyear desenvolveu o processo de vulcanização da borracha natural, tornando o seu uso mais apropriado em aplicações onde sua elasticidade fosse imprescindível (HAGE, 1998).

Até o final da Primeira Guerra Mundial, todas as descobertas foram por acaso, por meio de regras empíricas. Somente em 1920, Hermann Staudinger propôs a teoria da macromolécula. Tratava-se de uma nova classe de materiais onde apresentava compostos formados por moléculas de grande tamanho, porém essa ideia levou algumas décadas para ser aceita (CANEVAROLO JR, 2006).

Mano e Mendes (2004) descrevem que há muita semelhança entre os conceitos de macromoléculas e polímeros. Macromoléculas são moléculas grandes, de elevado peso molecular, decorrente de sua complexibilidade química, podendo ou não ter unidades químicas repetidas. Já a palavra polímero tem origem da fusão de duas palavras gregas “Poly” (várias) + “mer”, (partes), para designar compostos de pesos moleculares múltiplos, em contraposição ao termo isômero empregado para compostos de mesmo peso molecular, porém de estruturas diferentes.

Polímeros são macromoléculas formadas pela junção de moléculas menores caracterizada por seu tamanho, estrutura química e interações intra e intermoleculares. Suas unidades químicas são ligadas por covalências, repetidas ao longo da cadeia conhecidas como monômeros, a união desses monômeros tem se a criação do polímero, essa união se dá por ligações cruzadas através da reação de polimerização. Literalmente, qualquer molécula com algumas “partes”, isto é, “meros”,

pode ser chamada de polímeros, essa expressão é geralmente aceita como significando uma molécula muito maior. Frequentemente se encontra a expressão alto polímero, considerando que o polímero tenha uma elevada massa molecular. Já os polímeros de baixa massa molecular são chamados oligômeros (COELHO, 2004; WASILKOSKI, 2006).

Os polímeros, diferentemente das substâncias químicas de baixa massa molecular, são produtos heterogêneos, pois podem possuir uma mistura de moléculas de diferentes massas moleculares, apresentando, portanto, polimolecularidade. O número de meros na cadeia polimérica é chamado grau de polimerização, simbolizado pela letra (n). O produto do grau de polimerização (n) e da massa molecular da unidade monomérica ( $M_u$ ) é a massa molecular do polímero ( $M_{pol}$ ) (MANO e MENDES, 2004; BORGES, 2009).

Todos os polímeros são macromoléculas, porém nem todas as macromoléculas são polímeros. Na grande maioria dos polímeros industrializados, a massa molecular se encontra entre  $10^4$  e  $10^6$  Da; e muitos desses são considerados materiais de engenharia. Em alguns produtos de origem natural, a massa molecular pode atingir valores muito altos, de  $10^8$  Da ou mais. Todos os polímeros mostram longos segmentos moleculares, de dimensões entre 100 e 100.000 Å, os quais propiciam enlaçamentos e emaranhamentos, alterando o espaço vazio entre as cadeias. Com a elevação da temperatura, aumentam os movimentos desses segmentos, tornando o material mais macio (MANO e MENDES, 2004).

De acordo com Passatore (2013), além dos polímeros clássicos produzidos e comercializados, a cada dia, novos polímeros surgem oriundos das pesquisas científicas e tecnológicas. Devido à grande variedade de materiais poliméricos existentes, torna-se necessário selecioná-los em grupos que possuam características comuns, e que facilitem a compreensão e estudo das propriedades desses materiais, classificando-os de acordo com suas estruturas químicas, tipo de monômeros, solubilidade, comportamentos mecânicos, tipos de aplicações e escala de produção, entre outros, conforme expressado Tabela 1.

**Tabela 1- Classificação dos Polímeros.**

<b>Critério</b>	<b>Classe do Polímero</b>
Origem do Polímero	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Natural</li> <li>• Sintético</li> </ul>
Número de monômeros	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Homopolímero</li> <li>• Copolímero</li> </ul>
Método de preparação do polímero	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Polímero de adição</li> <li>• Polímero de condensação</li> <li>• Modificação de outro polímero</li> </ul>
Estrutura química do polímero	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Poli hidrocarboneto</li> <li>• Poliamida</li> <li>• Poliéster</li> <li>Etc.</li> </ul>
Encadeamento da cadeia polimérica	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Sequência cabeça-cauda</li> <li>• Sequência cabeça-cabeça, cauda-cauda</li> </ul>
Configuração dos átomos da cadeia polimérica	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Sequência <i>cis</i></li> <li>• Sequência <i>trans</i></li> </ul>
Taticidade da cadeia polimérica	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Isotático</li> <li>• Sindotático</li> <li>• Atático</li> </ul>
Fusibilidade e/ou solubilidade do polímero	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Termoplástico</li> <li>• Termorrígido</li> </ul>
Comportamento mecânico do polímero	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Borracha ou elastômero</li> <li>• Plástico</li> <li>• Fibra</li> </ul>

**Fonte:** MANO e MENDES (2004).

As classificações mais comuns envolvem a estrutura química, o método de preparação, a fusibilidade e solubilidade e o comportamento mecânico. A principal classificação dos polímeros está relacionada de acordo com seu tipo, podendo então ser um polímero natural ou sintético (RAMOS, 2007).

Segundo Atkins (2008), as macromoléculas são encontradas nos mais diferentes lugares, algumas delas sintéticas e outras naturais como os

polissacarídeos, a celulose, os polipeptídios (como as enzimas) os polinucleotídeos, (como o ácido desoxirribonucleico DNA) as sintéticas (como os polímeros), o náilon e o poliestireno, que se projetam pelo agrupamento sequencial pela reticulação de pequenas unidades conhecidas como monômeros.

Mano e Mendes (2004), descrevem que a produção dos polímeros sintéticos se deu a partir de observações de padrões de polímeros naturais. Com o advento da consciência ecológica da sociedade, procurando preservar as condições de vida do planeta para gerações futuras, os polímeros naturais devem retomar gradativamente sua importância industrial.

Os polímeros naturais podem ser divididos em dois grupos distintos denominados de polímeros de adição e condensação. Polímeros de adição são formados a partir de um único monômero. As substâncias usadas na geração de polímeros manifestam de forma obrigatória uma ligação dupla entre os carbonos. Ao momento que ocorre a polimerização, acontece a quebra da ligação pi e também a geração de duas novas ligações simples (PASSATORE, 2013).

Já os polímeros de condensação são gerados pela reação entre dois monômeros diferentes através de uma reação de condensação. Nessa reação ocorre a eliminação de outra molécula, geralmente a água. Nessa modalidade de polimerização, os monômeros não necessitam demonstrar ligações duplas por meio dos carbonos, no entanto, é extremamente necessária a presença de dois tipos de grupos funcionais distintos (PASSATORE, 2013).

Os polímeros sintéticos são produzidos quimicamente, em geral, de produtos derivados de petróleo e tiveram sua maior evidencia no século XX, conhecido assim como o século do plástico, que foi a partir dessa época que a maioria dos plásticos até então conhecidos começaram a surgir, esses polímeros são de origem orgânica e frequentemente são preparados em substituição no etileno produzidos pelo homem a partir de moléculas simples onde são obtidos por reações de polimerização. O processo de polimerização ocorre através de uma reação adicional onde o etileno é substituído no final da cadeia de polímero. A maioria dos polímeros sintéticos tem massa molecular na faixa de alguns milhares a alguns milhões de unidades de massa atômica, é impraticável tentar representar uma molécula polimérica completa (RAMOS, 2007).

O comportamento dos materiais é caracterizado pela resposta que estes apresentam quando submetidos a diferentes condições. Materiais utilizados no ramo

da engenharia tais como os metais, quando apresentam comportamento dependente do tempo, são pouco perceptíveis. Os polímeros, no entanto, fluem com maior facilidade apresentando assim um comportamento dependente do tempo. Esses materiais são conhecidos como viscoelásticos ou viscoplásticos (GONÇALEZ, 2013).

Soluções de biopolímeros com propriedades reológicas interessantes do ponto de vista industrial geralmente exibem propriedades viscoplásticas, além de elevada tensão residual. No entanto para a determinação da viscosidade em solução de baixa concentração é o parâmetro mais simples para se avaliar o potencial de aplicação de um biopolímero. Os que despertam interesse industrial devem apresentar característica de elevada viscosidade em ampla faixa de pH e temperatura devendo apresentar composição química compatível com o metabolismo humano (BORGES et al., 2004; ANTUNES et al., 2000).

Os polímeros também são classificados em homopolímeros e copolímeros. Os homopolímeros quando são provenientes de uma única unidade repetitiva monomérica e copolímeros quando possuem duas ou mais unidades repetitivas monoméricas podendo ser subdividida em copolímero alternado, em bloco, enxertado e aleatório, representados pela Figura 1 (PAOLI, 2008; MANO e MENDES, 2004).

**Figura 1-** Cadeias macromoleculares

MONÓMERO	POLÍMERO		REPRESENTAÇÃO
A	Homopolímero		.....A-A-A-A-A-A.....
B	Homopolímero		.....B-B-B-B-B-B.....
A+B	Copolímero	Alternado	.....A-B-A-B-A-B-A-B-A-B.....
		Em bloco	.....A-A-A-A-A-B-B-B-B-B.....
		Graftizado ou enxertado	B-B.... .....A-A-A-A-A-A..... .....B-B-B-B.....
		Aleatório	.....A-B-B-A-A-B-A-A-A-B.....

**Fonte:** Modificado pelo autor, MANO e MENDES (2004).

As propriedades do polímero estão relacionadas de maneira complexa com os elementos estruturais do material. A cadeia ou rede de polímeros é composta por

diferentes elementos, estes elementos terão um papel decisivo no comportamento do polímero permitindo assim sua identificação. A massa molecular e a distribuição da molécula, entendendo essa molécula como a repetição de uma unidade molecular, afetara de forma determinante as propriedades de viscosidade, cristalinidade e resistência desse material (BORRÀS et al., 2016).

O nível de ramificação e reticulação de macromoléculas afeta decisivamente o comportamento do polímero, pois o mesmo material polimérico pode apresentar propriedades bastante diferentes se for produzido com massa molecular diferente. Em temperatura ambiente os polímeros com cadeias curtas ( $100 \text{ g.mol}^{-1}$ ) encontram-se na forma líquida, aqueles com massas moleculares ( $1000 \text{ g.mol}^{-1}$ ) são sólidos pastosos, já os polímeros sólidos apresentam alta massa molecular que variam de 10000 e vários milhões de  $\text{g.mol}^{-1}$ . Portanto, a medida que aumenta da massa molecular a temperatura de fusão também aumenta (CALLISTER JR et al., 2013).

A estrutura de uma macromolécula possui diferentes significados dependendo do nível de disposição da cadeia ou arranjo de monômeros. Essas características estruturais só podem ser modificadas quando ocorre o rompimento de ligações e formação de novas ligações. O arranjo das cadeias moleculares afeta o comportamento macroscópico do material (ATKINS, 2004).

A configuração de uma cadeia polimérica são arranjos moleculares espaciais fixados por ligações químicas intramoleculares. Para que haja mudança de configuração é necessário a degradação do polímero nas ligações primárias. Portanto, a configuração de um dado polímero é definida durante a sua polimerização, não podendo ser alterada posteriormente (CANEVAROLO JR, 2006).

A cristalinidade afeta o comportamento do polímero, e um polímero parcialmente cristalino vai ter mais resistência e menor ductilidade, no caso de completamente amorfo possuem menor resistência e são mais dúcteis. Diferentemente de moléculas de baixa massa molecular ou de metais, os polímeros não formam sólidos cristalinos ou amorfos, eles formam sólidos com uma fase cristalina e outra amorfa. Polímeros semicristalinos apresentam rigidez em temperatura elevadas, baixa fricção, alta dureza, resistência química e maior resistência a fluência em relação aos amorfos (BORRELY, 2002; BORRÀS et al., 2016; PAOLI, 2008).

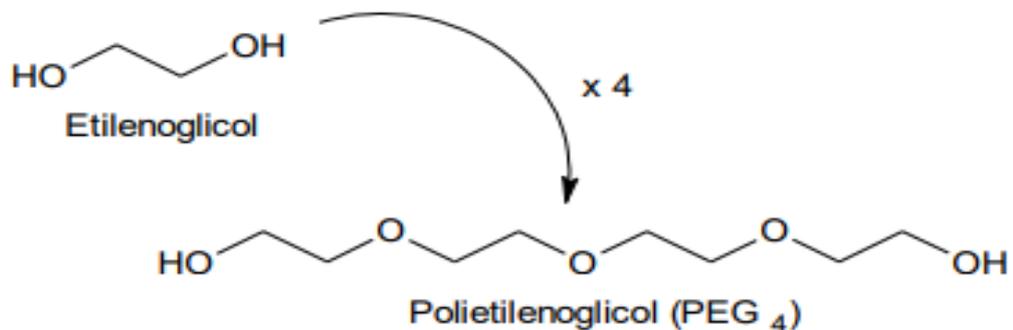
Muitos fatores estruturais favorecem a cristalização, pois um polímero linear tem maior grau de cristalinidade do que aquele com estrutura bi ou tridimensional, pois

podem ser feitos ajustamentos no posicionamento das forças de van der Waals (VLACK, 2000).

### 3.2 Polietilenoglicol

PEG é uma abreviatura comum para o polietilenoglicol, a qual faz referência ao composto químico polimérico formado por unidades repetitivas de etilenoglicol representado na Figura 2. Dependendo da escolha para definir a unidade monomérica constituinte, os compostos de PEG são também conhecidos como PEO (óxido de polietileno) e POE (polioxietileno) (COLLAZOS, 2015). Sendo que a massa molecular dos polímeros depende do tipo de catalisador utilizado, bem como das condições de polimerização (MOGHIMI e HUNTER, 2001).

**Figura 2-** Estrutura molecular do PEG.



**Fonte:** COLLAZOS, 2015.

O polietilenoglicol (PEG) é um composto de grande importância para as áreas biomédicas e de biomateriais, seu nome químico é conhecido como  $\alpha$ -hydro- $\omega$ -hydroxy-poli(oxy-1,2-ethanediyl) (LI, 2001). Segundo a *Food and Drug Administration* – FDA (2015) o PEG é um polímero sintético, hidrofílico, não iônico, neutro, composto por unidades repetidas de etilenoglicol, podendo ser utilizado como ingrediente alimentar, possui boa solubilidade em água assim como em solventes orgânicos, sendo essenciais para formulação intravenosa humana e farmacêutica veterinária, porém sendo insolúvel em benzeno, clorofórmio e óleos (SILVA et al., 2009; PARRA,2005).

O PEG possui uma toxicidade bastante baixa, por serem quimicamente inertes, e também apresentam poucos riscos ambientais, podendo ser descartados sem tratamento prévio. É bastante empregado em cosméticos e fármacos, por ser expelido pelo corpo sem ser metabolizado. Na indústria de alimentos é usado como veículo em adoçantes de mesa e suplementos vitamínicos e, ou minerais (COLLAZOS, 2015; COIMBRA, 1995).

Em particular, os ésteres de polietilenoglicol derivados de ácidos graxos naturais são surfactantes não iônicos biodegradáveis obtidos a partir de fontes renováveis tais como óleos vegetais, e de baixo custo, que tem apresentado um alto atrativo na indústria devido as propriedades tensoativas. Apresentando características como agente detergente e/ou emulsificante. Além de ser totalmente inócuo para a pele e o cabelo humano, são adequados para o desenvolvimento de produtos ecológicos, cosméticos e bio-farmacêuticos (TRUJILLO-CAUADO et al., 2014). A Tabela 2 apresenta o uso do PEG em diferentes áreas de aplicação.

**Tabela 2-** Uso do PEG em diferentes aplicações.

PEG/Da	Utilização	Fonte
PEG 1500	Plastificante em filmes plásticos biodegradáveis.	KUNST et al. (2017).
PEG 4000	constipação funcional em pacientes pós-traumáticos.	ZHANG et al. (2010).
PEG 6000	Germinação e crescimento de milho.	MASETTO et al. (2016).
PEG 8000	Purificação de enzima.	BARBOSA et al. (2016).
PEG 10000	Preparo de nanoemulsões	JIN et al. (2018).

**Fonte:** Do autor.

O PEG é um polímero produzido pelo método de polimerização catalítica heterogênea, a partir de monômeros de óxido de etileno, utilizando-se catalisadores como carbonato e óxido de metais alcalinos terrosos, hidratos de cloreto, brometo e acetato férrico, entre outros, e dependendo de sua massa molecular, apresenta características físicas diferentes conforme Figura 3 (LOH, 1999; WILEY-VCH, 1998).

**Figura 3-** Características do polietilenoglicol.

Formula Estrutural	HO-(CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -O) <sub>x</sub> -H, $x \geq 4$							
Formula Molecular	(C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O) <sub>x</sub> , H <sub>2</sub> O, $x \geq 4$							
Peso Molecular	200-4000000							
Estado Físico	PEG200-PEG600 (líquido) PEGs > 600 (ceroso e sólido)							
	PEG 200	PEG 300	PEG 400	PEG 600	PEG 1000	PEG 4000	PEG 10000	PEG 35000
Densidade a 20°C (g/cm <sup>3</sup> )	1.12	1.13	1.13	1.13	1.2	1.2	1.2	1.2
Ponto de Fusão (°C)	C-50	-15-10	4-8	17-22	35-40	53-58	55-60	c 60
Pressão de Vapor 20°C	<0.1	<0.1	<0.01	<0.01	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001
Solubilidade em água (g/100g)	∞	∞	∞	∞	75	55	53	50

**Fonte:** Modificado pelo autor, WILEY-VCH (1998).

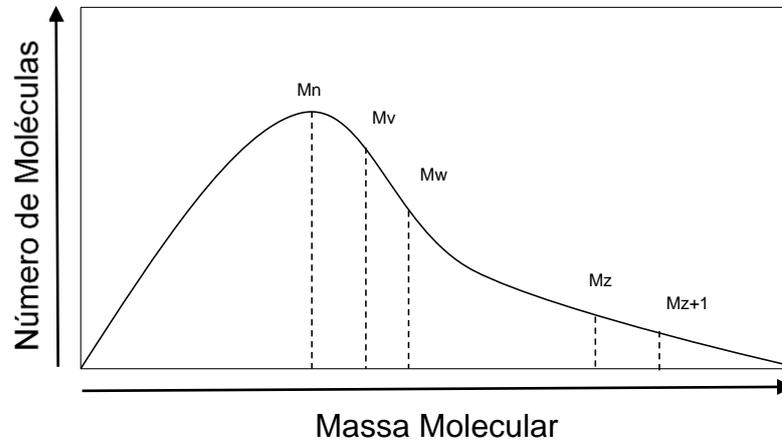
### 3.3 Massa Molecular

A característica mais importante dos polímeros é o seu tamanho molecular. A alta molecularidade e a estrutura química dos materiais poliméricos são os principais responsáveis pelas suas propriedades e, conseqüentemente, pela sua utilização em inúmeras aplicações (LUCAS et al., 2001).

Um polímero pode ter cadeias com diferentes tamanhos ou massas moleculares, podendo, algumas delas, serem pequenas e outras médias ou grandes. Conseqüentemente, uma distribuição de massas existirá, não sendo possível obter um valor único e definido para a massa molecular do polímero, devendo ser calculado baseado numa média de massas moleculares (FERNANDES e LONA, 2004).

A Figura 3, representa as curvas características das massas moleculares, onde  $n$ ,  $v$ ,  $w$ ,  $z$  e  $z+1$ , são massas moleculares: médio aritmético ( $\bar{M}_n$ ), médio viscosimétrico ( $\bar{M}_v$ ), médio ponderal ( $\bar{M}_w$ ),  $z$  médio ( $\bar{M}_z$ ) e  $z+1$  médio ( $\bar{M}_{z+1}$ ), respectivamente. Quando as moléculas poliméricas são todas do mesmo tamanho os valores de  $\bar{M}_n$  e  $\bar{M}_w$  são iguais e a relação  $\bar{M}_w/\bar{M}_n = 1$ . Essa relação indica dispersividade da massa molecular e quanto maior do que um, mais disperso é a massa molecular (MANRICH, 2005).

**Figura 4-** Distribuição da ordem de grandeza das Massas Moleculares médias dos polímeros polidispersos, médio aritmético ( $\bar{M}_n$ ), médio viscosimétrico ( $\bar{M}_v$ ), médio ponderal ( $\bar{M}_w$ ), z médio ( $\bar{M}_z$ ) e z+1 médio ( $\bar{M}_{z+1}$ ).



**Fonte:** Modificado pelo autor, MANRICH (2005).

A massa molecular ou massa molecular de uma substância, representado por  $M$ , é a massa de uma molécula dessa substância relativa à unidade de massa atômica (u.m.a) ou Dalton (Da), enquanto que no SI (Sistema Internacional) a unidade de massa molecular é dada em  $\text{kg.kmol}^{-1}$  (VILAS, 2012). A distribuição da massa molecular está intimamente relacionada às propriedades físicas e mecânicas dos polímeros, incluindo temperatura de transição vítrea e módulo de elasticidade (GAO et al., 2017).

Substâncias simples e puras, possuem massa molecular única, polímeros comerciais apresentam várias massas moleculares, pois quanto maior for a variedade de massas moleculares constituindo uma substância, maior a dispersividade. Os polímeros são polidispersos, características que tem origem na polimerização, pois as condições cinéticas variam durante o processo de obtenção desses materiais. As principais variáveis são concentração de iniciador, temperatura, pressão, viscosidade do meio e tempo ( $c$ ,  $T$ ,  $P$ ,  $\eta$ ,  $t$ ) (RUDIN e CHOI, 2015).

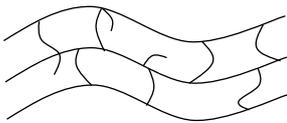
As propriedades mecânicas e o comportamento do polímero durante o processamento são altamente dependentes do tamanho médio e da distribuição de comprimentos das cadeias poliméricas. Embora a estrutura química do polímero seja igual, massas moleculares diferentes podem mudar completamente as propriedades físicas, mecânicas, térmicas, reológicas, e de processamento dos polímeros. Tanto a massa molecular quanto à distribuição de massas moleculares é determinada pelas

diferentes condições operacionais da reação, que produzirão polímeros com massas moleculares média diferentes (FERNANDES e LONA, 2004).

Além da massa molecular média, a Tabela 3 representa a arquitetura molecular do polímero e sua conformação molecular irão influenciar as propriedades do polímero esse podendo ser: linear, ramificada e reticulado (LUCAS et al., 2001).

Nos polímeros lineares, cada monômero é ligado somente a outros dois monômeros, existindo a possibilidade de ramificações pequenas que são parte da estrutura do próprio monômero. Enquanto que um polímero ramificado pode se ligar a mais de dois outros monômeros, sendo que as ramificações não são da estrutura do próprio monômero. Nos polímeros em rede, as ramificações do polímero se interconectam formando um polímero com massa molecular infinita. Um polímero é considerado de massa molecular infinita quando seu valor é maior do que os equipamentos de análise conseguem analisar (FERNANDES E LONA, 2004).

**Tabela 3-** Classificação dos polímeros quanto à forma molecular.

Arquitetura da molécula	Conformação do polímero	Definição
	Linear	Formado pelas ligações dos monômeros continuamente.
	Ramificado tipo A	Arquitetura tipo pente, com ramificações longas.
	Ramificado tipo B	Arquitetura tipo pente, com ramificações curtas.
	Ramificado tipo C	Estrutura dendrítica, na qual as ramificações também apresentam ramificações.
	Reticulado	Estruturas nas quais as cadeias poliméricas estão ligadas entre si, formando uma rede ou retículo.

**Fonte:** Modificado pelo autor, Lucas et al., (2001).

### 3.4 Técnicas de Determinação da Massa Molecular

O material polimérico se mostra contrário dos demais, por esses serem de longas cadeias, que intervirá nas características físico-químicas, sendo de suma importância o conhecimento e controle das mesmas (CANEVAROLO Jr, 2006).

Os métodos de obtenção de massas moleculares médias,  $\bar{M}_n$ ,  $\bar{M}_w$ ,  $\bar{M}_v$ , representam valores diferentes, pois dependem de cada polímero, devido a sua polimolecularidade (MANO E MENDES, 2004). A Tabela 4 demonstra as técnicas para determinação de massa molecular de polímeros, sendo que a maioria dos métodos para determinação utiliza polímeros em solução, no entanto polímeros reticulados não são solúveis em nenhum solvente, e sua massa molecular não pode ser determinada, assumindo como massa molecular infinita.

**Tabela 4-** Métodos utilizados para determinação da massa molecular de polímeros.

<b>Método</b>	<b>Massa Molecular</b>
Análise de grupo terminal	$\bar{M}_n$
Propriedades Coligativas	$\bar{M}_n$
Espalhamento de luz	$\bar{M}_w$
Ultracentrifugação	$\bar{M}_w$
Cromatografia de Permeação em Gel	$\bar{M}_n$ e $\bar{M}_w$
Viscosidade	$\bar{M}_v$

**Fonte:** Modificada pelo autor, Lucas et al., (2001).

#### 3.4.1 Análise de grupo terminal

A análise de grupo terminal em uma cadeia polimérica é o método mais simples, usualmente aplicado em polímeros com baixa massa molecular. Essa análise pode ser realizada por métodos físicos envolvendo a espectroscopia no infravermelho, ressonância magnética nuclear e espectroscopia no ultravioleta assim como o método químico usando titulação. Como é restrito a polímeros com baixa molecularidade, a sensibilidade do método diminui com o aumento da massa molecular (LUCAS et al., 2001).

### 3.4.2 Propriedades Coligativas

Propriedades das soluções, que representem uma elevação do ponto de ebulição, e abaixamento da pressão de vapor, ponto de congelamento e pressão osmótica são denominadas propriedades coligativas. Essas são definidas como as propriedades que são determinadas pelo número ou fração molar dos componentes (solutos e solventes) na solução e são independentes da natureza dos solutos e seus pesos moleculares. Já a determinação da massa molecular utilizando as propriedades coligativas é possível porque a atividade do soluto em solução infinitamente diluídas pode ser considerada igual à fração molar (KAMIDE, 1989; SANTOS et al., 2002).

### 3.4.3 Espalhamento de luz

O uso de métodos de dispersão de luz no estudo de parâmetros moleculares e caracterização estrutural de materiais poliméricos, baseia-se na interpretação dos resultados das medições realizadas em uma ampla gama e concentrações de biopolímeros e nos ângulos em que a intensidade da luz tem uma interação da radiação eletromagnética com as partículas suspensas. Em um meio material, e ao incidir a radiação sobre a partícula, parte dessa é transmitida em todas as direções que depende, basicamente do tamanho da partícula (SENAI, 2015; COSTA et al., 2011; KRUK et al., 2017).

### 3.4.4 Ultracentrifugação

Quando matérias macroscópicas presentes em um líquido, pela ação da gravidade sedimentam-se, então é possível determinar seu tamanho e massa. Macromoléculas presentes em solução, apresentam tamanhos muito menores e levariam muito tempo para sedimentar, podendo ser contornado, aplicando uma força para alterar em um curto espaço de tempo a sua distribuição espacial. Este método só é capaz de produzir massas moleculares ponderais médias, embora as massas moleculares médias podem ser obtidas. Os valores são aparentes e por tanto uma extrapolação para concentrações zero é necessária para produzir  $\bar{M}_w$  e  $\bar{M}_z$ , entretanto

as medidas de sedimentação, são tediosas e consomem muito tempo (GILLIS et al., 2013; LUCAS et al., 2001).

#### 3.4.5 Cromatografia

A cromatografia é um método físico-químico de separação dos componentes de uma mistura que se fundamenta na migração diferencial dos componentes devido a diferentes interações entre duas fases imiscíveis. Essa técnica se destaca devido à sua facilidade em efetuar a separação, identificação e quantificação das espécies químicas, por si mesma ou em conjunto com outras técnicas instrumentais de análise. As substâncias a serem separadas são carregadas por uma fase que se move (fase móvel) ao longo de uma outra fase estacionária (absorvente) e essas substâncias irão fluir com diferentes velocidades, dependendo da sua afinidade com a fase estacionária e móvel (PICÓ, 2015; HONG et al., 2012).

#### 3.4.6 Viscosidade

A mecânica dos fluídos define a viscosidade como sendo a propriedade física que caracteriza a resistência dos fluídos ao escoamento, a uma dada temperatura e pressão. O estudo da viscosidade é uma reologia que estuda os materiais, no estado sólido ou em soluções, permitindo obter informações importantes e relacionadas as propriedades de escoamento e deformação dos materiais. Quando uma molécula pequena é dissolvida em solvente, a viscosidade varia pouco, enquanto que moléculas com maiores conformações acarreta no aumento significativo da viscosidade (YASAR et al., 2016; ÇENGEL e CIMBALA, 2012).

A viscosidade de um líquido mede a resistência interna oferecida ao movimento relativo das diferentes partes desse líquido. Compreender e controlar essas propriedades é necessário quando deseja obter formulações e preparação de emulsões, cremes, géis, soluções etc. Os valores de viscosidade variam amplamente com a temperatura, e diminui à medida que a temperatura aumenta. Quando o soluto é polimérico, tais medidas permitem obter informações a respeito das dimensões da cadeia, do formato e tamanho da partícula de polímero e de sua massa molecular. A medida de viscosidade de líquidos em geral é bastante simples, e os métodos mais

comuns são escoamento de esfera, rotacional, copo e capilar (NETZ e ORTEGA, 2008).

Para soluções poliméricas diluídas tem-se as relações entre polímero solvente que não podem ser deixadas de lado, estando assim adaptadas as equações para este fator. Viscosímetros capilares permitem uma determinação simples do coeficiente de viscosidade, desde que seja conhecida sua constante, no entanto, quando se desconhece a constante, as medidas de viscosidade são feitas por comparação entre o tempo de vazão do líquido cuja viscosidade se deseja determinar e de um líquido de viscosidade conhecida, geralmente água. Na mesma temperatura e no mesmo aparelho (REOLON, 2011).

No entanto, a escolha do viscosímetro capilar irá depender das amostras a serem utilizadas. A Tabela 5 demonstra os tipos de viscosímetros e suas preferências de uso disponibilizados pela fabricante (LAUDA, 2018).

**Tabela 5-** Tabela com os tipos de viscosímetros e suas principais aplicações.

	<b>Ubbelohde</b>	<b>Micro-Ubbelohde</b>	<b>Micro-Ostwald</b>	<b>Cannon-Fenske Routine</b>
<b>Medição manual</b>	++	++	+	+
<b>Medição automática</b>	++	++	+	+
<b>Líquidos que formam espuma</b>	x	x	+	+
<b>Amostras voláteis</b>	x	x	+	+
<b>Pequenas amostras/detergentes</b>	-	++	+	-
<b>Alta/baixa temperatura</b>	+	+	x	x
<b>Óleos escuros e usados</b>	x	-	-	x
++ preferência de uso    +adequado    x menos adequado    - não adequado				

**Fonte:** Modificada pelo autor (LAUDA, 2018).

### 3.5 Difração por raios X

Raios X constituem uma radiação eletromagnética de curto comprimento de onda produzidas pela aceleração ou desaceleração de elétrons de alta energia ou pela transição eletrônica envolvendo elétrons nos orbitais internos dos átomos. A difração acontece quando um feixe paralelo de radiação passa por uma fenda ou orifício e corresponde à mudança de direção de uma onda por centros de espalhamento cujos espaçamentos são aproximadamente do mesmo tamanho do comprimento de onda da radiação eletromagnética (SKOOG, 2002).

A difração corresponde à mudança de direção de uma onda por centros de espalhamento cujos espaçamentos são aproximadamente do mesmo tamanho do comprimento de onda da onda. Considerando que os cristais apresentam um reticulado ordenado com os espaçamentos conhecidos entre os planos de átomos (h.k.l) é possível a ocorrência de difração nestes planos cristalinos desde que o comprimento de onda da radiação seja da ordem de 0,1 nm. Os comprimentos de onda dos raios X são aproximadamente iguais às distâncias entre os planos dos sólidos cristalinos, quando um feixe se choca com um sólido cristalino, produzem picos reforçados de radiação de diversas intensidades (MANSUR, 2006).

### 3.6 Considerações sobre o estado da arte

Conforme abordado na revisão bibliográfica, é possível apurar que os polímeros possuem uma vasta aplicabilidade dentre as mais diversas áreas das ciências. Pela diversidade de aplicação, é pertinente o conhecimento de sua massa molecular, para isso, metodologias alternativas são importantes na redução de custos, e que mantenham a confiabilidade nos resultados. A cromatografia de permeação em gel (GPC) é uma técnica de ponta muito utilizada, porém o custo de operação e de instrumentação são inviáveis para muitas pesquisas. Técnicas como a viscosimetria é uma alternativa viável que permite analisar massa molecular, o que torna possível a realização de muitos trabalhos.

O polietilenoglicol muito utilizado no ramo farmacêutico e de alimentos dentre outros, no entanto, para sua aplicação é necessário o conhecimento de sua massa molecular. Conforme apurado na literatura, existem vários trabalhos envolvendo

análise de massa molecular, no caso do uso de viscosimetria, essa é encontrada apenas para alguns polímeros. Dentro deste contexto, pode-se afirmar que o estudo abrangendo viscosimetria para a estimação de parâmetros para a determinação de massa molecular de polietilenoglicol trata-se de um relevante assunto, pois na literatura não foi encontrado dados referentes a esse polímero, o que se torna um incentivo para a realização do presente trabalho.

## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste item serão apresentados os métodos adotados no presente trabalho para a estimação de parâmetros da equação de Mark-Houwink de polietilenoglicol empregando massa molecular utilizando viscosimetria.

### 4.1 Materiais

#### 4.1.1 Polietilenoglicol

Os polietilenoglicóis utilizados para a estimação dos parâmetros da equação de Mark-Houwink foram PEG 1500 (fornecido pela Merk Millipore), PEG 4000 (fornecido pela Viafarma), PEG 6000 (fornecido pela Synth), PEG 8000 (fornecido pela Sigma-Aldrich) e PEG 10000 (fornecido pela Fluka).

#### 4.1.2 Solventes

Os reagentes utilizados para a solubilização dos polietilenoglicóis usados separadamente foram Etanol (com 99,9% de pureza, fornecido pela Merk Millipore), Acetona (com 99,5% de pureza, fornecido pela Synth) e água destilada (fornecida pela central de materiais da URI – Erechim).

### 4.2 Métodos

#### 4.2.1 Determinação da umidade por gravimetria em balança com infravermelho

O equipamento para determinação de umidade por utilização de radiação infravermelho é composto por uma balança que possui acoplada uma fonte da radiação. Para a realização da análise, as amostras de PEG (1500, 4000, 6000, 8000 e 10000 Da) foram aplicadas a um suporte previamente tarado (na maioria dos casos este suporte é um pequeno prato de alumínio) por 60 °C/5 minutos em um infravermelho Marconi (ID 50). O conjunto suporte mais a amostra foi colocado na balança, e a massa inicial foi registrada. Em seguida fez-se incidir a radiação sobre a

amostra, e a massa final (peso constante) após o processo foi novamente registrada e os resultados representados em porcentagem (%).

#### 4.2.2 Difração de raios X (DRX)

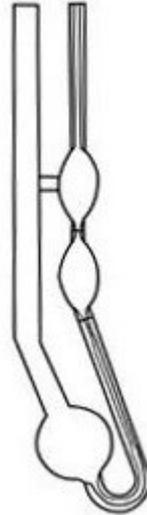
Os experimentos de difração de raios X foram realizados em um Difratorômetro (Rigaku Miniflex IIDesktop X-Ray Diffractometer), utilizando radiação Cu k-alfa ( $\lambda=1,5406 \text{ \AA}$ ). Os dados foram coletados em uma faixa de  $2\theta$  entre  $0-70^\circ$  utilizando um passo de  $5^\circ/\text{min}$ . Para esse procedimento foram utilizadas amostras de PEG (1500, 4000, 6000, 8000 e 10000 Da) em pó puro.

#### 4.2.3 Densidade

Para a determinação da densidade, preparou-se uma solução concentrada diluindo 50 g do polímero em 0,5 L de cada polímero com as diferentes massas moleculares (PEG 1500, 4000, 600, 8000 e 10000 Da), a partir dessa preparou-se as demais concentrações diluindo da concentração maior com a adição do solvente em estudo. As concentrações preparadas foram de (100, 80, 60, 40, 20 e  $10 \text{ g.L}^{-1}$ ), as mesmas foram injetadas com auxílio de seringa em um medidor de densidade (Anton Paar DMA 4500; Paar Scientific Ltd., London, UK) nas temperaturas de (293 K, 298 K, 303 K, 313 K e 323 K).

#### 4.2.4 Viscosidade

A determinação das propriedades viscosimétricas em função da massa molecular para polietilenoglicol foram realizadas através de viscosímetro Cannon-Fenske Routine com capilar de diâmetro 0,63 mm (Figura 5).

**Figura 5-** Viscosímetro de Cannon - Fenske Routine

Inicialmente preparou-se uma solução com concentração inicial de  $100 \text{ g.L}^{-1}$  das diferentes massas moleculares, onde diluiu-se 50 g do polímero em 0,5 L de solvente, e a partir dessa fracionou-se para obter as demais concentrações (80, 60, 40, 20,  $10 \text{ g.L}^{-1}$ ) além de uma solução contendo apenas o solvente, e analisadas em diferentes temperaturas, conforme representado na Tabela 6.

**Tabela 6-** Variáveis estudadas no processo.

Massa Molecular (Da)	1500; 4000; 6000; 8000; 10000
Temperatura (K)	293; 298; 303; 313; 323
Concentração ( $\text{g.L}^{-1}$ )	Zero; 10; 20; 40; 60; 80; 100

De cada concentração, foram transferidos para uma proveta 15 mL de amostra e posteriormente adicionada no bulbo de armazenamento do viscosímetro capilar Cannon-Fenske Routine Routine. O viscosímetro, foi posto em um banho transparente com circulação de água e com temperatura controlada por termopares e termômetro permanecendo por tempo superior a 1 (um) minuto para que a solução em análise entrasse em equilíbrio com a temperatura do banho. Ao obter o equilíbrio de temperatura a amostra é succionada até atingir o menisco superior do bulbo de análise. Então cronometra-se o tempo de escoamento entre o menisco superior e o menisco inferior do viscosímetro, essa verificação é feita quatro vezes para cada diluição afim de diminuir o erro experimental.

Para um determinado viscosímetro, pode-se dizer que os demais fatores são constantes e a viscosidade será função apenas da densidade da solução e do tempo de escoamento da mesma no capilar. A partir dos tempos de escoamento e densidade é calculada a viscosidade relativa ( $\eta_r$ ), representada pela Equação 1 (MANO e MENDES, 2004; CARNAVAROLO Jr, 2006; PAOLI, 2008; MANRICH, 2005).

$$\eta_r = \frac{t \cdot \rho}{t_0 \cdot \rho_0} \quad (1)$$

Onde:

$\eta_r$ : corresponde a viscosidade relativa (adimensional);

$t$ : corresponde ao tempo de escoamento de cada solução concentrada (s);

$\rho$ : corresponde a densidade de cada solução concentrada ( $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ );

$t_0$ : corresponde ao tempo de escoamento do solvente (s);

$\rho_0$ : corresponde a densidade do solvente ( $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ).

Tendo a viscosidade relativa, pode-se obter a viscosidade específica ( $\eta_{sp}$ ) aplicando a Equação 2.

$$\eta_{sp} = \eta_r - 1 \quad (2)$$

Onde:

$\eta_{sp}$ : corresponde a viscosidade específica (adimensional);

$\eta_r$ : corresponde a viscosidade relativa (adimensional).

Quando se divide a Equação 2 pela concentração (c) da solução, obtém-se a viscosidade específica reduzida ( $\eta_{sp,red}$ ) expressa pela Equação 3.

$$\eta_{sp.red} = \frac{\eta_{sp}}{c} \quad (3)$$

Onde:

$\eta_{sp.red}$ : corresponde a viscosidade específica reduzida ( $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ );

$\eta_{sp}$ : corresponde a viscosidade específica (adimensional);

$c$ : corresponde a concentração da solução ( $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ).

Dividindo o logaritmo natural da viscosidade relativa ( $\eta_r$ ) pela concentração ( $c$ ) da solução, obtém-se a viscosidade inerente ( $\eta_{in}$ ) expressa pela Equação 4.

$$\eta_{in} = \frac{\ln(\eta_r)}{c} \quad (4)$$

Onde:

$\eta_{in}$ : corresponde a viscosidade inerente ( $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ );

$\ln \eta_r$ : corresponde ao logaritmo natural da viscosidade reduzida (adimensional);

$c$ : corresponde a concentração da solução ( $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ).

A viscosidade intrínseca é obtida pela extrapolação gráfica da Equação 3 e/ou 4, que exprime o efeito de uma partícula isolada sobre a viscosidade do solvente.

#### 4.2.5 Equação de Mark-Houwink

Após obter as viscosidades intrínsecas para cada massa molecular do polietilenoglicol (PEG), através do coeficiente linear da equação da reta, foi possível estimar os coeficientes “k” e “ $\alpha$ ” da equação de Mark-Houwink (Equação 5 e/ou 6), utilizando-se do *Software Estatística 5.0* através da opção Nonlinear Estimation, onde que esses coeficientes são constantes para um determinado sistema envolvendo polímero/solvente/temperatura.

$$[\eta_{\text{sp.red}}] = "k". (M_v)^{\alpha} \quad (5)$$

$$[\eta_{\text{in}}] = "k". (M_v)^{\alpha} \quad (6)$$

Onde:

**$\ln_{\text{sp.red}}$** : corresponde a viscosidade específica reduzida ( $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ );

**$\eta_{\text{in}}$** : corresponde a viscosidade inerente ( $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ );

**"k"**: está relacionado ao solvente/polímero;

**" $\alpha$ "**: está relacionado com a geometria do polímero;

**$M_v$** : corresponde a massa molecular viscosimétrica média.

#### 4.2.6 Energia de Ativação ( $E_a$ )

A energia de ativação ( $E_a$ ) é a energia mínima que os reagentes precisam para que inicie a reação química. Quanto maior a energia de ativação mais lenta é a reação porque aumenta a dificuldade para que o processo ocorra, e quanto menor a energia de ativação menor a barreira de energia, mais colisões efetivas e, portanto, uma reação mais rápida. Utilizando-se do *Software Statistica 5.0* da opção Nonlinear Estimation, para obter os valores de energia de ativação para os PEG's estimou-se a energia de ativação pela Equação (7)

$$[\eta_{\text{sp.red}}] = x. \exp\left(\frac{-E_a}{R.T}\right) \quad (7)$$

Onde:

**$\ln_{\text{sp.red}}$** : corresponde a viscosidade específica reduzida ( $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ );

**$E_a$** : energia de ativação ( $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ );

**R:** constante dos gases (0,008314 kJ.mol<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>);

**T:** temperatura em (K);

**x:** fator pré-exponencial independente ou aproximadamente independente da temperatura.

#### 4.2.6 Raiz quadrada do erro médio quadrático (RMSE)

A partir de cada concentração nas diferentes temperaturas para a análise de energia de ativação (*E<sub>a</sub>*) para o polietilenoglicol, foi analisado os dados experimentais versus os dados calculado por meio do indicador estatístico raiz quadrada do erro médio quadrático (RMSE), obtido pela equação (8).

$$RMSE = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (Visc.exp - Visc.calc)^2}{N}} \quad (8)$$

Onde:

**N:** corresponde ao número de variáveis temperatura;

**Visc. exp:** representa os dados experimentais de viscosidade;

**Visc. calc:** representa os dados calculados de viscosidade.

A raiz quadrada do erro médio quadrático (RMSE) quantifica a dispersão dos valores medidos e estimados. Quando o valor de RMSE é igual a zero, indica que houve ajuste perfeito entre os dados estimados e observados.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

O presente item será apresentado e discutido os resultados obtidos no decorrer deste trabalho referente a caracterização do polímero Polietilenoglicol assim como a determinação dos parâmetros da equação de Mark-Houwink para análise de massa molecular.

### 5.1 Avaliação da umidade por gravimetria em balança com infravermelho

A análise da umidade por gravimetria em balança com infravermelho foi executada para avaliar a quantidade de umidade retida no PEG nas diferentes faixas de massa molecular, esse por tratar-se de um método simples e rápido em relação ao método clássico em estufa. Os resultados estão representados na Tabela 8, onde demonstra a perda de massa em gramas e a porcentagem de umidade retirada dos polímeros.

**Tabela 7-** Análise gravimétrica em balança com infravermelho para PEG em diferentes massas molares.

<b>Polímero (Da)</b>	<b>Massa inicial (g)</b>	<b>Massa final (g)</b>	<b>% de umidade</b>
<b>PEG 1500</b>	3,35	3,34	0,2
<b>PEG 4000</b>	3,36	3,30	0,6
<b>PEG 6000</b>	3,20	3,19	0,2
<b>PEG 8000</b>	3,19	3,16	0,6
<b>PEG 10000</b>	3,21	3,19	0,6

**Fonte:** Do autor.

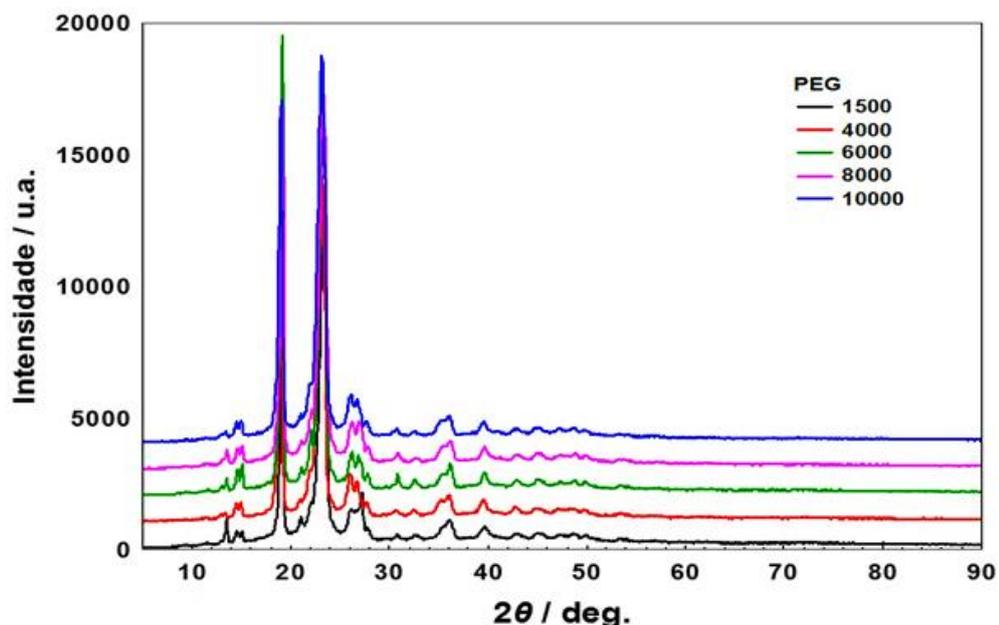
Pequenas porcentagens de umidade foram observadas na análise termogravimétrica em balança de infravermelho. De modo que essa pequena porcentagem já é de importante influência nas análises de massa molecular viscosimétrica, pois podem alterar o tempo de fluência do líquido no capilar, assim como na difração por raios X. A umidade influencia na morfologia e nas microestruturas de polímeros afetando a topográfica superficial, permitindo assim a interação polímero/solventes conforme estudado em polimetil-metacrilato (PMMA) por (HUANG et al., 2017). Devido as amostras não apresentarem uma granulometria padronizada, a porcentagem resultante de umidade de cada amostra de polímero não

apresentou uma uniformidade. Tal variação está relacionada que, quanto maior forem os grânulos dos polímeros maior será a retenção de água.

## 5.2 Estudo da difração de raios X (DRX)

A técnica de difração de raios X (DRX) possibilita a caracterização da estrutura cristalina de um material que ocorre devido a cada sólido cristalino ter seu padrão único de difração de raios X, o qual pode ser usado como uma “impressão digital” para sua identificação. A Figura 5 apresenta os difratogramas de raios X dos polímeros PEG 1500, PEG 4000, PEG 6000, PEG 8000 e PEG 10000.

**Figura 6-** Difratogramas de raios X sobrepostos das amostras de PEG (1500, 4000, 6000, 8000 e 10000).



**Fonte:** Do autor.

É possível observar na Figura 5, que os espectros de raios X para as diferentes massas moleculares do PEG são muito semelhantes. Foram obtidos para ambas as amostras de PEG picos preponderantes com ângulo de  $2\theta$  graus (deg) em aproximadamente 19° e 23°, com intensidades de unidade arbitrária (u.a) de aproximadamente 19000, característico de material amorfo, os quais são concordantes com os valores reportados para PEG 8000 (BARRON et al., 2003). No

estudo realizado por Patil e Gaikwad (2011), o PEG 6000 puro apresentou dois picos com maiores intensidades em  $2\theta$  de  $19,3^\circ$  e  $23,4^\circ$ , juntamente com outros picos em  $2\theta$  de  $13,7^\circ$  e  $27,4^\circ$  no estudo da caracterização da dispersão sólida de glicazida-poli(etilenoglicol), resultado similar obtido em nosso estudo, representando um dado qualitativo, servindo somente para comparação.

Carvalho (2014), observou difratogramas das membranas nanocompósitas de QUI/PVA/PEG/PCL com adição de 0 %, 5 % e 10 % de vidro bioativo nanoparticulado (VBNP), ambas apresentaram padrões de difração com pico de intensidade entre  $19^\circ$  e  $23^\circ$  mostrando-se semelhantes aos que obtivemos para as diferentes massas molares do PEG. Santos (2002), observou as intensidades dos difratogramas de amostras de Titanato de chumbo ( $\text{PbTiO}_3$ ) moídos em diferentes tempos, em que aumentando o tempo de moagem os difratogramas apresentaram uma discreta variação nos picos, destacando um alargamento dos mesmos, evidenciando a ocorrência de amorfização do material. Difratogramas realizados em amostras de polietileno de baixa densidade (PEBD) e polietileno de alta densidade (PEAD), apresentaram picos entre  $15^\circ$  e  $25^\circ$ , correspondendo aos planos cristalinos, onde que nas amostras de PEAD os picos são mais estreitos que os do PEBD, evidenciando a maior organização espacial do PEAD (FREITAS, 2014).

## 5.2 Estudo das Densidade dos Polietilenoglicóis

A cristalinidade confere aos polímeros maior densidade, maior resistência e menor dureza, devido ao empacotamento das macromoléculas. A Tabela 9 mostra as médias e desvios padrões da densidade em todas as condições estudadas. As densidades do PEG 1500, 4000, 6000, 8000 e 10000 (Da) diminuiram com o aumento da temperatura e aumentaram com a elevação da concentração. Comportamento similar foi observado por Costa et al. (2014), estudando o efeito da temperatura em soluções aquosas de polietilenoglicol de massa molecular 1500.

A diminuição da densidade com a temperatura pode ser atribuída, a maior mobilidade das moléculas do líquido, que causa a expansão do volume e a diminuição de interações moleculares a temperaturas mais elevadas (SIONGCO; LERON; LI, 2013). Também pode ser observado que os valores de densidade nas diferentes

massas moleculares de PEG 1500, 4000, 6000, 8000 e 10000 (Da), foram bem próximos nas diferentes temperaturas estudadas 293 K, 298 K, 303 K, 313 K e 323 K. Densidades em soluções aquosas de polietilenoglicol com massa molecular entre 300 a 35000 a uma temperatura de 298,15 K apresentaram valores idênticos, sendo que as densidades são praticamente independentes da massa molecular do polietilenoglicol (KIRINČIČ E KLOFUTAR, 1998).

**Tabela 8-** Tabela com média da densidade e desvio padrão do polímero PEG (1500, 4000, 6000, 8000 e 10000 Da), nas temperaturas de 293, 298, 303, 313 e 323 K.

T (°K)	[C] g.L <sup>-1</sup>	PEG 1500	PEG 4000	PEG 6000	PEG 8000	PEG 10000
293	10	1,0001±0,00010	1,0001±0,00009	1,0001±0,00002	1,0001±0,00016	1,0002±0,00010
	20	1,0017±0,00002	1,0017±0,00008	1,0018±0,00005	1,0017±0,00001	1,0016±0,00010
	40	1,0050±0,00010	1,0049±0,00014	1,0051±0,00012	1,0049±0,00007	1,0050±0,00004
	60	1,0081±0,00005	1,0082±0,00006	1,0084±0,00009	1,0083±0,00031	1,0081±0,00028
	80	1,0113±0,00010	1,0114±0,00032	1,0117±0,00005	1,0113±0,00029	1,0116±0,00004
	100	1,0148±0,00020	1,0149±0,00031	1,0151±0,00023	1,0150±0,00012	1,0150±0,00015
298	10	0,9989±0,00002	0,9989±0,00005	0,9989±0,00001	0,9992±0,00063	0,9990±0,00012
	20	1,0008±0,00057	1,0004±0,00001	1,0004±0,00035	1,0005±0,00002	1,0005±0,00001
	40	1,0036±0,00018	1,0036±0,00009	1,0038±0,00015	1,0036±0,00010	1,0037±0,00003
	60	1,0068±0,00014	1,0068±0,00006	1,0071±0,00010	1,0070±0,00023	1,0070±0,00008
	80	1,0099±0,00012	1,0100±0,00028	1,0134±0,00520	1,0102±0,00013	1,0102±0,00005
	100	1,0134±0,00017	1,0132±0,00001	1,0137±0,00012	1,0134±0,00022	1,0137±0,00014
303	10	0,9974±0,00000	0,9975±0,00008	0,9974±0,00003	0,9975±0,00007	0,9976±0,00010
	20	0,9989±0,00006	0,9990±0,00015	0,9990±0,00001	0,9991±0,00006	0,9991±0,00010
	40	1,0020±0,00008	1,0020±0,00010	1,0022±0,00001	1,0021±0,00010	1,0024±0,00001
	60	1,0052±0,00007	1,0050±0,00009	1,0054±0,00005	1,0054±0,00029	1,0054±0,00010
	80	1,0083±0,00007	1,0083±0,00016	1,0086±0,00015	1,0087±0,00001	1,0086±0,00010
	100	1,0112±0,00021	1,0115±0,00005	1,0115±0,00006	1,0115±0,00009	1,0114±0,00060
313	10	0,9939±0,00004	0,9939±0,00002	0,9939±0,00003	0,9939±0,00004	0,9940±0,00001
	20	0,9955±0,00002	0,9955±0,00005	0,9955±0,00002	0,9955±0,00004	0,9955±0,00008
	40	0,9984±0,00004	0,9985±0,00003	0,9986±0,00009	0,9985±0,00001	0,9987±0,00015
	60	1,0015±0,00006	1,0016±0,00002	1,0017±0,00007	1,0015±0,00017	1,0017±0,00009
	80	1,0045±0,00007	1,0045±0,00009	1,0048±0,00006	1,0046±0,00002	1,0048±0,00011
	100	1,0076±0,00005	1,0075±0,00003	1,0079±0,00006	1,0079±0,00014	1,0079±0,00003
323	10	0,9896±0,00002	0,9895±0,00004	0,9890±0,00021	0,9892±0,00030	0,9891±0,00020
	20	0,9912±0,00007	0,9939±0,00516	0,9906±0,00017	0,9911±0,00010	0,9908±0,00020
	40	0,9940±0,00002	0,9940±0,00009	0,9938±0,00004	0,9941±0,00010	0,9941±0,00030
	60	0,9969±0,00002	0,9970±0,00003	0,9970±0,00001	0,9971±0,00020	0,9972±0,00010
	80	0,9998±0,00001	0,9999±0,00005	1,0000±0,00011	1,0001±0,00020	1,0002±0,00010
	100	1,0029±0,00003	1,0030±0,00004	1,0029±0,00006	1,0028±0,00050	1,0031±0,00010

**Fonte:** Do autor.

### 5.3 Determinação da viscosidade Intrínseca

Utilizando-se dos dados experimentais (densidade e tempo de escoamento), obteve-se valores para viscosidade relativa, através da aplicação da Equação 1, em seguida determinou-se a viscosidade específica, utilizando-se da Equação 2, e então a viscosidade específica reduzida com a Equação 3, chegando-se aos resultados dispostos nas Tabelas (9, 10, 11, 12 e 13) em diferentes concentrações e temperaturas para o polietilenoglicol com faixas moleculares entre 1500 e 10000 (Da).

**Tabela 9-** Viscosidade relativa, específica e específica reduzida, nas diferentes concentrações (10, 20, 40, 60, 80 e 100 g.L<sup>-1</sup>) para o Polietilenoglicol 1500 (Da) nas temperaturas de (293, 298, 303, 313 e 323 K).

Polietilenoglicol 1500 (Da)				
Temperatura (K)	[C] g.L <sup>-1</sup>	$\eta$ (relativa)	$\eta$ (específica)	$\eta$ (espec. reduzida) x10 <sup>-3</sup> (cm <sup>3</sup> .g)
293	10	1,0750	0,0750	7,5186
	20	1,1579	0,1579	7,9124
	40	1,3436	0,3436	8,6072
	60	1,5599	0,5600	9,3507
	80	1,8045	0,8046	10,0761
	100	2,0960	1,0961	10,9815
298	10	1,0823	0,0823	8,2467
	20	1,1537	0,1537	7,6998
	40	1,3309	0,3309	8,2888
	60	1,5352	0,5352	8,9362
	80	1,7716	0,7716	9,6627
	100	2,0467	1,0467	10,4873
303	10	1,0687	0,0687	6,8875
	20	1,1422	0,1422	7,1243
	40	1,3156	0,3156	7,9056
	60	1,5198	0,5198	8,6801
	80	1,7437	0,7437	9,3142
	100	2,0054	1,0054	10,0729
313	10	1,0542	0,0542	5,4330
	20	1,1295	0,1295	6,4853
	40	1,2831	0,2831	7,0921
	60	1,4791	0,4791	8,0003
	80	1,6873	0,6873	8,6075
	100	1,9206	0,9206	9,2234
323	10	1,0577	0,0577	5,7800
	20	1,1117	0,1117	5,5972
	40	1,2574	0,2574	6,4476
	60	1,4232	0,4232	7,0673
	80	1,6210	0,6210	7,7775
	100	1,8435	0,8435	8,4505

**Fonte:** Do autor.

**Tabela 10-** Viscosidade relativa, específica e específica reduzida, nas diferentes concentrações (10, 20, 40, 60, 80 e 100 g.L<sup>-1</sup>) para o Polietilenoglicol 4000 (Da) nas temperaturas de (293, 298, 303, 313 e 323 K).

Polietilenoglicol 4000 (Da)				
Temperatura (K)	[C] g.L <sup>-1</sup>	$\eta$ (relativa)	$\eta$ (específica)	$\eta$ (espec. reduzida) x10 <sup>-3</sup> (cm <sup>3</sup> .g)
293	10	1,1420	0,1420	14,2771
	20	1,2954	0,2954	14,8531
	40	1,6452	0,6452	16,2197
	60	2,1186	1,1186	18,7469
	80	2,6118	1,6118	20,2596
	100	3,2884	2,2884	23,0116
298	10	1,1334	0,1334	13,4049
	20	1,2903	0,2903	14,5874
	40	1,6348	0,6348	15,9522
	60	2,0653	1,0653	17,8458
	80	2,5735	1,5735	19,7690
	100	3,1990	2,1990	22,1026
303	10	1,1194	0,1194	12,0042
	20	1,2513	0,2513	12,6357
	40	1,5864	0,5864	14,7419
	60	1,9764	0,9764	16,3652
	80	2,4860	1,4860	18,6791
	100	3,0432	2,0432	20,5473
313	10	1,1118	0,1118	11,2335
	20	1,2451	0,2451	12,3154
	40	1,5513	0,5513	13,8521
	60	1,9278	0,9278	15,5401
	80	2,3721	1,3721	17,2368
	100	2,9425	1,9425	19,5221
323	10	1,1056	0,1056	10,6179
	20	1,2293	0,2293	11,5203
	40	1,5072	0,5072	12,7432
	60	1,8522	0,8522	14,2748
	80	2,2348	1,2348	15,5121
	100	2,7303	1,7303	17,3893

**Fonte:** Do autor.

**Tabela 11-** Viscosidade relativa, específica e específica reduzida, nas diferentes concentrações (10, 20, 40, 60, 80 e 100 g.L<sup>-1</sup>) para o Polietilenoglicol 6000 (Da) nas temperaturas de (293, 298, 303, 313 e 323 K).

Polietilenoglicol 6000 (Da)				
Temperatura (K)	[C] g.L <sup>-1</sup>	$\eta$ (relativa)	$\eta$ (específica)	$\eta$ (espec. reduzida) x10 <sup>-3</sup> (cm <sup>3</sup> .g)
293	10	1,1672	0,1672	16,7376
	20	1,3712	0,3712	18,5823
	40	1,8763	0,8763	21,9365
	60	2,5070	1,5070	25,1500
	80	3,2911	2,2911	28,6762
	100	4,1809	3,1809	31,8509
298	10	1,1670	0,1670	16,7087
	20	1,3695	0,3695	18,4890
	40	1,8502	0,8502	21,2722
	60	2,4361	1,4361	23,9543
	80	3,1946	2,1946	27,4550
	100	4,0645	3,0645	30,6694
303	10	1,1516	0,1516	15,1777
	20	1,3345	0,3345	16,7493
	40	1,7947	0,7947	19,8968
	60	2,3703	1,3703	22,8705
	80	3,0856	2,0856	26,1075
	100	3,9098	2,9098	29,1399
313	10	1,1456	0,1456	14,5641
	20	1,3269	0,3269	16,3530
	40	1,7369	0,7369	18,4337
	60	2,2506	1,2506	20,8549
	80	2,9146	1,9146	23,9469
	100	3,6939	2,6939	26,9545
323	10	1,1213	0,1213	12,1382
	20	1,2790	0,2790	13,9608
	40	1,6489	0,6489	16,2334
	60	2,1116	1,1116	18,5395
	80	2,7096	1,7096	21,3852
	100	3,4445	2,4445	24,4628

**Fonte:** Do autor.

**Tabela 12-** Viscosidade relativa, específica e específica reduzida, nas diferentes concentrações (10, 20, 40, 60, 80 e 100 g.L<sup>-1</sup>) para o Polietilenoglicol 8000 (Da) nas temperaturas de (293, 298, 303, 313 e 323 K).

Polietilenoglicol 8000 (Da)				
Temperatura (K)	[C] g.L <sup>-1</sup>	$\eta$ (relativa)	$\eta$ (específica)	$\eta$ (espec. reduzida) x10 <sup>-3</sup> (cm <sup>3</sup> .g)
293	10	1,1997	0,1997	20,0716
	20	1,4462	0,4462	22,4275
	40	2,0153	1,0153	25,5153
	60	2,7460	1,7460	29,2533
	80	3,6846	2,6846	33,7338
	100	4,8147	3,8147	38,3478
298	10	1,1981	0,1981	19,9187
	20	1,4215	0,4215	21,1935
	40	1,9694	0,9694	24,3726
	60	2,7066	1,7066	28,6059
	80	3,5279	2,5279	31,7790
	100	4,7273	3,7273	37,4863
303	10	1,1797	0,1797	18,0612
	20	1,3955	0,3955	19,8792
	40	1,9408	0,9408	23,6437
	60	2,6044	1,6044	26,8807
	80	3,4645	2,4645	30,9685
	100	4,5972	3,5972	36,1610
313	10	1,1603	0,1603	16,1061
	20	1,3673	0,3673	18,4535
	40	1,8430	0,8430	21,1778
	60	2,4651	1,4651	24,5388
	80	3,2512	2,2512	28,2783
	100	4,1238	3,1238	31,3921
323	10	1,1456	0,1456	14,6359
	20	1,3435	0,3435	17,2644
	40	1,7857	0,7857	19,7446
	60	2,3479	1,3479	22,5828
	80	3,0740	2,0740	26,0612
	100	4,0530	3,0530	30,6903

**Fonte:** Do autor.

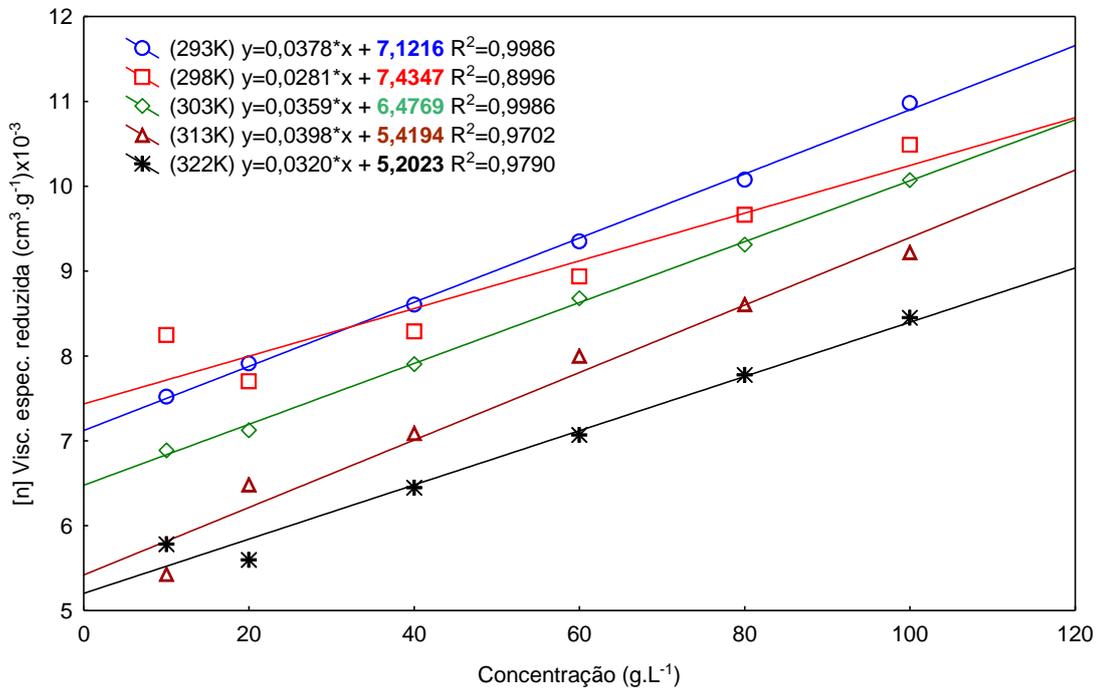
**Tabela 13-** Viscosidade relativa, específica e específica reduzida, nas diferentes concentrações (10, 20, 40, 60, 80 e 100 g.L<sup>-1</sup>) para o Polietilenoglicol 10000 (Da) nas temperaturas de (293, 298, 303, 313 e 323 K).

Polietilenoglicol 10000 (Da)				
Temperatura (K)	[C] g.L <sup>-1</sup>	$\eta$ (relativa)	$\eta$ (específica)	$\eta$ (espec. reduzida) x10 <sup>-3</sup> (cm <sup>3</sup> .g)
293	10	1,2547	0,2547	25,6027
	20	1,5221	0,5221	26,2436
	40	2,1891	1,1891	29,8848
	60	3,1155	2,1155	35,4427
	80	4,2995	3,2995	41,4609
	100	5,8482	4,8482	48,7376
298	10	1,2326	0,2326	23,3877
	20	1,4951	0,4951	24,8863
	40	2,1592	1,1592	29,1319
	60	3,0576	2,0576	34,4748
	80	4,1522	3,1522	39,6105
	100	5,6448	4,6448	46,6930
303	10	1,2105	0,2105	21,1509
	20	1,4690	0,4690	23,5645
	40	2,0617	1,0617	26,6746
	60	2,9569	1,9569	32,7749
	80	4,0123	3,0123	37,8387
	100	5,3295	4,3295	43,5074
313	10	1,2009	0,2009	20,1799
	20	1,4445	0,4445	22,3280
	40	2,0379	1,0379	26,0668
	60	2,7678	1,7678	29,5978
	80	3,7129	2,7129	34,0665
	100	4,8007	3,8007	38,1807
323	10	1,1582	0,1582	15,8888
	20	1,3792	0,3792	19,0436
	40	1,8969	0,8969	22,5204
	60	2,6082	1,6082	26,9223
	80	3,5192	2,5192	31,6284
	100	4,6048	3,6048	36,2073

**Fonte:** Do autor.

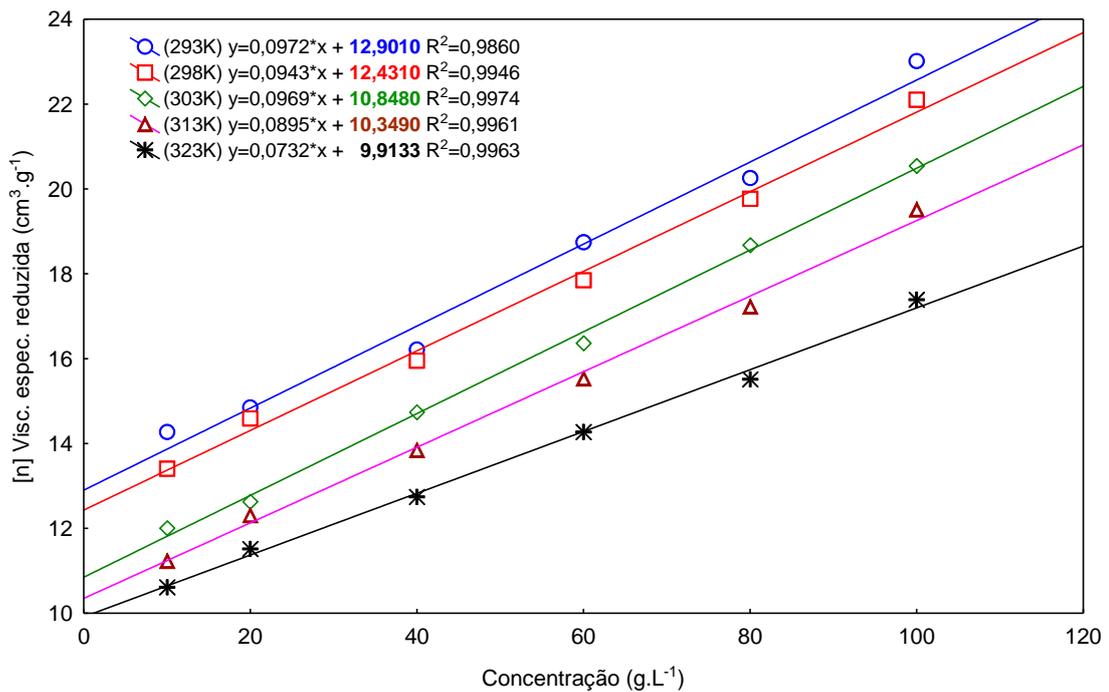
As viscosidades intrínsecas foram determinadas ajustando-se a equação da reta quando plotado a viscosidade específica reduzida em relação a concentração para cada massa molecular, representadas nas Figuras 7, 8, 9, 10 e 11. As viscosidades intrínsecas para cada PEG nas diferentes temperaturas estão representadas na Tabela (14).

**Figura 7-** Gráfico do PEG 1500 (Da) com a equação da reta ajustada, representando a viscosidade intrínseca pelo coeficiente linear.



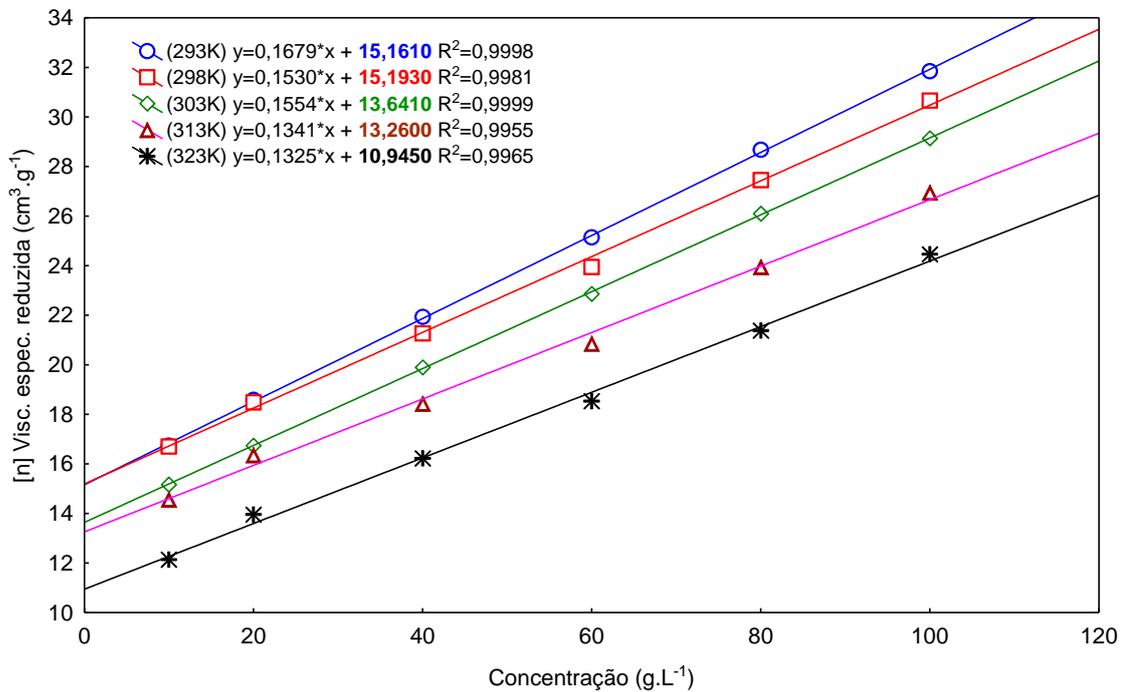
Fonte: Do autor

**Figura 8-** Gráfico do PEG 4000 (Da) com a equação da reta ajustada, representando a viscosidade intrínseca pelo coeficiente linear.



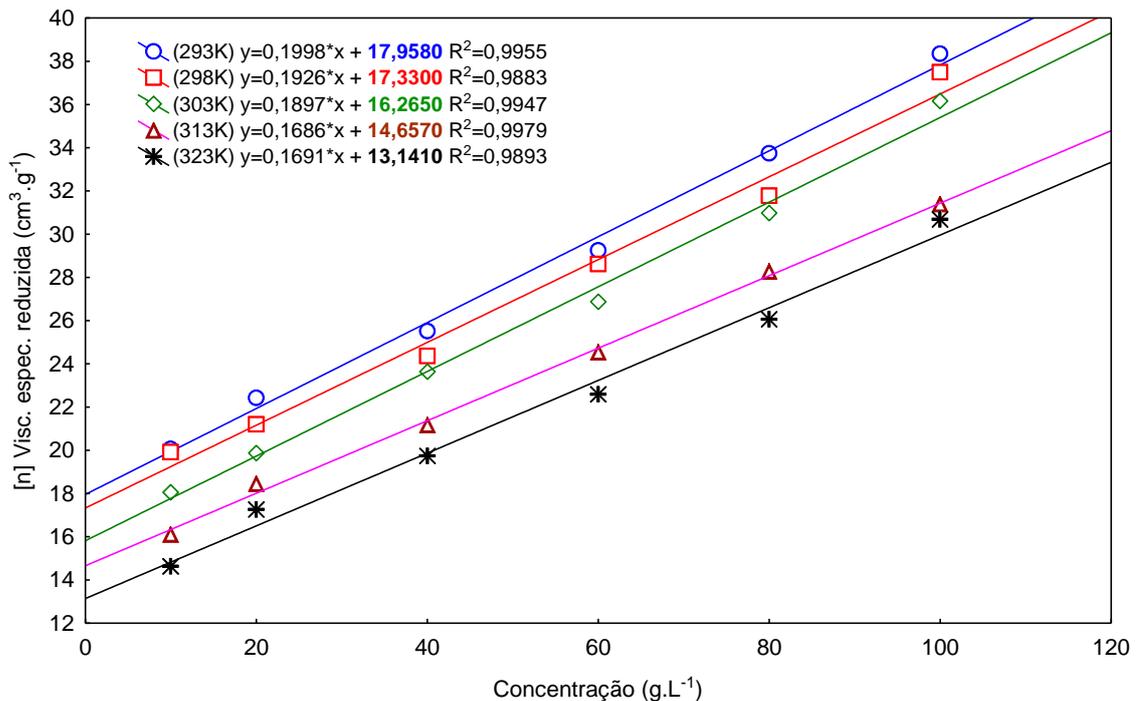
Fonte: Do autor

**Figura 9-** Gráfico do PEG 6000 (Da) com a equação da reta ajustada, representando a viscosidade intrínseca pelo coeficiente linear.



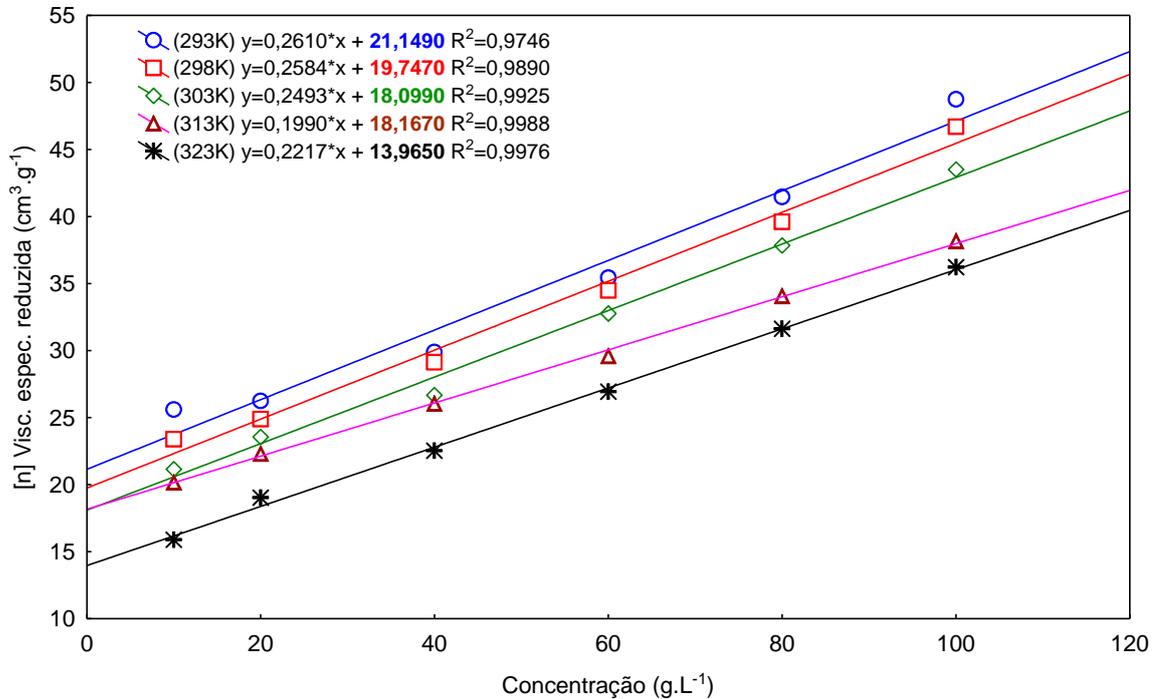
Fonte: Do autor

**Figura 10-** Gráfico do PEG 8000 (Da) com a equação da reta ajustada, representando a viscosidade intrínseca pelo coeficiente linear.



Fonte: Do autor

**Figura 11-** Gráfico do PEG 10000 (Da) com a equação da reta ajustada, representando a viscosidade intrínseca pelo coeficiente linear.



**Fonte:** Do autor.

**Tabela 14-** Viscosidades Intrínsecas para diferentes massas moleculares do polietilenoglicol (1500, 4000, 6000, 8000 e 10000 Da) em diferentes temperaturas (293, 298, 303, 313 e 323 K).

Temperatura (K)	Massa Molecular (Da)				
	PEG1500	PEG 4000	PEG 6000	PEG 8000	PEG 10000
293	7,1216	12,9010	15,1610	17,9580	21,1490
298	7,4347	12,4310	15,1930	17,3300	19,7470
303	6,4769	10,8480	13,6410	16,2650	18,0990
313	5,4194	10,3490	13,2600	14,6570	18,1670
323	5,2023	9,9133	10,9450	13,1410	13,9650

**Fonte:** Do autor.

De acordo com os resultados obtidos para as viscosidades intrínsecas de cada massa molecular do polietilenoglicol, é possível observar que quando há um aumento

da temperatura ocorre uma redução de sua viscosidade. A resistência de um fluido ao cisalhamento depende da coesão. Em um líquido, cujas moléculas estão muito mais próximas que num gás, existem forças de coesão muito maiores. A coesão parece ser a causa predominante da viscosidade num líquido; como ela diminui com a temperatura, a viscosidade segue o mesmo comportamento (CUNHA et al., 2010).

**Tabela 15-** Constantes  $k$  e  $\alpha$  estimados pelo *Software Estatística* nas temperaturas de (293, 298, 303, 313 e 323 K).

Temperatura (K)	$k$ (cm <sup>3</sup> .g <sup>-1</sup> ) x10 <sup>-3</sup>	$\alpha$	R <sup>2</sup>
293	0,047745	0,662086	0,98968
298	0,046828	0,659350	0,98179
303	0,056395	0,628964	0,99606
313	0,098171	0,563051	0,99270
323	0,298291	0,418492	0,99449

**Fonte:** Do autor.

É possível observar nos resultados da Tabela 10, que com o aumento da temperatura ocorre também um aumento dos valores de “ $k$ ” e em contrapartida uma diminuição dos valores de  $\alpha$ , o mesmo efeito foi observado por Moreira; Silva; Wang (2004). Os mesmos autores utilizaram de valores de “ $k$ ” e “ $\alpha$ ” obtidos por viscosimetria capilar em comparação a valores obtidos pela técnica instrumental de Cromatografia de Permeação em Gel (GPC), onde analisaram amostras de poli(p-acetóxiestireno) diluídas em tetrahidrofurano (THF) a 25 °C. Os valores obtidos foram similares para ambas as técnicas, onde que para as análises viscosimétrica o  $k=1,442 \times 10^{-2}$  g/mL e  $\alpha=0,695$ , respectivamente, comparados a valores tabelados de  $k=1,10 \times 10^{-2}$  g/mL e  $\alpha=0,725$  determinados por GPC. Valores similares apenas para “ $\alpha$ ”, quando comparado aos valores obtidos nesse trabalho enquanto que os valores obtidos para “ $k$ ” foram 100 vezes menores.

Mansuelli (2014) também encontrou valores bem similares a ambos os trabalhos quando estudou os parâmetros da equação de Mark-Houwink em soluções aquosas de biopolímeros e relata que há uma diminuição do parâmetro “ $\alpha$ ”. Essa diminuição ocorreu para os biopolímeros estudados (Xantana, Pectina e Gelatina) quando avaliados em relação a temperatura, e essa diminuição está relacionado com

a afinidade da macromolécula ao solvente, à medida que se torna mais hidrofílico. Enquanto que para os valores de “k” pouca diferença foi observada em relação a temperatura e concluiu que “k” é independente da temperatura. Tal efeito pode ser questionado pois a faixa de variação da temperatura foi muito pequena variando em 17 °C entre o primeiro e último ponto. E conforme pode ser observado na Tabela 10, nas faixas de temperaturas mais próximas houve pouca variação nos valores de “k”, e havendo um salto na temperatura de aproximadamente 30 °C entre o primeiro e último ponto, observamos valores significativos de “k”, variando de 0,047745 à 20 °C para 0,298291 à 50 °C e sim tornado os valores de “k” dependentes a temperatura.

O valor de “k” é afetado pela distribuição da massa molecular, já “ $\alpha$ ” está relacionado à conformação do polímero em solução. Para polímeros flexíveis em um bom solvente os valores de “ $\alpha$ ” são encontrados entre 0,5 e 0,8. Para polímeros com muitas ramificações, os valores são inferiores a 0,5 já em polímeros rígidos os valores de “ $\alpha$ ” podem ser superiores a 1 (WANG, HUANG e HUANG, 2016). A massa molecular não muda com a temperatura, o que muda, são as propriedades hidrodinâmicas do sistema, exceto quando ocorre rupturas de ligação ou agregação de macromoléculas (MANSUELLI, 2014).

#### **5.4 Estudo da Energia de Ativação ( $E_a$ )**

Através da energia de ativação ( $E_a$ ) calculada pela equação do tipo Arrhenius podemos observar a relação entre o soluto e o solvente. A Tabela 16 demonstra a  $E_a$  para o polietilenoglicol com diferentes massas moleculares em diferentes concentrações, onde que em uma mesma concentração é observado o aumento da  $E_a$  com o aumento da massa molecular, pois quanto maior a energia de ativação mais lenta é a reação e quanto menor a energia de ativação, mais colisões efetivas e, portanto uma reação mais rápida, onde o erro padrão (SE) para cada massa molecular está representado na Tabela 17. A discrepância de  $E_a$ , para algumas concentrações que não obedece uma linearidade é devido a temperaturas externas e também do banho maria podem ter influenciado diretamente nos resultados de viscosidade dos líquidos, pois a viscosidade é altamente dependentes da temperatura e suas relações são bastante complexas.

**Tabela 16-** Energias de Ativação ( $E_a$ ) para polietilenoglicol com várias massas moleculares (1500; 4000; 6000; 8000 e 10000 Da) em diferentes concentrações.

	PEG 1500	PEG 4000	PEG 6000	PEG 8000	PEG 10000
[C]	$E_a$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )				
10	10,0246	8,0691	7,9870	8,8194	11,2906
20	8,9477	7,0273	7,1343	6,9229	7,7409
40	7,6818	6,4987	7,7419	6,8708	6,9671
60	6,9878	7,1162	7,8043	7,0210	7,3504
80	6,6183	6,9990	7,5431	6,6380	7,2653
100	6,8301	7,1027	6,8586	6,5935	8,3827

**Fonte:** Do autor

**Tabela 17-** Erro padrão (SE) da energia de ativação ( $E_a$ ) para polietilenoglicol com várias massas moleculares (1500; 4000; 6000; 8000 e 10000 Da) em diferentes concentrações.

	PEG 1500	PEG 4000	PEG 6000	PEG 8000	PEG 10000
[C]	SE	SE	SE	SE	SE
10	±3,5881	±1,1545	±1,3993	±0,8817	±1,5197
20	±0,7366	±1,4560	±1,2640	±0,4566	±0,8705
40	±0,3261	±0,5588	±0,5632	±0,3357	±1,0491
60	±0,6015	±0,6896	±0,3470	±0,4031	±0,4144
80	±0,3279	±0,4550	±0,3271	±0,2819	±0,2008
100	±0,1242	±0,5788	±0,2417	±0,9166	±0,6482

**Fonte:** Do autor

A relação entre os dados experimentais e calculados com o indicador estatístico RMSE são apresentados na Tabela 18. Embora em concentrações diferentes obtivesse a menor dispersão para o PEG 1500 (RMSE= 0,0278) e a maior para o PEG 10000 (RMSE= 0,7108), indicando que o melhor ajuste foi para o PEG 1500 pois está mais próximo de zero.

**Tabela 18-** Raiz quadrada do erro médio quadrático (RMSE) da energia de ativação ( $E_a$ ) para polietilenoglicol com várias massas moleculares (1500; 4000; 6000; 8000 e 10000 Da) em diferentes concentrações.

	PEG 1500	PEG 4000	PEG 6000	PEG 8000	PEG 10000
[C]	RMSE	RMSE	RMSE	RMSE	RMSE
10	0,5403	0,3204	0,4758	0,3771	0,7108
20	0,1149	0,4360	0,4829	0,2060	0,4569
40	0,0565	0,1873	0,2490	0,1748	0,6404
60	0,1149	0,2592	0,1746	0,2416	0,2992
80	0,0679	0,1891	0,1890	0,1937	0,1682
100	0,0278	0,2696	0,1573	0,7272	0,6224

**Fonte:** Do autor

A interação polímero e solvente é um fenômeno relativo, pois se refere a interações intermoleculares. Para o polietilenoglicol em diferentes massas moleculares não se conseguiu um padrão de energia de ativação, pois fatores externos com temperatura ambiente e pressão atmosférica possam ter influenciado. Para o PEG 10000 foi obtido a maior  $E_a = 11,2906 \text{ kJ.mol}^{-1}$ , e a menor  $E_a = 6,49873 \text{ kJ.mol}^{-1}$  para o PEG 4000, confirmando a hipótese de interferências externas, embora que para ambas as massas molares, apresentaram respectivamente valores semelhantes de energia de ativação.

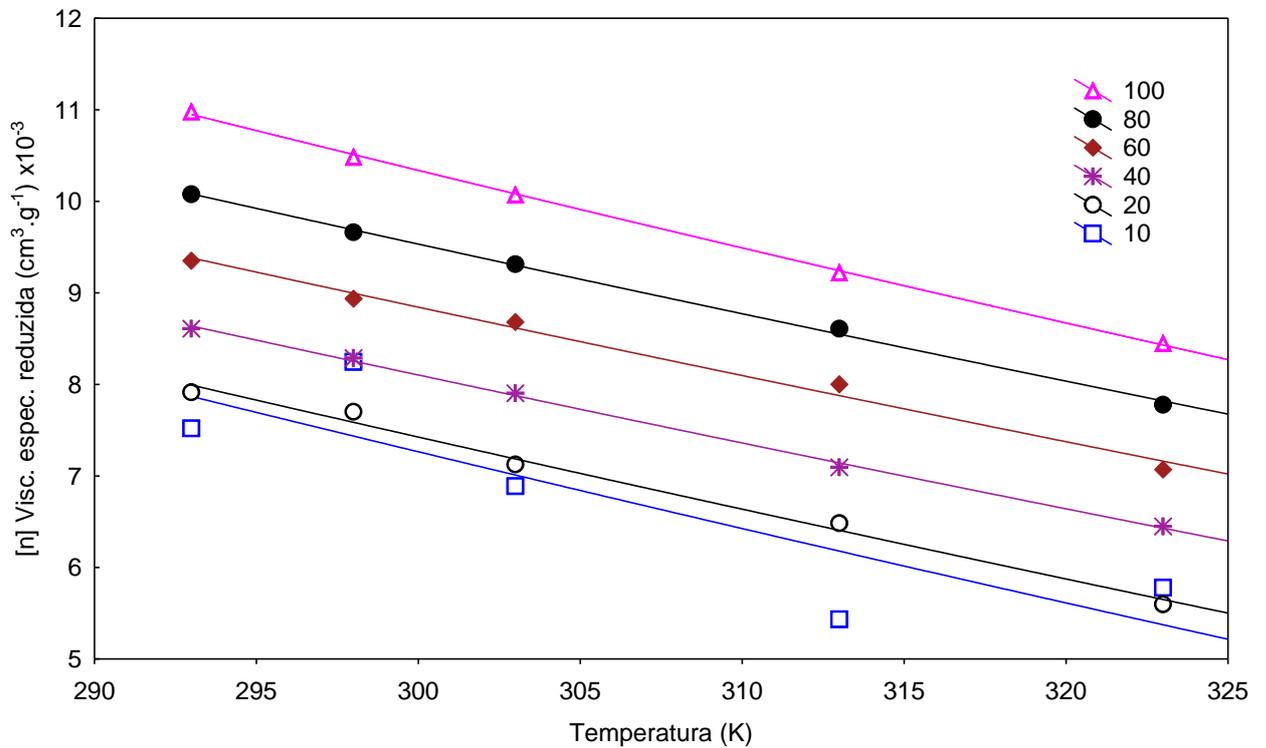
O parâmetro da viscosidade utilizada na equação de Mark-Houwink, nos permite avaliar a interação entre solução do polímero e temperatura, pois a macromolécula polimérica muda o raio hidrodinâmico com o tipo de solução e temperatura, através da mudança da flexibilidade de sua cadeia, podendo ser observado o comportamento dos polímeros estudados nas Figuras 12, 13, 14, 15 e 16. Estudos envolvendo energia de ativação usando da viscosidade em relação a temperatura de uma solução de pectina obtiveram um  $E_a = 6012,39 \text{ cal.mol}^{-1}$ , enquanto que para o solvente puro  $E_a = 4039,40 \text{ cal.mol}^{-1}$ . Quando se tem um bom solvente para a diluição completa do polímero, o aumento da temperatura resultará na diminuição da viscosidade intrínseca e a cadeia polimérica será menor, pois há um aumento da entropia com o aumento da temperatura, sendo que a  $E_a$  do soluto é

maior do que a  $E_a$  do solvente (MANSUELLI, 2010). Valores para pectina possuem uma  $E_a$  de aproximadamente 20 vezes mais que o PEG relatado nesse trabalho, tal efeito podendo estar relacionado a sua estrutura química. A pectina pode ser considerada uma substância coloidal, não necessariamente solúvel em água, e assim aumentando a viscosidade pela formação de géis (CANTERI et al., 2011).

Sato e Cunha (2007), estudaram o comportamento reológico da polpa de jabuticaba e compararam com materiais de baixa viscosidade como o suco de maçã com e sem pectina, e viscosidade elevadas de purê de pêra e açaí, obtendo valores intermediários de energia de ativação ( $E_a=1,5 \text{ kcal.gmol}^{-1}$ ) quando comparados entre si. Os autores relataram que quanto maior for a  $E_a$ , maior será a influência da temperatura. Para os purês de frutas a viscosidade teve pouca variação, já para os sucos filtrados a redução da viscosidade foi mais drástica, podendo ser atribuída essa diferença, devido a partículas sólidas estarem presentes no meio, pois a temperatura não tem influência nas propriedades de escoamento dos sólidos. Tal fator é muito importante no momento da análise de viscosidade, pois se não obtiver uma completa dissolução do polímero e agitação prévia antes da análise, o mesmo pode apresentar uma diferença de densidade, ou caso contenha partículas não solubilizadas pode afetar no escoamento do fluido.

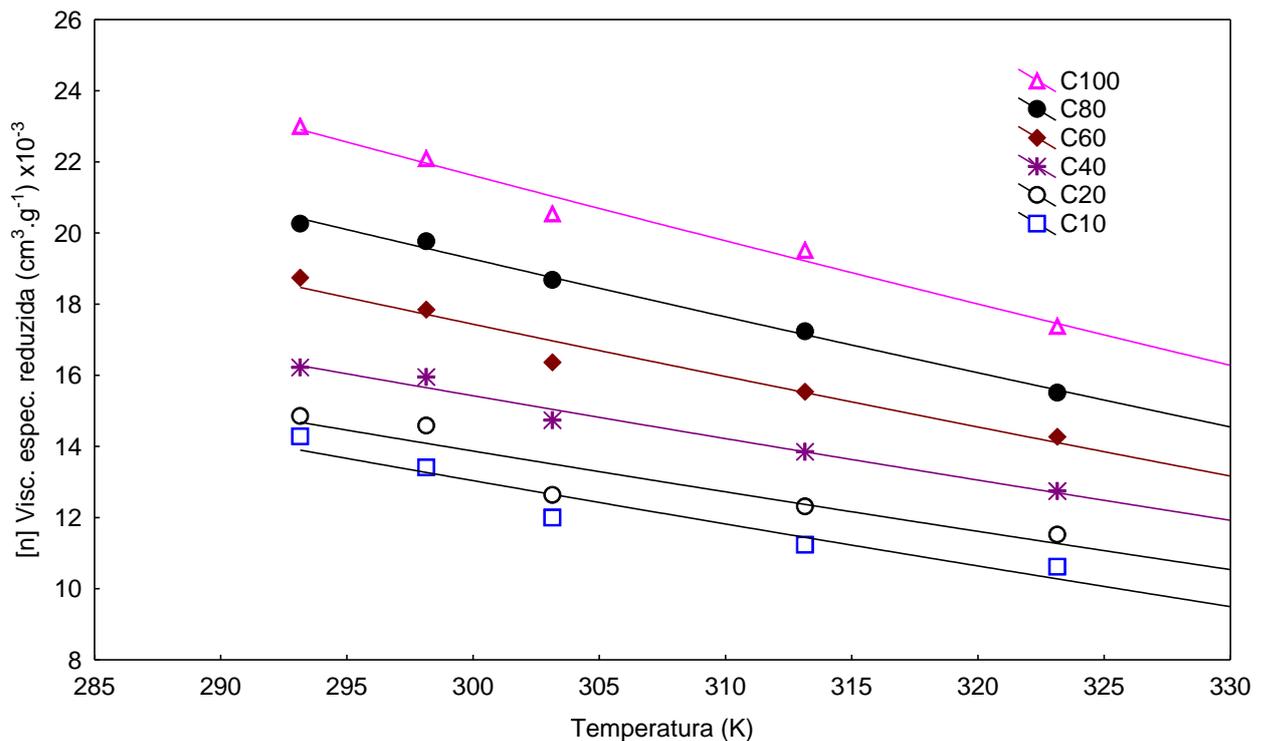
Já estudos realizados por Oliveira (2017), avaliando a energia de ativação da hemicelulose de películas de curauá em diferentes taxas de aquecimento (10, 15, 20, 40 e 60 °C.min<sup>-1</sup>), demonstra que quanto maior a taxa de aquecimento, menor a energia de ativação da hemicelulose contida nas películas. Tal efeito pode estar relacionado as propriedades da película, pois demonstrou ser um polímero termoplástico com alta estabilidade térmica, o que resultou em uma menor energia de ativação com o aumento da temperatura.

**Figura 12-** Relação da viscosidade de cada concentração com a temperatura para o PEG 1500 (Da)



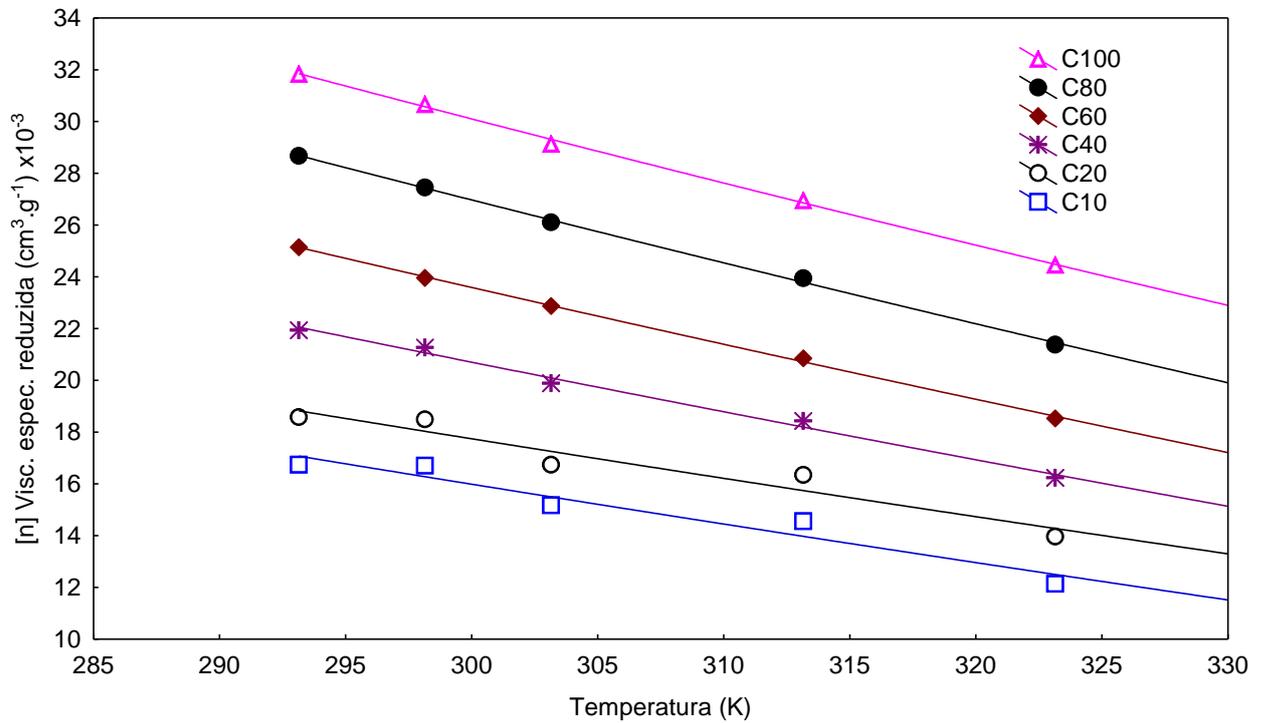
Fonte: Do autor.

**Figura 13-** Relação da viscosidade de cada concentração com a temperatura para o PEG 4000 (Da)



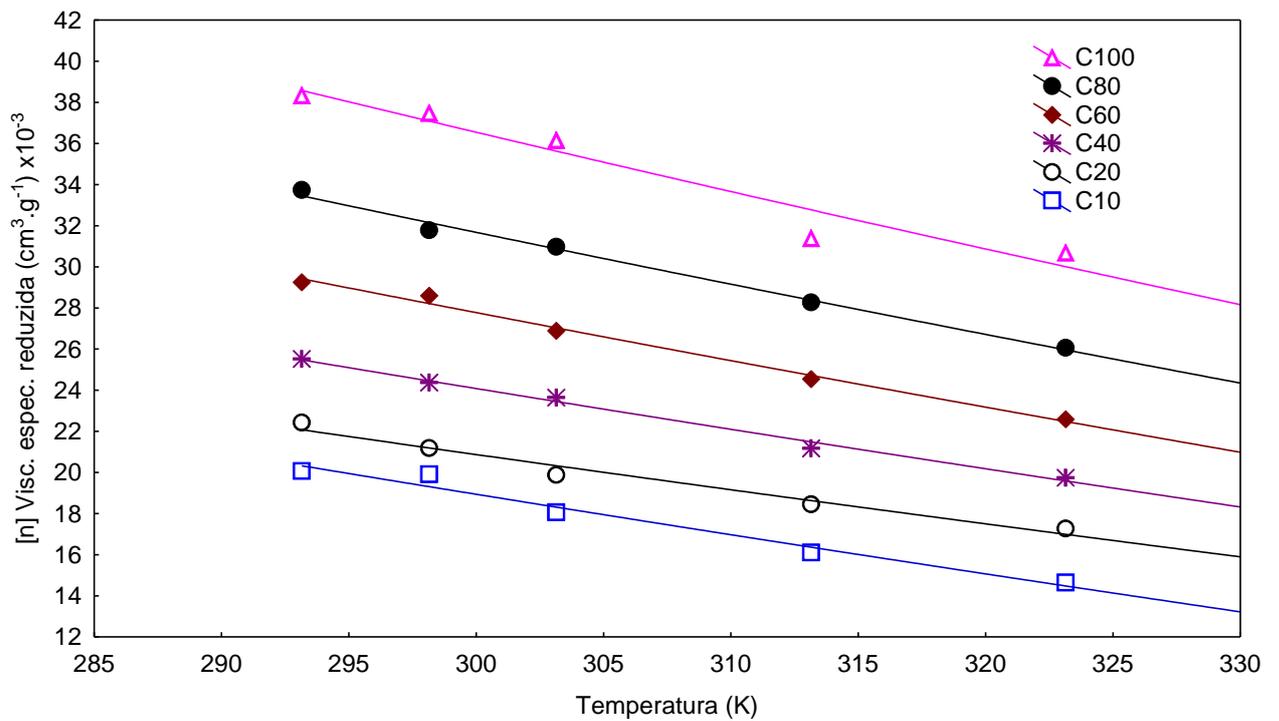
Fonte: Do autor.

**Figura 14-** Relação da viscosidade de cada concentração com a temperatura para o PEG 6000 (Da)



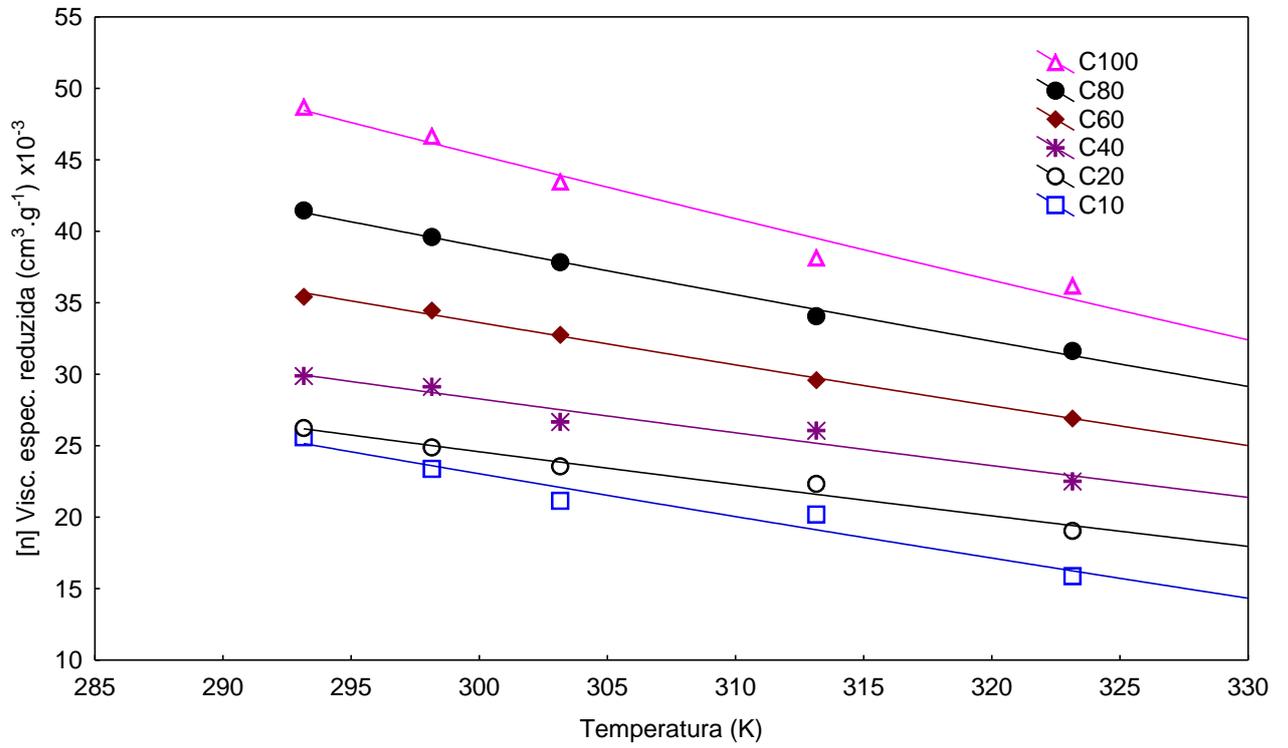
Fonte: Do autor.

**Figura 15-** Relação da viscosidade de cada concentração com a temperatura para o PEG 8000 (Da)



Fonte: Do autor.

**Figura 16-** Relação da viscosidade de cada concentração com a temperatura para o PEG 10000 (Da)



**Fonte:** Do autor.

## 6 CONCLUSÃO

No presente trabalho, estimou-se parâmetros “k” e “ $\alpha$ ” da equação de Mark-Houwink de polietilenoglicol de cinco diferentes massas moleculares médias, partindo de dados obtidos pela análise de viscosimetria capilar, levando em consideração o viscosímetro Cannon-Fenske Routine, massa molecular, tempo de escoamento e temperatura.

Para os ensaios de massa molecular, foi projetado um banho maria transparente com circulação de água e controle de temperatura, onde são necessários para a diminuição de fatores externos que poderão causar interferências e erros experimentais respectivamente.

A viscosimetria pelo capilar Cannon-Fenske Routine, permitiu obter resultados significativos para a estimação dos parâmetros “k” e “ $\alpha$ ” da equação de Mark-Houwink com a utilização do *Software Statistica 5.0* da opção Nonlinear Estimation. Onde que com o aumento da temperatura foi obtido um aumento de “k” e uma diminuição de “ $\alpha$ ”, representando um coeficiente de correlação superior a 98%.

A viscosidade intrínseca é a medida da densidade molecular das cadeias poliméricas em solução. Quanto mais apertadas as correntes se enrolam / dobram em solução, menor a viscosidade intrínseca maior a densidade. A viscosidade intrínseca apresentou uma correlação linear para a maioria das massas moleculares dos polímeros, no entanto apresentou uma pequena disfunção no PEG 1500, que tais feitos podem estar relacionados a conformação e distribuição da estrutura do polímero, ou até mesmo por erros experimentais, pois a técnica capilar é uma técnica sensível que necessita de bastante atenção e precisão na captura dos dados.

Os parâmetros “k” e “ $\alpha$ ” da equação de Mark-Houwink tem funcionalidade com a temperatura, onde que em solução aquosa “ $\alpha$ ” diminuiu e “k” aumentou gradativamente com o aumento da temperatura. Como “ $\alpha$ ” está entre 0,4 e 0,7 sendo relacionado com a conformação do polímero, sugerindo assim que o polietilenoglicol se comporta flexivelmente com uma conformação estendida ou linear quando se tem valores de “ $\alpha$ ” estão entre 0,5 e 0,8. Os valores de “k” são dependentes da interação entre o tipo de solvente com o polímero que também é dependente da temperatura de trabalho.

Sendo assim, conclui-se que a determinação dos coeficientes “k” e “ $\alpha$ ” para o polietilenoglicol é de grande valia e poucas informações referentes ao polímero e aplicação da técnica são encontradas na literatura. Pois o mesmo é de grande uso em produtos farmacêuticos, alimentos e biomateriais.

Os pesquisadores que não têm acesso ao equipamento sofisticado como o GPC devido ao seu alto custo podem calcular a massa molecular viscosimétrica média de uma amostra de PEG desconhecida, medindo sua viscosidade intrínseca em água destilada em 20, 25, 30, 40 e 50 °C, aplicando então a equação de Mark-Houwink.

## 7 SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS

Como sugestões para futuros trabalhos:

- Comparar as técnicas de determinação de massa molecular;
- Obter valores de viscosidade por outras técnicas e usar a modelagem matemática, para determinar a massa molecular do polietilenoglicol;
- Estudar o polietilenoglicol com outras faixas de massas moleculares;
- Instrumentar o tempo de escoamento.

## REFERÊNCIAS

- ANTUNES, A. E. C. *et al.* Síntese de biopolímero xantana em meios convencionais e alternativos: viscosidade x composição. **Rev. Bras. de AGROCIÊNCIA**, v.6, p.123-125, 2000.
- ANVISA (Agência Nacional de Vigilância Sanitária). **Resolução RDC nº 20, de 22 de março de 2007**. Diário Oficial da União; Poder Executivo, 2007.
- ATKINS, P. W.; PAULA, J. de. **Físico-química**. 7ª ed. Vol. 2. Rio de Janeiro: LTC, 2008.
- BARBOSA, A. S. *et al.* Produção de laurato de isopropila, utilizando lipase encapsulada em matriz hidrofóbica. **Interfaces Científicas - Exatas e Tecnológicas**. v.2, p. 47-56, 2016.
- BARRON, M. K. *et al.* Investigation of processing parameters of spray freezing into liquid to prepare polyethylene glycol polymeric particles for drug delivery. **AAPS PharmSciTech**, v.12, 2003.
- BORGES, C. D. *et al.* Caracterização de biopolímeros produzidos por *Beijerinckia* sp. 7070 em diferentes tempos de cultivo. **Ciênc. Tecnol. Aliment.** vol.24 nº.3 Campinas – SP, 2004.
- BORGES, F. B. **Fenômenos Elétricos e ópticos em pressiatos**. Dissertação – Universidade Federal de Itajubá – MG, 2009.
- BORRÀS, V. F.; GIMENO, O. Á. F.; MUÑOZ, N. M. **Caracterización de materiales poliméricos**. Valencia - Es: UPV, 2016.
- BORRELY, J. H. **Estudo comparativo da degradação do poliestireno e de poliestireno de alto impacto por envelhecimento natural e artificial**. Dissertação - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo - São Paulo, 2002.
- CALLAZOS, S. O. **Filmes de Langmuir de Ésteres de Polietilenoglicol derivados de ácidos graxos**. Dissertação apresentada à Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro (PUC), Rio de Janeiro – RJ, 2015.
- CALLISTER JR, W. D.; RETHWISCH, D. G. **Ciência e engenharia de materiais: uma introdução**. 8ª ed. Rio de Janeiro: LTC, 2013.
- CANEVAROLO JR., S. V.; **Ciência dos polímeros: um texto básico para tecnólogos e engenheiros**. 2ª ed. São Paulo: Artliber Editora, 2006.
- CANTERI, M. H. G. *et al.* Pectina: da Matéria-Prima ao Produto Final. **Polímeros**, p. 1-9, 2011.
- CARVALHO, S. M. **Desenvolvimento e avaliação 'in vitro' de membranas compósitas de quitosana, álcool polivinílico, polietileno glicol e policaprolactona triol com adição de nanopartículas de vidro bioativo para regeneração periodontal**. Tese de Doutorado, UFMG, Belo Horizonte, 137 f., 2014.

ÇENGEL, Y. A., CIMBALA, J. M. **Mecânica dos Flúidos: Fundamentos e Aplicações**. AMGH Editora, 2012.

COELHO, T. C.; **Síntese e caracterização de heparina de baixa massa molecular**. Florianópolis – SC: UFSC, 2004.

COIMBRA, J. S. R. **Desempenho de um extrator tipo graesser na separação de proteínas do soro de queijo usando sistemas aquosos bifásicos**. Tese de Doutorado, UNICAMP, Campinas, 128 f., 1995.

COSTA, B. S. *et al.* Density, Refractive Index, Apparent Specific Volume, and Electrical Conductivity of Aqueous Solution of Poly(ethylene glycol) 1500 at Different Temperaturas. **Journal Chemical and Engineering Data**, v. 59, p. 339-345, 2014.

COSTA, R. G. F. *et al.* Eletrofiação de Polímeros em Solução. Parte II: Aplicações e Perspectivas. **Polímeros**, UFSCar- SP, 2011.

CUNHA, J. P. A. R.; ALVES, G. S.; REIS, E. F. Efeito da temperatura nas características físico-químicas de soluções aquosas com adjuvantes de uso agrícola. **Planta Daninha**, Viçosa-MG, v. 28, n. 3, p. 665-672, 2010

DUARTE, J.; SANTOS, V.; ZENI, M. Comportamento viscosimétrico da poliamida 66 comercial em ácido fórmico y ácido clorídrico. **Rev. Iberoam. Polímeros**, v.17, p. 293-303, 2016.

FDA, CFR - **Code of Federal Regulations**. Title 21, Volume 3, Part 172-Food additives permitted for direct addition to food for human consumption: U.S. Food and Drug Administration (1 abril, 2017). Disponível em <<https://www.accessdata.fda.gov/scripts/cdrh/cfdocs/cfcfr/CFRSearch.cfm?fr=172.820>>. Acesso em: 27 fev. 2018.

FERNANDES, F. A. N.; LONA, L. M. F. **Introdução à Modelagem de Sistemas de Polimerização**. Editora Booklink, São Carlos-SP, 2004.

FREITAS, R. L. M. **Efeito da temperatura de resfriamento sobre as propriedades de polímeros amorfos e semicristalinos**. Trabalho de conclusão de curso de Engenharia de Materiais, UFRJ, 52 f., 202

GAO, H. *et al.* On the modeling of number and weight average molecular weight of polymers. **Chemical Engineering Journal**, v. 327, p. 906-913, 2017.

GILLIS, R. *et al.* Molecular weight distribution analysis by ultracentrifugation: Adaptation of a new approach for mucins. **Carbohydrate Polymers**, v. 93, p. 178-183, 2013.

GONÇALEZ, V. **Estudo do comportamento viscoplástico de polímero semicristalino aplicado na indústria do petróleo**. 2013. 167 f. UFRJ, 2013.

HAGE JR, E.; **Aspectos Históricos sobre o Desenvolvimento da Ciência e da Tecnologia de Polímeros**. Polímeros vol.8, nº.2, São Carlos – SP, 1998.

HONG, P.; KOZA, S.; BOUVIER, E. S. P. A review size-exclusion chromatography for the analysis of protein biotherapeutics and their aggregates. **Journal of Liquid Chromatography e Related Technologies**, p. 2923-2950, 2012.

HUANG, X. *et al.* Influência da umidade e aditivos poliméricos sobre a morfologia de microesferas hierarquicamente porosas, preparadas a partir de eletro-pulverização assistida sem solvente. **Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects**, v.517, p.17–24, 2017.

INTERNATIONAL STANDARD. Plastics – Determination of the viscosity of polymers in dilute solution using capillary viscometers. **ISO 1628-1**, 1998.

JIN, H. *et al.* Fabrication of  $\beta$ -conglycinin-stabilized nanoemulsions via ultrasound process and influence of SDS and PEG 10000 co-emulsifiers on the physicochemical properties of nanoemulsions. **Food Research International**, v. 106, p. 800-808, 2018.

JUNIOR, V. T. **Efeito da liofilização sobre a estrutura e mudanças de fase da albumina bovina modificada por reação com metoxi-polietilenoglicol**. Dissertação de Mestrado, USP, São Paulo, 67 f., 2004.

KAMIDE, K. Colligative Properties. **Comprehensive Polymer Science and Supplements**, v.1, p. 75-102, 1989.

KIRINČIČ, S.; KLOFUTAR, C. A volumetric study of aqueous solution of poly(ethylene glycol)s at 298.15 K. **Fluid Phase Equilibria**, v.149, p. 233-247, 1998.

KRUK, J. *et al.* The effect of temperature on the colligative properties of food-grade konjac gum in water solutions. **Carbohydrate Polymers**, vol.174, p. 456-463, out. 2017.

KUNST, S. R. *et al.* The concentrations influence of the BTSE precursor and the polyethyleneglycol plasticiser in the sol composition and in the hybrid film properties. **Ciência & Tecnologia dos Materiais**. v.29, p.46-54, 2017.

LAUDA, **Viscosímetros capilares**. Documento eletrônico disponível em: <<https://www.analiticaweb.com.br/p.php?Bid=p5481b871912da&tit=viscosimetro-capilar-vidro-ubbelohde-ostwald-Cannon-Fenske-Routine-lauda>>. Acesso em 21 fev. 2018.

LI J. **Synthesis of polyethyleneglycols (PEGs): derivatives and applications in biomaterials**. p. 430 BME, 2001.

LOH, W. Formulação de creme de barbear e propriedades do polietilenoglicol. **American Chemical Society**, 1999.

LUCAS, E. F.; SOARES, B. G.; MONTEIRO, E. E. C. **Caracterização de Polímeros: Determinação de Peso Molecular e Análise Térmica**. E-papers, 2001.

MANO, E. B.; MENDES, L. C. **Introdução a Polímeros**. 2 ed. rev. e ampl. – São Paulo: Edgard Blücher, 2004.

MANRICH, S. **Processamento de termoplásticos**. 1ª ed, 431 pags. Artiliber Editora, São Paulo – SP, 2005.

MANSUELLI, M. A. Mark-Houwink parameters for aqueous-soluble polymers and biopolymers at various temperatures. **Journal of Polymer and Biopolymer Physics Chemistry**, v. 2, p. 37-43, 2014.

MANSUELLI, M. A. Viscometric study of pectin. Effect of temperature on the hydrodynamic properties. **International Journal of Biological Macromolecules**, p. 286–291, 2011.

MANSUR HS. **Técnicas de Caracterização de Materiais**. 1ª Ed., Rio de Janeiro: Cultura Médica, 2006.

MASETTO, T. E; VARGAS, E. L; SCALON, S. P. Q. Potenciais híbridos e teores de água na germinação de sementes e crescimento inicial de milho. **Revista Brasileira de Milho e Sorgo**, v.15, n.3, p. 620-631, 2016.

MOGHIMI, S.M.; HUNTER, A.C. Capture of stealth nanoparticles by body's defenses. **Critical Reviews in Therapeutic Carrier Systems**. v. 18, p. 527-550, 2001.

MOREIRA, J. C.; SILVA, I. F.; WANG, S. H. Determinação das constantes K e  $\alpha$  da equação de Mark-Houwink de poli(p-acetóziestireno). **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v.14, p.80-82, 2004.

NETZ, P. A.; ORTEGA, G. G. **Fundamentos de físico-química: uma abordagem conceitual para as ciências farmacêuticas**. Artmed, Porto Alegre, 2008.

OLIVEIRA, M. R. **Hemicelulose de fibras de curauá (ananas erectifolius): obtenção e caracterização de películas poliméricas**. Dissertação de Mestrado, UnB, 67 f. 2017.

PAOLI, M. A. **Estabilização de Polímeros**. 2ª versão on-line, Chemkeys, 2008.

PARRA, D.F.; RODRIGUES, J.A.F.R.; LUGÃO, A. B. Biodegradable Polymeric Films of PHB from *Burkholderia saccharia* in presence of Polyethylenoglycol. **Pakistan Journal of Biological Sciences**, v.8, 2005.

PASSATORE, C. R. **Química dos Polímeros**. 3º modulo. Etec. Tiquatira, São Paulo, 2013.

PATIL, M. P.; GAIKWAD, N. J. Characterization of gliclazide-polyethylene glycol solid dispersion and its effect on dissolution. **Braz. J. Pharm. Sci**, v.47 nº.1 São Paulo, 2011.

PICÓ, Y. **Análise química de alimentos**. 1ª ed., Rio de Janeiro: Elsevier, 2015.

RAMOS, J. C. Polímeros quirais: **Polipirróis e politiofenos modificados com R(-) ou S(+)-N-(3,5-Dinitrobenzoi)- $\alpha$ -fenilglicina**. 116 f. UFP, 2007.

REOLON, T. N. **Determinação da viscosidade do biopolímero produzido pelo fungo nativo *Botryosphaeria rhodina* MMPI.** 33 f. UTFPR, 2011.

RIBEIRO, M. Z. **Extração de glicose-6-fosfato desidrogenase em sistemas de duas fases aquosas.** Dissertação de Mestrado, USP, 138 f., 2001.

RUDIN, A.; CHOI, P. **Ciência e Engenharia de Polímeros.** 3ª ed. Elsevier, 2015.

SANT'ANNA, J. A.; WIEBECK, E. H. **Plástico substituindo o metal na produção de peças: Como fazer a seleção de materiais nesta troca, tendências e exemplos.** 2009.

SANTOS, A. R. et al. Determinação da massa molecular por crioscopia: terc-butanol, um solvente extremamente adequado. **Quim. Nova**, v. 25, p. 844-848, 2002.

SANTOS, L. P. S. **Caracterização óptica e estrutural de PbTiO<sub>3</sub> nanoestruturado obtido por moagem mecânica de alta energia.** Dissertação apresentada à Universidade de São Paulo (USP), São Paulo – SP, 2002.

SARANTÓPOULOS, C. I. G. L. *et al.* **Embalagens plásticas flexíveis: Principais polímeros e avaliação de propriedade.** 267 p. Campinas – SP: CETEA/ITAL, 2002.

SATO, A. C. K.; CUNHA, R. L. Influência da temperatura no comportamento reológico da polpa de jabuticaba. **Ciênc. Tecnol. Aliment.**, v. 27, p. 890-896, 2007.

SENAI. **Fundamentos de instrumentação: analítica/ processos industriais/ válvulas.** São Paulo: SENAI-SP Editora, 2015.

SILVA, C. A. S. *et al.* Partitioning of glycomacropptide in aqueous two-phase systems. **Process Biochem.** v. 44, p. 1213–1216, 2009.

SIONGCO, K. R.; LERON, R. B.; LI, M-H. Densities, refractive índices, and viscosities of N,N-dimethylethanol ammonium chloride-glycerol or-ethylene glycol deep eutetic solvents and their aqueous solutions. **Journal Chemical Thermodynamics**, v. 65, p. 65-72, 2013.

SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; NIEMAN, T. A. **Princípios de análise Instrumental.** 5ª ed. Bookman Editora: Porto Alegre, p. 838, 2002.

SOARES, R. M. **Avaliação do comportamento dos desgastes de ferramentas para torneamento da superliga inconel 718.** Trabalho de conclusão de curso apresentado à Universidade de Caxias do Sul (UCS), Caxias do Sul – RS, 2013.

TRUJILLO-CAYADO, I. A. *et al.* Surface and foaming properties of polyoxyethylene glycerol ester surfactants. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, Volume 458, p. 195-202 Set. 2014.

VILAS, T. G. **Identificação de componentes de frações de petróleo através de massas moleculares para formação de modelos moleculares.** Dissertação apresentada à Universidade de São Paulo (USP), São Paulo – SP, 2012.

VILLANOVA, J. C. O; ORÉFICE, R. L; CUNHA, A. S. Aplicações farmacêuticas de polímeros. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 20, p. 51-64, 2010.

VLACK, L. H. V. **Princípios de Ciência dos Materiais**. 13ª impressão – São Paulo: Edgard Blücher, 2000.

WANG, J.; HUANG, H.; HUANG, X. Molecular weight and the Mark-Houwink relation for ultra-highmolecular weight charged polyacrylamide determined using automaticbatch mode multi-angle light scattering. **Journal of Applied Polymer Science**, p. 1-7, 2016.

WASILKOSKI, C. M. **Comportamento mecânico dos materiais poliméricos**. Tese apresentada à Universidade Federal do Paraná (UFPR), Paraná – PR, 2006.

WILEY-VCH. **Polyethylene glycol: MAK Value Documentation**. The MAK Collection for Occupational Health and Safety. 248–270. 1998.

YASAR, S. et al. Viscous gel-forming gums (VGUMS) of cereal grains: Rheology and viscosity-based enzyme activity quantification. **Journal of Cereal Science**, v.69, p. 151-157, 2016.

ZHANG, L. Y. et al. Efficacy of polyethylene glycol 4000 on constipation of posttraumatic bedridden patients. **Chinese Journal of Traumatology**, v. 13, p.182-187, 2010.