

**UFRRJ**  
**INSTITUTO DE TECNOLOGIA**  
**CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA**  
**QUÍMICA**

**DISSERTAÇÃO**

**ESTUDO REOLÓGICO DA MISTURA**  
**CARBOXIMETILCELULOSE/AMIDO E SUA**  
**UTILIZAÇÃO COMO VEÍCULO DE**  
**INOCULAÇÃO BACTERIANO**

**Tiago Gusmão Rohr**

**2007**



**UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO RIO DE JANEIRO  
INSTITUTO DE TECNOLOGIA  
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA**

**ESTUDO REOLÓGICO DA MISTURA  
CARBOXIMETILCELULOSE/AMIDO E SUA UTILIZAÇÃO COMO  
VEÍCULO DE INOCULAÇÃO BACTERIANO**

**TIAGO GUSMÃO ROHR**

*Sob a Orientação do Professor*  
**Paulo Jansen de Oliveira**

*e Co-orientação do Professora*  
**Norma Gouvêa Rumjanek**

Dissertação submetida como requisito parcial para obtenção do grau de **Mestre em Ciências**, em Engenharia Química, Área de Concentração em Tecnologia Química.

Seropédica, RJ  
Janeiro de 2007

**UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO RIO DE JANEIRO  
INSTITUTO DE TECNOLOGIA  
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA – TECNOLOGIA  
QUÍMICA**

**TIAGO GUSMÃO ROHR**

Dissertação submetida como requisito parcial para obtenção do grau de **Mestre em Ciências**, em Engenharia Química, Área de Concentração em Tecnologia Química.

DISSERTAÇÃO APROVADA EM ----/----/----- (Data da defesa)

---

Paulo Jansen de Oliveira, D.Sc. UFRRJ  
(Orientador)

---

Edwin Gonzalo Azero Rojas, D.Sc. UNIRIO

---

Dilma Alves Costa, D.Sc. UFRRJ

---

Gustavo Xavier Ribeiro, D.Sc. Embrapa-agrobiologia

**Aos meus pais Deyr Lucas Rohr e  
Marilena Gusmão Rohr, aos meus  
irmãos Nanci e Eliézer e à minha  
dádiva Alessandra, dedico**

## **AGRADECIMENTOS**

Primeiramente a Deus, Criador de todas as coisas, que guiou e direcionou toda minha jornada desde a graduação.

À minha família pelo apoio e orações.

À igreja Presbiteriana em Vila Velha pelo carinho e orações.

Ao professor Paulo Jansen, pela determinação, amizade e orientação desde a graduação.

Aos pesquisadores da embrapa agrobiologia, Gustavo Xavier Ribeiro e Norma Gouvêa Rumjanek, por toda ajuda e por acreditarem na pesquisa desenvolvida.

Ao Departamento de Engenharia Química e ao curso de Pós-Graduação em Engenharia Química pelo apoio e ajuda.

A todos do Laboratório de Tecnologia de Polímeros pelo companheirismo, amizade e momentos alegres.

A Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro pelo apoio e oportunidade de crescimento profissional, científico e humano.

Que Deus possa estar no coração de todos nós!

## SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	1
2 REVISÃO BIBLIOGRAFICA.....	3
<b>2.1 Polieletrólitos: Definições, Classificações e Propriedades.</b> .....	3
2.1.1 Aplicações dos Polieletrólitos .....	7
<b>2.2 Hidrocolóide</b> .....	7
2.2.1 Classificação dos hidrocolóides .....	8
2.2.2 Solubilidade dos Hidrocolóides.....	9
2.2.3 Efeito de Íons nos Hidrocolóides .....	10
2.2.4 Misturas de Hidrocolóides.....	12
<b>2.3 Carboximetilcelulose (CMC)</b> .....	14
<b>2.4 Amido</b> .....	15
<b>2.5 Técnicas Utilizadas para Avaliação das Propriedades Reológicas e Interações dos Hidrogéis.</b> .....	17
2.5.1 Reologia.....	17
2.5.2 Viscosimetria.....	22
2.5.3 Condutivimetria.....	24
<b>2.6 Inoculantes</b> .....	25
3 OBJETIVO.....	26
4 HIPÓTESE CIENTÍFICA: ESCOLHA DA MISTURA.....	27
5 MATERIAIS E MÉTODOS.....	28
<b>5.1 Materiais e equipamentos (Preparação das misturas poliméricas)</b> .....	28
<b>5.2 Preparação das misturas</b> .....	28
5.2.1 Misturas concentradas .....	28
5.2.2 Misturas Diluídas.....	28
<b>5.3 Ensaio de Viscosidade - Viscosimetria</b> .....	28
<b>5.4 Ensaio Dinâmico Oscilatório</b> .....	29
<b>5.5 Teste de Fluência (Creep)</b> .....	29
<b>5.6 Ensaio em viscosímetro capilar de tubos descartáveis</b> .....	29
<b>5.7 Ensaio de condutivimetria</b> .....	31
<b>5.7 Análise da manutenção rizobiana</b> .....	31
6 RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	32
<b>6.1 Testes Reológicos Dinâmico Oscilatórios das Soluções Concentradas</b> .....	32
6.1.1 Ensaio de Frequência.....	32
6.1.1.1 Efeito da adição de íons magnésio no comportamento elástico e viscoso da mistura CMC/amido.....	35
6.1.1.2 Efeito da adição de Íons Zinco na mistura CMC/amido .....	38
6.1.1.3 Efeito da quantidade de Íons Magnésio e Zinco no comportamento viscoelástico das misturas CMC/amido.....	40
6.1.2 Análise do comportamento reológico sob cisalhamento contínuo (viscosidade)....	44

6.1.2.1 Análise da viscosidade da mistura CMC/amido variando o teor de íon Magnésio e Zinco .....	45
6.1.3. Fricção Interna (Tan $\delta$ ) .....	52
6.1.4 Teste de Fluência e Recuperação (Creep/Recovery) .....	54
6.1.4.1 Efeito do teor de Íons $Mg^{++}$ e $Zn^{++}$ na Composição CMC/amido .....	57
6.1.5 Teste Rampa de Tensão .....	65
6.1.5.1 Influência dos Íons Zinco e Magnésio .....	66
<b>6.2 Estudo das misturas CMC/amido diluídas.</b> .....	<b>67</b>
6.2.1 Medidas reológicas das misturas diluídas, utilizando viscosímetro capilar de tubos descartáveis .....	67
<b>6.3 Viscosimetria</b> .....	<b>73</b>
6.3.1 Estudo viscosimétrico das soluções diluídas, utilizando viscosímetro Cannon-Fenske .....	73
<b>6.4 Condutivimetria</b> .....	<b>76</b>
6.4.1 Estudo da condutividade das soluções CMC/amido diluídas: influência da concentração e da composição das soluções poliméricas .....	76
<b>6.5 Estudo da Separação de Fases da Mistura CMC/amido.</b> .....	<b>78</b>
<b>6.6 Aplicação da Mistura Polimérica como Inoculante.</b> .....	<b>80</b>
6.6.1 Avaliação da mistura CMC/Amido Compatibilizadas contendo ZnO e MgO como Veículo para o Inoculante Rizobiano Sólido e sua eficiência em Comparação com a Turfa. ....	81
<b>7 CONCLUSÕES</b> .....	<b>84</b>
<b>8 SUGESTÕES</b> .....	<b>86</b>
<b>9 CONSIDERAÇÕES FINAIS</b> .....	<b>87</b>
<b>10 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b> .....	<b>88</b>
<b>11 ANEXOS</b> .....	<b>95</b>

## ÍNDICE DE FIGURAS

<b>Figura 1</b> - Esquema do efeito da força iônica na conformação e forma de uma molécula de polieletrólito em solução.....	3
<b>Figura 2</b> - Representação ilustrativa de um polieletrólito que apresenta estrutura do tipo rígida ( <i>rod-like</i> ).....	4
<b>Figura 3</b> - Representação ilustrativa de um polieletrólito de estrutura do tipo escova esférica.....	5
<b>Figura 4</b> - Representação ilustrativa de um polieletrólito de estrutura do tipo estrela formada por muitos núcleos pequenos, com cadeias lineares de polieletrólitos.....	5
<b>Figura 5</b> - Região de concentração de soluções poliméricas, a) diluída, b) semi diluída e c) concentrada.....	6
<b>Figura 6</b> - Modelo para hidrocolóides de formação rede gel: (a) zona “egg-box”, (b) Altos agregados.....	11
<b>Figura 7</b> - Modelo proposto para interação no sistema hidrocolóide-íon.....	12
<b>Figura 8</b> - Conformação das misturas de cadeias poliméricas em solução.....	13
<b>Figura 9</b> - Molécula da Carboximetilcelulose.....	14
<b>Figura 10</b> - Estrutura da amilose.....	16
<b>Figura 11</b> - Estrutura da amilopectina.....	16
<b>Figura 12</b> - Região amorfa e cristalina do amido.....	17
<b>Figura 13</b> - Testes oscilatórios com: a) fluido viscoelástico considerando o modelo de Kelvin-Voigt; b) líquido Newtoniano; e c) sólido elástico ideal.....	19
<b>Figura 14</b> - Teste dinâmico oscilatório representativo de uma pseudo-solução polimérica. Dispersão de goma xantana com concentração de 3 g/l.....	21
<b>Figura 15</b> - Esquemas de vários viscosímetros capilares: Cannon-Fenske para líquidos: (A) transparentes; (B) opacos; (C) Ubbelohde; (D) FitzSimons; (E) Sil; (F) Zeitfuchs; (G) Atlantic.....	23
<b>Figura 16</b> - Ilustração das possíveis formações de gel e interações entre as cadeias poliméricas.....	27
<b>Figura 17</b> - Viscosímetro modelo Cannon-Fenske.....	29
<b>Figura 18</b> - Viscosímetro capilar de tubos descartáveis.....	30

<b>Figura 19 a-f</b> - Comportamento do modulo elástico ( $G'$ ) e viscoso ( $G''$ ) em função da frequência para as misturas CMC/Amido: 100 puro (a), 80/20 (b), 60/40 (c), 50/50 (d), 40/60 (e), 20/80 (f).....	33
<b>Figura 20</b> - Variação do módulo elástico ( $G'$ ) em função da frequência, variando a composição da mistura CMC/amido.....	35
<b>Figura 21</b> - Comportamento do modulo elástico ( $G'$ ) e viscoso ( $G''$ ) em função da frequência para as misturas CMC/Amido, contendo 1% de MgO: 100 puro (a), 80/20 (b), 60/40 (c), 50/50 (d), 40/60 (e), 20/80 (f).....	36
<b>Figura 22</b> - Comportamento do modulo elástico ( $G'$ ) em função da frequência, variando a composição da mistura contendo 1% de MgO.....	37
<b>Figura 23</b> - Comportamento do modulo elástico ( $G'$ ) e viscoso ( $G''$ ) em função da frequência para as misturas CMC/Amido contendo 1% ZnO: 100 puro (a), 80/20 (b), 60/40 (c), 50/50 (d), 40/60 (e), 20/80 (f).....	38
<b>Figura 24</b> - Variação da frequência em que ocorre o crossover ( $G'=G''$ ) em função da quantidade de carboximetilcelulose para mistura contendo 1% de ZnO.....	39
<b>Figura 25</b> - Comportamento do modulo elástico ( $G'$ ) em função da frequência, variando a composição da mistura, contendo 1% de ZnO.....	40
<b>Figura 26 a-f</b> - Variação do modulo elástico $G'$ e viscoso $G''$ em função da frequência para amostra CMC/amido, variando teor de íons Magnésio: 100 puro (a), 80/20 (b), 60/40 (c), 50/50 (d), 40/60 (e), 20/80 (f).....	41
<b>Figura 27 a-f</b> - Variação do modulo elástico $G'$ e viscoso $G''$ em função da frequência para amostra CMC/amido, variando teor de íons zinco: 100 puro (a), 80/20 (b), 60/40 (c), 50/50 (d), 40/60 (e), 20/80 (f).....	43
<b>Figura 28</b> - Variação da viscosidade da mistura CMC/amido em função da taxa de cisalhamento.....	45
<b>Figura 29</b> - Ilustra o tipo morfologia em relação à proporção de polímero na mistura. (a) amarelo-fase contínua/azul-fase dispersa, (b) amarelo-fase contínua/azul-fase contínua e (c) azul-fase contínua/amarela-fase dispersa.....	45
<b>Figura 30</b> - Variação da viscosidade da mistura CMC/amido em função da taxa de cisalhamento, variando o teor de íon magnésio: 100 puro (a), 80/20 (b), 60/40 (c), 50/50 (d), 40/60 (e), 20/80 (f).....	47
<b>Figura 31 a-f</b> - Variação da viscosidade da mistura CMC/amido em função da taxa de cisalhamento, variando o teor de íon zinco: 100 puro (a), 80/20 (b), 60/40 (c), 50/50 (d), 40/60 (e), 20/80 (f).....	49
<b>Figura 32 a-f</b> - Variação da viscosidade da mistura CMC/amido em função da taxa de cisalhamento, composição contendo 1% de íons $Mg^{++}$ e $Zn^{++}$ : 100 puro (a), 80/20 (b), 60/40 (c), 50/50 (d), 40/60 (e), 20/80 (f).....	51

<b>Figura 33</b> - Comportamento de $\tan \delta$ em função da frequência, variando a composição da mistura sem íons: 100 puro (a), 80/20 (b), 60/40 (c), 50/50 (d), 40/60 (e), 20/80 (f).....	53
<b>Figura 34 a-f</b> - Curvas de creep e recovery nas misturas CMC/Amido variando a composição: 100 puro (a), 80/20 (b), 60/40 (c), 50/50 (d), 40/60 (e), 20/80 (f).....	55
<b>Figura 35 a-f</b> - Ensaio de fluência e recuperação das amostras CMC/amido, variando o teor de óxido de magnésio: 100 puro (a), 80/20 (b), 60/40 (c), 50/50 (d), 40/60 (e), 20/80 (f).....	58
<b>Figura 36 a-f</b> - Ensaio de fluência e recuperação das amostras CMC/amido, variando o teor de óxido de zinco: 100 puro (a), 80/20 (b), 60/40 (c), 50/50 (d), 40/60 (e), 20/80 (f).....	61
<b>Figura 37</b> - Comparação da fluência e recuperação para a amostra de CMC/amido, sem e com íons $Mg^{++}$ e $Zn^{++}$ : CMC/ 0,5% de íon (a), CMC/ 1% de íon (b), 80/20 CMC/ 2,5% de íon (c), 80/20 CMC/ 1% de íon (d), 80/20 CMC/ 0,5% de íon (e).....	64
<b>Figura 38 a e b</b> - Tensão deformação em função da taxa de cisalhamento, variando a composição da mistura CMC/amido: 100 puro e 80/20 (a) 60/40, 50/50, 40/60, 20/80 (b).....	65
<b>Figura 39 a-b</b> – Tensão vs deformação da amostra CMC puro, com e sem a presença de íons zinco e magnésio: CMC puro (a), 1% de ZnO e MgO (b).....	66
<b>Figura 40</b> - Tensão deformação para a mistura 50/50 CMC/Amido em função da taxa de cisalhamento, com e sem a presença de íons zinco e magnésio.....	67
<b>Figura 41 a-d</b> - Comportamento da viscosidade aparente das soluções de CMC/amido, em função da taxa de cisalhamento aplicada, variando a diluição: 0,8 g/l (a), 0,6 g/l (b), 0,4 g/l (c), 0,2 g/l (d).....	68
<b>Figura 42</b> - Variação da viscosidade da mistura CMC/amido em função da taxa de cisalhamento, variando a diluição da mistura. CMC/amido 80/20 (a), 60/40 (b), 50/50 (c), 40/60 (d), 20/80 (e).....	69
<b>Figura 43 a-d</b> - Variação da viscosidade da composição CMC pura com e sem íons $Mg^{++}$ .....	70
<b>Figura 44 a-d</b> - Variação da viscosidade da composição CMC pura com e sem íons $Zn^{++}$ .....	71
<b>Figura 45 a-d</b> - Comportamento reológico da solução diluída 50/50 com e sem presença de íons Magnésio variando a concentração da mistura CMC/amido.....	72
<b>Figura 46 a-d</b> - Comportamento reológico da solução diluída 50/50 com e sem presença de íons Zinco variando a concentração.....	73
<b>Figura 47</b> - Gráfico da variação da viscosidade intrínseca com a composição.....	74

<b>Figura 48</b> - Diferença entre as viscosidades intrínsecas do modelo linear e do experimental das soluções poliméricas sem íons e com íons (2,5%) de Zn e Mg.....	75
<b>Figura 49</b> - Gráfico de condutivimetria das soluções poliméricas sem a presença de íons.....	77
<b>Figura 50</b> - Variação da condutividade das soluções 50/50 CMC/amido, variando a concentração de íons $Zn^{++}$ e $Mg^{++}$ .....	78
<b>Figura 51</b> - Mistura polimérica sem a presença de íons (50/50 CMC/amido).....	79
<b>Figura 52</b> - Mistura polimérica contendo 1% de zinco (50/50 CMC/amido).....	79
<b>Figura 53</b> - Mistura polimérica contendo 1% de íons magnésio (50/50 CMC/amido)...	80

## ÍNDICE DE TABELAS

<b>Tabela 1</b> - Propriedades das composições CMC/amido puro.....	56
<b>Tabela 2</b> - Propriedades das composições CMC/amido contendo 0,5% de MgO.....	59
<b>Tabela 3</b> - Propriedades das composições CMC/amido contendo 1% de MgO.....	59
<b>Tabela 4</b> - Propriedades das composições CMC/amido contendo 2,5% de MgO.....	59
<b>Tabela 5</b> - Propriedades das composições CMC/amido contendo 0,5% de ZnO.....	62
<b>Tabela 6</b> - Propriedades das composições CMC/amido contendo 1% de ZnO.....	62
<b>Tabela 7</b> - Propriedades das composições CMC/amido contendo 2,5% de ZnO.....	62
<b>Tabela 8</b> - Sobrevivência de células de <i>Bradyrhizobium japonicum</i> (estirpe BR 3267) durante 3 meses a temperatura ambiente inoculadas em misturas poliméricas a base de CMC e amido nas proporções 50/50 e 60/40, com ou sem agente compatibilizante (1% ZnO ou MgO).....	82

## ÍNDICE DE QUADROS

<b>Quadro 1</b> - Informações sobre a carboximetilcelulose.....	15
<b>Quadro 2</b> - Interpretação e comparação dos parâmetros viscoelásticos e viscosos.....	20
<b>Quadro 3</b> - Classes e tipos de viscosímetros capilares de vidro.....	23

## RESUMO

ROHR, Tiago Gusmão. **Estudo Reológico da Mistura Carboximetilcelulose E Amido e sua Utilização como Veículo de Inoculação**. Seropédica: UFRRJ 2007. XXp. (Dissertação de Mestrado em Engenharia Química).

Esse estudo teve por objetivo utilizar técnicas reológicas para avaliar a compatibilização da mistura Carboximetilcelulose/Amido (CMC/AM) e identificar sua aplicação como veículo de inoculação. Os resultados reológicos de módulo elástico  $G'$  e fluência mostraram que a interação CMC/amido depende da concentração de polímero na mistura. Alta concentração de CMC favorece a coexistência de redes emaranhadas aumentando a força gel. Os resultados também mostram que todas as composições examinadas apresentaram comportamento pseudoplástico. Os resultados reológicos mostram que os íons Magnésio e Zinco atuam de modos distintos na mistura. Entretanto, a compatibilidade e força gel aumentam com a adição de íons Magnésio e Zinco. Os íons Magnésio promovem fortes interações “gel” com os dois polímeros, CMC e amido, enquanto que, o zinco atua preferencialmente junto a CMC. Baixas concentrações de íons favorecem as interações intermoleculares e a estabilidade dimensional, estruturas *egg box*”. Entretanto, dependendo da composição e do tipo de morfologia das misturas poliméricas existe uma quantidade de íons que favorecem as associações hidrofóbicas intramoleculares, acarretando a precipitação do polímero, estrutura “*dimeric junctions*”. Nas soluções diluídas, os resultados das análises de condutivimetria e viscosimetria mostraram que as misturas são imiscíveis e que a interação depende do potencial de ionização. A separação de fases diminui com a presença de íons, 0,5 e 1% MgO e Zinco. As composições 50/50 e 60/40 CMC/Amido contendo 1% de ZnO ou MgO apresentaram a capacidade de sustentar elevadas populações bacterianas até o 12º dia de incubação.

**Palavras chave:** Polímero, Compatibilidade, Rizóbio, Inoculante.

## ABSTRACT

ROHR, Tiago Gusmão. **Rheological Studies of Carboxymethylcellulose/starch Blends and its applications as Inoculant Carrier**. Seropédica: UFRRJ, 2007. XX p. (Dissertation, Master Science in Chemical Engineering).

This study it had for objective to use rheological techniques to evaluate the compatibilization of the Carboximethylcelulose/Starch (CMC/AM) blends and to identify its application as inoculation carrier. The rheological results of elastic modulus  $G'$  and creep/recovery had shown that the CMC/Starch interaction depends on the polymer concentration in the mixture. High concentration of CMC favors the coexistence of entangled nets increasing the force gel. The results also show that all the examined compositions had presented pseudoplastic behavior. The rheological results also show that ions Magnesium and Zinc act in distinct ways in the mixture. However, the compatibility and gel strength increase with the addition of ions Magnesium and Zinc. Ions Magnesium promotes strong “gel” interactions with two polymers, CMC and starch, while that, the zinc acts together the CMC preferential. Low concentrations of ions favor the intermolecular interactions and the dimensional stability, structures egg box. However, depending on the composition and the type of morphology of the mixtures an amount exists favor the intramolecular hydrophobic associations, causing the precipitation of polymer, structure dimeric junctions. In the diluted solutions, the results of conductivimetric and viscosimetric analyses had shown that the mixtures are immiscible and that the interaction depends on the ionization potential. The separation of phases reduces with the presence of ions, 0,5, 1% of MgO and ZnO. 50/50 and 60/40 CMC/Starch blends contain 1% of ZnO and MgO had presented the capacity to support high bacterial populations until 12° day of incubation.

**Keywords:** Polymer, Compatibility, Rhizobia, Inoculants.

# 1 INTRODUÇÃO

A busca por novos materiais e produtos com características biodegradáveis, não-tóxicos e recicláveis e de fonte renovável, para uso biotecnológico na agricultura, tem sido objeto de investigação científica em todo mundo. Nesse contexto, materiais polímeros, tais como polieletrólitos e hidrogéis têm recebido uma atenção especial, devido a algumas de suas extraordinárias propriedades físico-químicas e físico-mecânicas.

A literatura registra a utilização de alguns polímeros, para uso biotecnológico, como veículo de inoculação, por exemplo, a Poliacrilonitrila e a Goma Arábica. Os resultados dessas pesquisas tiveram baixo impacto científico e tecnológico, uma vez que os mesmos apresentaram limitações inerentes à incompatibilidade dos polímeros estudados em sistemas aquosos contendo microrganismos.

Na nossa visão, essas limitações estão associadas a vários fatores, tais como: a escolha adequada do polímero, as condições de preparação da mistura, a concentração e a presença de outros componentes como íons. Além disso, sob o ponto de vista microbiológico, o veículo deve apresentar algumas propriedades e condições internas favoráveis a manutenção das células por um período suficientemente adequado para sua aplicação como inoculante. Tais combinações de propriedades são, a princípio, difíceis de serem encontradas em um único polímero, seja ele natural ou sintético.

Como estratégia para a obtenção de um material que apresente a combinação de uma ou mais propriedades, visando aplicações tecnológicas, a mistura de dois ou mais polímeros é bastante vantajosa, uma vez que possibilita reunir numa única composição a combinação de duas ou mais propriedades físico-mecânicas desejadas para sua aplicação, a um custo de produção relativamente baixo. No entanto, essa estratégia também apresenta algumas limitações e a mais importante reside no fato de que misturas poliméricas são, na sua grande maioria, imiscíveis, acarretando em uma extensa faixa de separação de fase e, conseqüentemente, em baixas propriedades físico-mecânicas. Essa limitação pode ser contornada através do uso de agentes compatibilizantes que podem ser polímeros funcionalizados ou substâncias de baixo peso molecular capazes de promover uma maior interação entre os polímeros, reduzindo a separação de fases e melhorando as propriedades finais da mistura.

Dentre os muitos polímeros já pesquisados, a carboximetilcelulose e o amido apresentam-se como dois polímeros com muito potencial para aplicações tecnológicas na agricultura, devido as suas boas propriedades físico-mecânicas e baixo custo, conforme será discutido no decorrer desta dissertação. No entanto, as misturas desses dois polímeros têm as mesmas limitações apresentadas pela maioria dos sistemas de misturas poliméricas.

Após uma iniciativa entre o Departamento de Engenharia Química/UFRRJ e a Embrapa agrobiologia começou-se a unir esforços para o desenvolvimento de um inoculante rizobiano para aplicação na agricultura baseado na mistura CMC/amido, direcionado para busca de soluções alternativas que pudessem garantir a eficiência e os benefícios da inoculação através do processo de Fixação Biológica de Nitrogênio e a facilidade de transporte e aquisição do inoculante.

Nesse contexto, o estudo reológico de sistemas poliméricos, seja em gel ou em solução, pode auxiliar a compreensão da formação de estruturas da rede gel, em uma mistura polimérica, bem como avaliar como estas estruturas afetam o comportamento reológico, tanto em condições permanente quanto em deformação por cisalhamento, além de compreender como essas estruturas podem contribuir para o estabelecimento de um ambiente intermolecular favorável para a manutenção e sobrevivência dos microrganismos.

Assim, informações a respeito da estabilidade do produto, processamento, armazenamento e o custo do processo podem ser obtidas através da reologia, prevendo as propriedades de novos produtos durante sua preparação.

A respeito do uso de produtos líquidos, estudo utilizando a técnica de viscosimetria pode fornecer informações importantes sobre a miscibilidade de sistemas de misturas poliméricas, na avaliação do comportamento de um polímero na presença de um determinado solvente e na observação indireta da estrutura de uma macromolécula.

Na perspectiva deste trabalho, as propriedades reológicas e viscosimétricas dessas misturas podem fornecer informações extremamente importantes em relação às características físico-químicas das misturas e sua compatibilidade em termos da sobrevivência dos microrganismos.

As pesquisas aqui apresentadas mostram que a reologia, a viscosimetria e a condutivimetria podem ser utilizadas com sucesso para prever a ocorrência de interações intra e intermoleculares e como essas interações variam com a composição da mistura. Além disso, podem ser correlacionadas ao estudo da estabilidade dimensional da mistura, através de estudo de separação de fases.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRAFICA

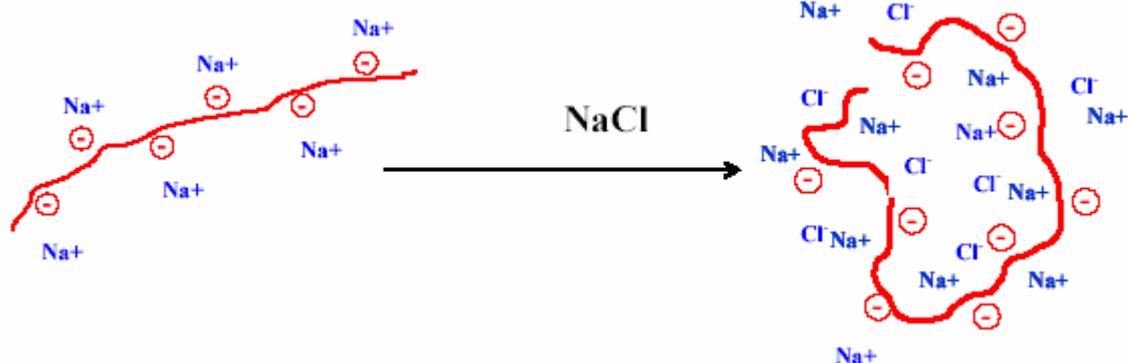
### 2.1 Polieletrólitos: Definições, Classificações e Propriedades.

Polieletrólitos são espécies macromoleculares que, quando colocadas em contato com água ou algum outro solvente ionizante, dissociam-se originando uma molécula polimérica altamente carregada. Tal dissociação é acompanhada por uma pequena carga oposta, chamada de contra-íon, que tende a neutralizar as cargas das unidades poliméricas. (CARUSO, 1999; PATEL, 2005).

O grau de seleção das cargas dos polieletrólitos é um importante fator no ajuste da dureza, uniformidade, estabilidade, inchamento, permeabilidade e de outras importantes propriedades no estudo de polieletrólitos modificados ou de ocorrência natural.

Os géis de polieletrólitos são geralmente formados por estruturas que são mantidas por ligações covalentes, iônicas ou interações de Van der Waals. As ligações de ponte de hidrogênio são um exemplo particular de ligações de van de Waals; são ligações fracas eletrostáticas do tipo dipolo-dipolo com nível de energia baixo (1-10 Kcal/mol), quando comparados com as ligações covalentes, como, por exemplo, a ligação - OH da água (118 Kcal/mol). Essas ligações são fracas quando comparadas com as ligações covalentes e podem ser feitas e desfeitas com relativa facilidade, dependendo das condições do ambiente. Entretanto, as ligações que formam as redes devem ser suficientemente fortes, de modo a garantir suas estabilidades, mesmo em face do movimento das cadeias, provocado pelas variações de temperatura e cisalhamento (RUSSEL, 1982).

Os polieletrólitos, que apresentam elevada carga em sua cadeia principal, tendem a exibir uma estrutura rígida (PATEL, 2005). Entretanto, a adição de sal ou de outra espécie iônica à mistura, pode tornar as cadeias poliméricas mais flexíveis, alterando a conformação do polímero (Figura 1).

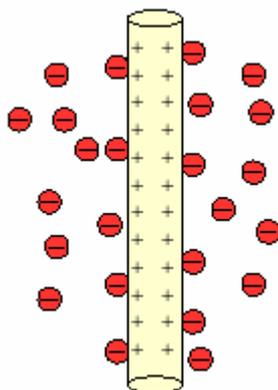


**Figura 1** - Esquema do efeito da força iônica na conformação e forma de uma molécula de polieletrólito em solução (PATEL, 2005)

Considerando o tipo de estrutura molecular, os polieletrólitos podem ser classificados em lineares e ramificados (RMAILE, 2004). Os polieletrólitos lineares caracterizam-se pela conexão de um grande número de átomos, originando uma estrutura linear, denominada espinha dorsal. Como exemplo, pode-se citar a carragena que forma soluções altamente viscosas e também estruturas gelificadas.

Os polieletrólitos podem se associar e formar diferentes tipos de estruturas: a rígida Rod-like ou (*solid-like*), a estrela (*star-shaped*) e a do tipo escovas esféricas (*spherical brushes*) (RAY, 1997; MACDIARMID, 2002; RMAILE, 2004; PATEL, 2005).

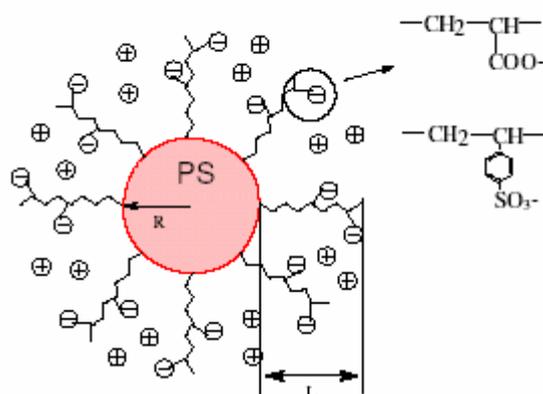
A estrutura do tipo rígida (Rod-like) é bastante estável; sua conformação permanece praticamente inalterada devido à contribuição das interações inter e intramoleculares presentes no sistema. Como resultado, verifica-se a presença de estruturas em forma de haste. Além disso, a estrutura do tipo haste muda muito pouca a sua conformação em função da força iônica e pH, devido ao arranjo conformacional estável da estrutura química desses sistemas (MACDIARMID, 2002; PATEL, 2005). Um esquema representativo dessa estrutura é mostrado na Figura 2. Exemplos desses sistemas são substâncias biológicas como o DNA, o RNA e os hidrocolóides típicos, como a goma xantana (PATEL, 2005).



**Figura 2** - Representação ilustrativa de um polieletrólito que apresenta estrutura do tipo rígida (*rod-like*) (PATEL, 2005)

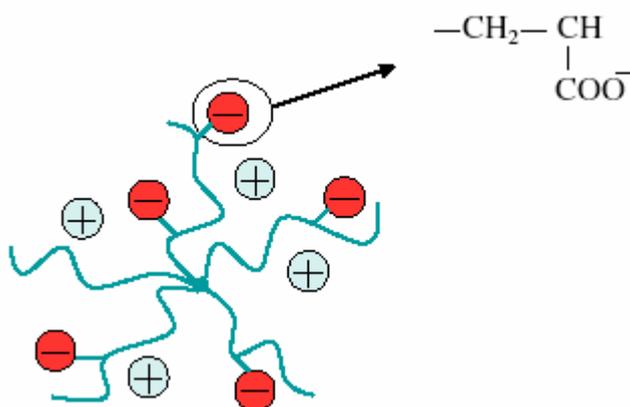
Os polieletrólitos do tipo escova (*brushes*) são formados a partir da fixação das cadeias lineares de polieletrólitos, em qualquer superfície plana ou curva. Se a fixação das cadeias estiver na superfície curva, esses são denominados de polieletrólitos escovas esféricas (*spherical brushes*), ilustrado na Figura 3.

Os Polieletrólitos do tipo escova esférica “*spherical brushes*” têm sido estudados no processo de preparação de copolímeros em bloco por adsorção (WESLEY *et al.*, 2000). Como exemplo, tem-se o sistema formado por partículas que consistem de um núcleo de poliestireno, em que as cadeias lineares de poli-acido-acrílico (PAA) estão conectadas.



**Figura 3** - Representação ilustrativa de um polieletrólito de estrutura do tipo escova esférica (WESLEY *et al.*, 2000)

Os polímeros do tipo polieletrólito estrela (*Star-Chaped*) são macromoléculas ramificadas que carregam um núcleo central pequeno de onde emergem diversas correntes lineares (carregadas ou não carregadas). Diferente dos polieletrólitos do tipo escova esférica, nos quais o núcleo tem um tamanho significativo, os polieletrólitos do tipo estrela possuem núcleo consideravelmente pequeno. A Figura 4 ilustra um polieletrólito com estrutura do tipo estrela.



**Figura 4** - Representação ilustrativa de um polieletrólito de estrutura do tipo estrela formada por muitos núcleos pequenos, com cadeias lineares de polieletrólitos (WESLEY *et al.*, 2000)

Os polieletrólitos modificados pertencem à classe dos chamados polímeros associativos. Nesses sistemas, associações hidrofóbicas intra e intermoleculares competem com as repulsões eletrostáticas, conhecidas como forças de repulsão de Coulomb, induzidas pela presença de cargas, distribuídas na cadeia principal do polímero.

Na literatura, existem três importantes grupos de polímeros que apresentam características associativas, denominados de polímeros associativos: os não iônicos poli (óxido de etileno-b-uretano) hidrofobicamente modificados (HEUR), os derivados de celulose hidrofobicamente modificados (HMHEC) e a emulsão de alcali-solúvel hidrofobicamente modificados (HASE) (GUO *et al.*, 1998). Os HASE fazem parte da categoria dos polieletrólitos aniônicos e exibem propriedades distintas das apresentadas pelos polímeros não-iônicos. Quando ionizados em solução aquosa, as cadeias poliméricas de um polieletrólito

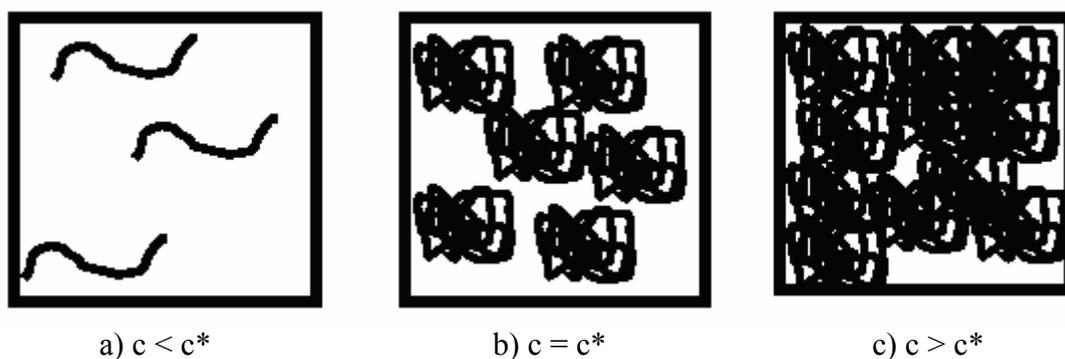
se encontram predominantemente na forma estendida, devido às forças de repulsão das cargas presentes na cadeia principal. A extensão alcançada pelo tamanho das cadeias é afetada pela natureza do grupo hidrofóbico, pela seqüência da distribuição dos eletrólitos e dos grupos hidrofóbicos ao longo da cadeia principal, pela concentração, pelo tipo de íon presente em solução e pela concentração de polímero.

Em estudos envolvendo a carragena, polímero natural, PETZOLD (2006), observou que a repulsão mútua dos grupos sulfatos éster sulfato, carregados negativamente ao longo da cadeia do polímero, faz com que a macromolécula fique rígida e expandida, ao mesmo tempo em que a sua natureza hidrófila deixa a macromolécula cercada por uma camada de moléculas de água imobilizada.

Em pesquisas de Poli(isocianato) modificado com Poli(óxido de etileno) (HASE), GUO e colaboradores (1998), observaram que, em solução aquosa, ocorre a formação de agregados, derivados das interações hidrofóbicas, as quais formam microdomínios. Quando a solução polimérica foi neutralizada com base, os agregados poliméricos tornaram-se ionizados e solúveis em água, devido à mútua repulsão de cargas na cadeia principal do polímero.

Outros estudos correlatos mostraram que o aumento da concentração do polímero, em solução, propicia a formação de associações intermoleculares entre os grupos hidrofóbicos, favorecendo a formação de uma rede entre as cadeias poliméricas (RAY, 1997). A concentração em que as cadeias poliméricas iniciam o emaranhamento denomina-se concentração crítica. Para polímeros neutros e de cadeias longas e para polieletrólitos, a concentração crítica é obtida com baixa concentração, quando comparado com polímeros neutros e de cadeias curtas e que apresentam poucas ramificações (KOLARIC, 2003).

A Figura 5a exemplifica um sistema de cadeias poliméricas de polieletrólitos totalmente diluídas, apresentando uma conformação estendida. Observa-se que com o aumento da concentração de polímero em solução, as cadeias iniciam um emaranhamento que modifica sua conformação, podendo originar uma malha gel, Figuras 5b e 5c.



**Figura 5** - Região de concentração de soluções poliméricas, a) diluída, b) semi diluída e c) concentrada (RAY, 1997; KOLARIC, 2003)

É relevante destacar que a configuração alcançada pela macromolécula pode contribuir decisivamente para melhoria das propriedades reológicas dos polímeros associativos.

A teoria desenvolvida por FLORY (1953), para avaliação das propriedades de fricção das moléculas de polímero, em solução, mostra que a viscosidade intrínseca  $[\eta]$  é proporcional ao volume hidrodinâmico alcançado pela macromolécula em solução, porém inversamente proporcional ao peso molecular do polímero, Equação  $[\eta] = \phi \langle r^2 \rangle^{3/2} / M$ , em que  $\phi$  é uma constante e não depende da constituição, da configuração do polímero e do

solvente, somente da expansão da macromolécula na solução e  $r$  é a distância média entre o início e o final da cadeia polimérica.

Baseado na teoria de FLORY (1953), GOU e colaboradores (1998) mostraram, em seus estudos envolvendo vários polímeros, como por exemplo, o Polimetacrilato de metila (MAA) e o acrilato de etila (EA) modificados com grupos hidrofóbicos (Octil, hexadecil, eicosanil), que o volume hidrodinâmico das cadeias diminui com o aumento da hidrofobicidade do polímero. Em soluções diluídas, as associações hidrofóbicas dessas amostras são predominantemente intramoleculares.

### **2.1.1 Aplicações dos Polieletrólitos**

Em decorrência das suas especiais propriedades físico-mecânicas e físico-químicas, nos últimos quarenta anos, os polieletrólitos foram objetos de intensas investigações científicas. No entanto, o domínio do conhecimento sobre sua conformação, estrutura e interações com outras moléculas é bastante difícil, se comparado com o dos polímeros neutros, uma vez que os polieletrólitos são mais suscetíveis às variações de temperatura, pH, campo elétrico, podendo originar múltiplas conformações, enquanto os polímeros neutros são menos suscetíveis a essas variações.

A despeito das pesquisas científicas ainda serem objeto de inúmeras discussões e, embora os dados experimentais sejam relativamente escassos, as aplicações industriais dos polieletrólitos permeiam vários segmentos tais como: tecnologia de alimentos, materiais, setor farmacêutico, além de expandir suas aplicações a outras áreas das ciências, tais como: física, biologia e engenharia (MACDIARMID, 2002; RMAILE, 2004). Recentemente, estruturas especiais de polieletrólitos contendo partículas inorgânicas vêm surgindo como inovações aplicáveis à indústria eletrônica (PATEL, 2005); novos materiais para liberação controlada de drogas e para nanotecnologia (OTSUKA, 2003). Já no setor de biotecnologia, os polieletrólitos são usados para a imobilização de enzimas. Observa-se, a cada dia, o aumento do campo de aplicações possíveis dos polieletrólitos (MACDIARMID, 2002; BARTLETT, 1993).

A utilização dos polieletrólitos na área de química centra-se, principalmente, na interface de polímeros, materiais, colóides, química analítica e de superfície (PETZOLD, 2006).

Além disso, os polieletrólitos também têm sido usados na preparação de produtos como reagentes de espessamento, modificadores reológicos, melhoradores de viscosidade para xampus, condicionadores, desodorantes e loções para o corpo; em tratamento de águas como agente de retenção; na indústria de polpa e papel, floculação e coagulação para processos de separação sólido-líquido, para retenção de água, para aumentar a força adesiva, na formação de filmes e como protetor coloidal (RMAILE, 2004; MACDIARMID, 2002; DAUTZENBERG, 1994).

## **2.2 Hidrocolóide**

Hidrocolóides são polímeros hidrofílicos de cadeia longa, de origem vegetal, animal, ou sintético, que geralmente contêm muitos grupos hidroxilas e, dependendo da sua estrutura, podem apresentar características de polieletrólitos (PHILLIPS, 2000).

Segundo (PENNA, 2004) os hidrocolóides são polímeros de cadeia longa, de alto peso molecular, extraídos de plantas marinhas, sementes, exsudados de árvores e de colágeno animal. Alguns são produzidos por síntese microbiana, enquanto outros, por modificação de polissacarídeos naturais. Estes polímeros se dissolvem ou se dispersam, em água, para dar um

espessamento ou efeito de aumento de viscosidade e dependendo das suas características estruturais, podem formar géis.

As propriedades físico-mecânicas desses polímeros são influenciadas pelo peso molecular, pela distribuição do peso molecular, pelo tipo de estrutura, pela sua origem natural ou sintética e pelo método de preparação (PHILLIPS, 2000; CHAPLIN, 2006).

Os hidrocolóides se diferenciam em função de suas configurações, distribuição espacial dos monômeros formadores, ramificações e do fato de possuírem ou não características de polieletrólitos (PENNA, 2004; MACDIARMID, 2002). Os hidrocolóides podem exibir uma larga escala de conformações em solução, uma vez que ao longo da cadeia polimérica, as ligações podem girar livremente dentro da região intermolecular, podendo alterar as propriedades físicas das soluções. (CHAPLIN, 2006).

LARA (1991), em estudos com a carragena, um hidrocolóide natural, observou que a viscosidade da solução, composta pela carragena aumenta em razão do aumento da concentração de polímero; este aumento da viscosidade resulta de uma maior interação entre as cadeias de polímeros.

Outros polímeros tais como: alginatos, gelanas e xantanas, comumente formam estruturas multi-helicoidais (SUTHERLAND, 1994) e podem se agregar através de ligações de hidrogênio, para formar géis altamente hidratados e viscoelásticos (ROSS-MURPHY, 1996).

Os hidrocolóides, com propriedades de polieletrólitos, podem apresentar estruturas rígidas e estendidas. Como exemplo de hidrocolóides de cadeia estendida pode-se citar a goma xantana que possui um acentuado caráter viscoelástico, devido a sua conformação rígida, se comparado com outras gomas de polissacarídeos, tais como: a goma guar, a goma locusta, a carboximetilcelulose de sódio, o alginato de sódio, dentre outras. (URLACHER & NOBLE, 1997).

Os hidrocolóides devido às suas propriedades especiais, podem ser utilizada na suspensão, floculação, estabilização de espuma, formação de película, controle da cristalização, inibição de sinerese, encapsulação e formação de filmes. Podem atuar como clarificantes, agentes de corte, encapsulação, revestimento, agente de suspensão, turvação, desmoldante, floculante, geleificante, incorporador de ar, retentor de umidade, emulsificante, espessante, estabilizante (PENNA, 2004; PHILLIPS, 2000).

Todos os hidrocolóides apresentam duas propriedades importantes: gelificação e espessamento, às quais se configuram em maior ou menor extensão. Essas propriedades estão relacionadas com o peso molecular, a presença ou não de grupos funcionais na molécula, a temperatura do meio e com as interações de outras espécies do meio, como por exemplo, outros hidrocolóides e íons (PENNA, 2004).

O órgão que regula administração de Medicamentos e Alimentos dos Estados Unidos, FDA- “Food and Drug Administration”, reputa os hidrocolóides como compostos reconhecidamente seguros, GRAS- “generally recognized as safe” (PENNA, 2004).

### **2.2.1 Classificação dos hidrocolóides**

Os hidrocolóides podem ser agrupados em três categorias principais: a) gomas naturais, b) gomas modificadas ou semi-sintéticas, baseadas em modificações químicas das gomas naturais e c) gomas sintéticas, preparadas por síntese química total.

A seguir apresentamos vários exemplos de gomas (PENNA, 2004).

### (a) Gomas naturais:

#### 1- Polissacarídeos

- *Exsudato de plantas*: Arábica, Tragacante, Karaya, Ghatti;
- *Extraídas de plantas*: Pectina e Arabinogalactana;
- *Semente de planta*: Alfarroba (LBG), Guar, “Psyllium”, “Quince”;
- *Extratos de algas marinhas*: Agar, Alginato, Carragena, Furcellarana;
- *Amido*: Milho, Trigo, Arroz, Sorgo, Amido de tubérculos, Batata, mandioca;

#### 2- Proteínas

- *Animal*: Gelatina, Albumina, Caseína;
- *Vegetais*: Proteína de soja.

### (b) Gomas Modificadas ou Semi Sintéticas:

- *Derivadas de celulose*: Carboximetilcelulose, Metilcelulose, Hidroxietilcelulose, Hidroxipropilmetilcelulose e Hidroxipropilcelulose;
- *Gomas de fermentação microbiana*: Dextrana, gelana e Goma xantana;
- Alginato de propileno glicol;
- Amidos pré-gelatinizados;
- Amidos modificados: Carboximetil amido, Hidroxietil amido, Hidroxipropil amido.

### (c) Gomas Sintéticas:

- *Polímeros vinílicos*: Polivinilpirrolidina (PVP), Polivinilálcool (PVA), Polímero carboxivinil, (Carbopol) e Polímeros de óxido de etileno.

Para a escolha e a aplicação de um determinado hidrocolóide, além de considerar as propriedades funcionais desses polímeros, deve-se considerar também outros fatores relevantes, tais como: a) *Aparência do produto final*: gelatinidade, maciez e habilidade para fluir, b) *Compatibilidade*: com os constituintes funcionais do sistema e com aditivos funcionais e inertes do sistema, c) *Conservação*: condições bacteriológicas, compatibilidade com conservantes e com bactérias, d) *Considerações legais*: toxicidade, “GRAS”, padrões de identidade e níveis permitidos, e) *Estabilidade*: temperatura, umidade, tempo e embalagem, f) *Propriedades*: não iônica, estabilidade ao ácido, formador de filme e estabilizador de espuma, g) *Tipo de aplicação*: mistura seca, líquido concentrado ou diluído, gel ou pasta, h) *Uso combinado*: Efeito sinérgico e efeitos antagônicos e i) *Viscosidade*: consistência, tixotropia e dilatabilidade (PENNA, 2004).

### 2.2.2 Solubilidade dos Hidrocolóides

O interesse por hidrocolóides baseia-se na habilidade que possuem para formar soluções viscosas géis, além de apresentarem efeitos estabilizantes. Tais propriedades somente se manifestam após a completa solubilização das moléculas de hidrocolóides. Quando solubilizadas, as moléculas são capazes de se reorganizarem de duas maneiras distintas: a) pela retenção de moléculas de água - efeito de espessamento e b) pela construção de redes envolvendo zonas de ligação - efeito de gelificação (PENNA, 2004).

A gelificação é um processo em que as cadeias poliméricas se ligam fisicamente, umas às outras, enquanto mantém ou aumentam suas ligações com a água.

A precipitação é o processo em que as cadeias poliméricas se ligam, através dos grupos ou zonas hidrofóbicas, reduzindo sua interação com a água (PADMANABHAN, 2003). Eventualmente, observa-se a agregação de moléculas, de modo a terminar

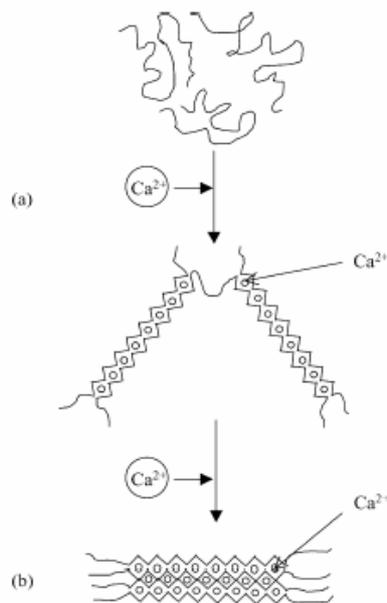
praticamente toda a interação das cadeias poliméricas com a água, separando-se, completamente, da fase aquosa. Enquanto as interações hidrofílicas são mediadas pela água, facilitando a gelificação; as interações hidrofóbicas expõem a água, facilitando a precipitação (TANFORD, 1980).

Os hidrocolóides, com características de polieletrólitos, são mais solúveis que os hidrocolóides neutros; este comportamento decorre das interações hidrofílicas formadas pela presença de íons e cargas, além das interações eletrostáticas existente no sistema. No entanto, a cinética de hidratação depende de muitos outros fatores tais como: peso molecular, tipo de solvente, temperatura e modo de preparação. Ressalte-se, por exemplo, que as gomas xantana, guar e a carboximetilcelulose são solúveis a frio, enquanto a carragena e muitos alginatos completam sua solubilização, em contato com água quente (PENNA, 2004).

### **2.2.3 Efeito de Íons nos Hidrocolóides**

Os íons exercem um importante papel na formação das associações e no tipo de estrutura apresentada pelas cadeias poliméricas. PADMANABHAN e colaboradores (2003) e FLEMMING e colaboradores (2001) têm mostrado o efeito da presença de cátions cálcio e magnésio nas propriedades mecânicas de biofilmes de hidrocolóides, verificando um aumento do módulo elástico do biofilme estudado.

DIZIEZAK (1991) e KÄISTNER (1996) mostraram que a presença de íons, em soluções contendo alginatos e a carboximetilcelulose (CMC), induz à gelificação. Por se tratar de polímeros com caráter aniônico, carga negativa, a presença de contra íons ou cátions resulta num decréscimo das interações repulsivas intramoleculares. Segundo PADMANABHAN e colaboradores (2003), a adição de íons cálcio divalente reduz a repulsão intramolecular e contribui para formação de pontes iônicas, entre grupos ou zonas, contendo cargas negativas, presentes na cadeia do polímero, favorecendo as interações intermoleculares. A formação de interações intermoleculares é acompanhada de uma mudança conformacional das cadeias do polímero, resultando em uma extensa rede de ligação cruzada física, a qual é responsável pela formação de uma estrutura macromolecular denominada de “*egg box*”, figura 6 a, sendo traduzida experimentalmente pelo aumento da gelificação da mistura (CLARE, 1993; POWELL, 1979; SMIDSRØD & HAUG, 1971).

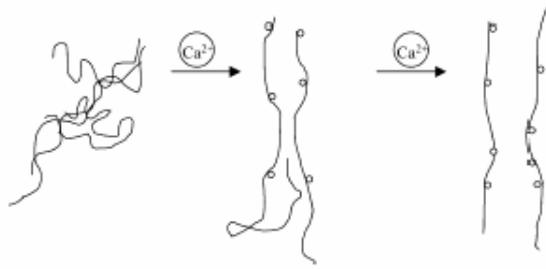


**Figura 6** - Modelo para hidrocolóides polieletrólitos de formação rede gel: (a) zona ““egg-box””, (b) Altos agregados (CLARE, 1993; POWELL, 1979; SMIDSRØD & HAUG, 1971)

O excesso de íon na formação de rede gel dos hidrocolóides pode acarretar a destruição das estruturas formadas, Figura 6 a, originando novas estruturas conhecidas na literatura como o modelo de Zona de junção “*dimeric junction zone*”, Figura 6 b. Além dos modelos descritos acima, outros modelos têm sido propostos para formação dessas estruturas e formação de redes gel (PADMANABHAN *et al.*, 2003).

Diferente dos alginatos e da carboximetilcelulose, os amidos e as dextranas são hidrocolóides neutros e não possuem caráter de polieletrólitos. Mesmo com a ausência de íons, interações atrativas hidrofóbicas intermoleculares podem estar presentes nas soluções, contribuindo para o aumento da gelificação. Entretanto, o excesso de íons no sistema, resulta na eliminação da gelificação e na ocorrência da precipitação do polímero. Desta forma, a viscosidade da solução retorna à solução pura do sal de íon, ocorrendo uma diminuição da viscosidade intrínseca. (PADMANABHAN *et al.*, 2003). A Figura 7 representa um esquema de gelificação de hidrocolóides com características de polieletrólitos.

A adição de íons no sistema induz a uma competição eletrostática, diminuindo a magnitude das interações hidrofílicas. O excesso de íons pode intensificar interações hidrofóbicas, originando um efeito conhecido, com efeito, “*salting out*” (BERGETHON & SIMONS, 1990). No efeito “*salting out*”, o aumento da concentração de íons resulta numa maior solvatação das moléculas de água, diminuindo a hidratação dos segmentos hidrofóbicos das cadeias do hidrocolóide e potencializando a interação entre esses grupos. A diminuição de interações hidrofílicas e o aumento das hidrofóbicas, concorrem para diminuição da gelificação.

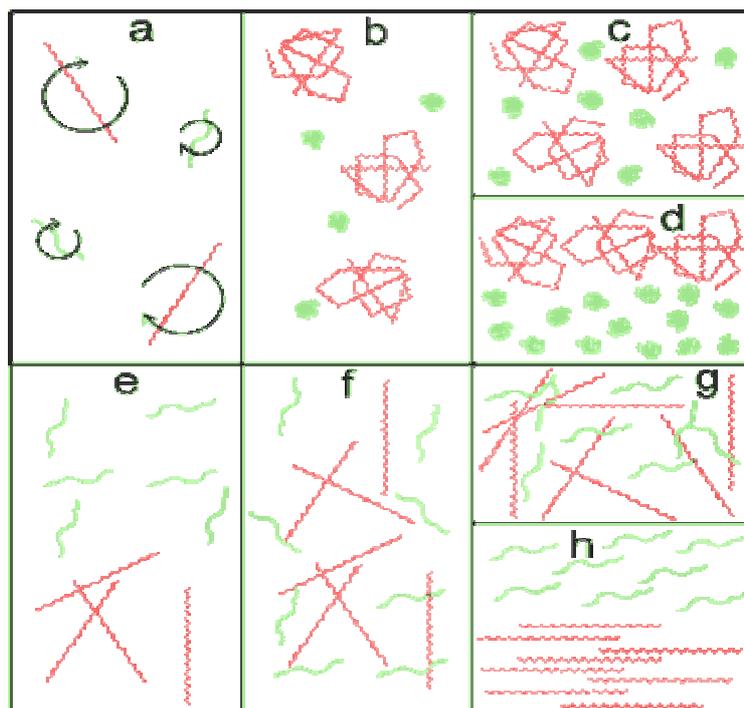


**Figura 7** - Modelo proposto para interação no sistema hidrocolóide neutro-íon (PADMANABHAN *et al.*, 2003)

#### 2.2.4 Misturas de Hidrocolóides

A estratégia de preparação de misturas de hidrocolóides, visando à obtenção de géis, com boas propriedades físico-mecânicas, é muitas das vezes vantajosa, uma vez que possibilita reunir, num só material, a combinação de duas ou mais propriedades físico-mecânicas desejadas para a sua aplicação (OPPERMANN *et al.*, 1992).

Quando os hidrocolóides são misturados em concentrações baixas, grandes volumes de solvente podem ser aprisionados dentro de seu raio de giração, Figura 8a. As cadeias macromoleculares de cada polímero podem se enovelar formando estruturas globulares, Figura 8b. Este processo entrópico ocasiona a diminuição no grau de liberdade do polímero. Logo, um aumento da concentração pode causar separação de fases, figura 8c e d. Diferentes associações e interações polímero-polímero e polímero-solvente, podem resultar num emaranhado misturado, Figura 8f, ou num emaranhado de fases, Figura 8e. O emaranhado misturado pode formar gel, Figura 8g. Em concentrações mais elevadas, a separação de fase pode acontecer de modo a facilitar a liberdade de movimento. Isto ocorre devido à similaridade nas formas moleculares do hidrocolóides presentes na mistura, Figura 8 h. A Figura 8 ilustra a discussão apresentada acima (CHAPLIN, 2006).



**Figura 8** - Conformação das misturas de cadeias poliméricas em solução (CHAPLIN, 2006)

A incorporação de carboximetilcelulose, exemplo de hidrocolóide, em soluções de amido tem sido objeto de vários estudos científicos, principalmente no que se refere à modificação das propriedades reológicas do amido. Segundo YOO (2005), as misturas de CMC e amido modificam as propriedades reológicas finais dos componentes e adequando os valores de viscosidade para o seu processamento, aplicabilidade e estabilidade em soluções aquosas.

ALLONCHE e colaboradores (1989), MARTÍNES-PADILLA e colaboradores (2004) e SUDHAKAR (1996) estudaram as propriedades viscoelásticas de misturas de hidrocolóides com amido. Os resultados obtidos nessas pesquisas mostram que a adição de hidrocolóides, com características de polieletrólitos, em particular o CMC, aumenta o módulo elástico da mistura, devido à formação de estruturas rígidas “*solid-like*”.

No estudo realizado com a mistura entre a goma xantana e o amido observou-se que o aumento da quantidade de goma presente na mistura promove um aumento na viscosidade da mesma, influenciando a gelatinização e a retrogradação do amido. Esses resultados foram atribuídos às fortes associações da amilose com o hidrocolóide (ABDULMOLA, 1996; CHRISTIANSON, 1981).

ROSS-MURPHY (1995 e 1996) ao realizar um importante trabalho utilizando misturas de amido e gomas, observou que a adição de goma xantana e/ou goma guar em misturas com amido aumenta as características reológicas e a elasticidade da solução. Os pesquisadores verificaram que a mistura xantana/amido apresenta um caráter mais elástico, quando comparado às misturas envolvendo goma guar/amido, devido à presença de estrutura conformacional rígida e ordenada conferida pela presença da goma xantana, possibilitando assim, um maior reforço da estrutura tridimensional da pasta de amido.

Mesmo considerando o grande número de pesquisas a respeito de misturas envolvendo amido e hidrocolóides, muitos aspectos em relação às interações inter e intramoleculares, sobre a reologia do sistema e a estabilidade dimensional dessas misturas ainda necessitam de

uma melhor investigação científica (BAHNASSEY, 1994; CHRISTIANSON, 1981; ROJAS, 1999).

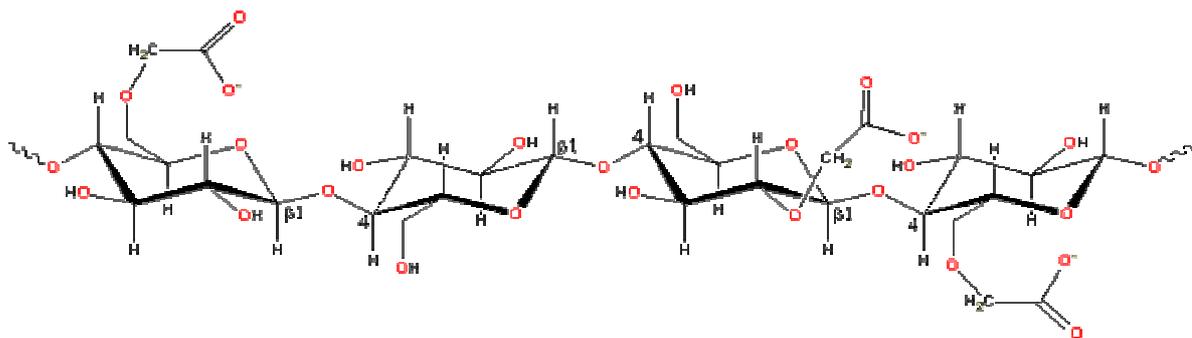
Considerando que nesta dissertação, trataremos do estudo da mistura entre a carboximetilcelulose e o amido, a seguir serão apresentadas algumas importantes informações sobre esses dois polímeros.

### 2.3 Carboximetilcelulose (CMC)

A Carboximetilcelulose (CMC), obtida através da reação da celulose com monocloroacetato de sódio, é um hidrocolóide que contribui para formação de gel, na retenção de água, além de apresentar propriedades de polieletrólito (KÄISTNER, 1996).

A presença de substituintes com grupos  $-\text{CH}_2\text{-COOH}$  na cadeia e celulose produz um afastamento das cadeias poliméricas e permite uma maior penetração de água, conferindo a CMC solubilidade em água a frio.

A estrutura da CMC é baseada no polímero de  $\beta$ -(1,4)-D-glucopiranosose da celulose (Figura 9).



**Figura 9** - Molécula da Carboximetilcelulose (KÄISTNER, 1996)

A Estrutura da celulose permite substituição de três grupos hidroxilas em cada molécula de glucose. Entretanto, um grau de substituição de 0,9 grupos OH/glucose é suficiente para conferir as propriedades desejadas.

Devido as suas propriedades, tais como: solubilidade na água fria e quente, aumento da viscosidade na solução, habilidade para formar filme, adesividade, características de suspensão, retenção da água, resistência a óleos, gorduras e solventes orgânicos, o CMC tem uma ampla aplicação, tanto na formulação de muitos produtos alimentícios, quanto no melhoramento de seus processamentos. (ALHAMDAN & SASTRY, 1990; PILIZOTA *et al.*, 1996).

Em soluções diluídas, as moléculas de CMC apresentam-se, na maior parte, estendidas (*rod-like*), devido à repulsão eletrostática presente ao longo da cadeia principal do polímero, apresentando um maior raio hidrodinâmico. Em soluções concentradas, as moléculas de CMC se enovelam, ocorrendo o emaranhamento, alcançando a forma de gel termo reversível (KÄISTNER, 1996; KÄISTNER, 1997).

O Quadro 1 mostra algumas informações referentes às propriedades e aplicações da carboximetilcelulose.

### Quadro 1 - Informações sobre a carboximetilcelulose (MANO & MENDES, 1998)

Preparação	<ul style="list-style-type: none"><li>• Modificação Química. Celulose, ácido monoclórico-acético, hidróxido de sódio, água, 20-100°C</li></ul>
Propriedades	<ul style="list-style-type: none"><li>• Peso Molecular: -; d: 1,59</li><li>• Cristalinidade: amorfo; Tg: -; Tm: 250°C dec</li><li>• Material termorrígido físico. Solubilidade em água. Atacável por microorganismos.</li></ul>
Aplicações	<ul style="list-style-type: none"><li>• Em cosméticos: espessante em loções, xampus, etc.</li><li>• Em alimentos: espessante em preparações dietéticas.</li><li>• Em tintas: espessante em emulsões aquosas.</li></ul>
Nomes comerciais	<ul style="list-style-type: none"><li>• Tylose.</li></ul>
Observações	<ul style="list-style-type: none"><li>• A solubilidade de CMC depende do grau de substituição. A substituição das hidroxilas pelas carbometoxilas reduz as ligações hidrogênicas, libera as macromoléculas e aumenta a solubilização em água.</li><li>• CMC industrial tem DS entre 0,4-0,8.</li></ul>

Os derivados de celulose, solúveis em água, caracterizam-se por serem compostos que apresentam aplicações tecnológicas importantes. A maior parte deles é substituída ionicamente e, dependendo do grau de substituição do polímero, pode conferir à estrutura, propriedades físico-mecânicas específicas para uma determinada aplicação. Por exemplo, a carboximetilcelulose (CMC), pode ser utilizada como um agente floculante ou espessante em várias aplicações, dependendo do grau de substituição dos seus grupos carboxílicos (KÄISTNER, 1997).

A densidade de carga dos compostos de CMC depende do grau de substituição nas reações de modificação da celulose e isso tem uma influência direta nas propriedades macroscópicas da solução.

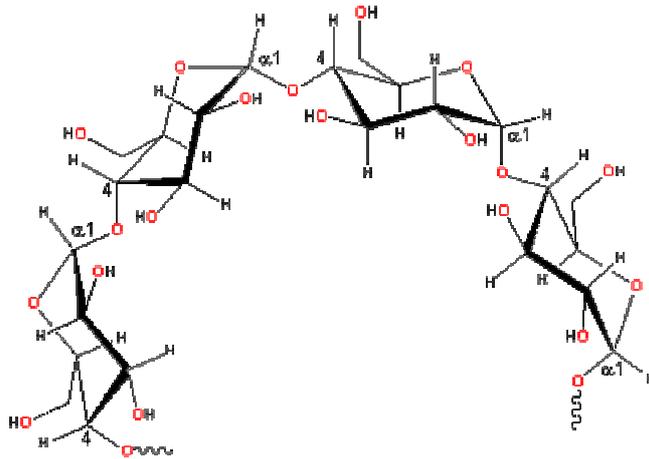
Em soluções diluídas, os polieletrólitos estão em uma conformação estendida por causa da repulsão eletrostática dos seus centros carregados. Esse comportamento para amostras da CMC tem sido mostrado por HANSS e colaboradores (1973) utilizando medidas de birrefringência eletrostática, em que, os resultados apontaram que o tempo de relaxação das cadeias poliméricas é devido à rotação das cadeias rígidas de baixos pesos moleculares. Para CMC com elevados pesos moleculares, os autores verificaram que os tempos de relaxação estão associados ao movimento da cadeia principal do polímero que apresentam conformação em ziguezague, também conhecido como estruturas “*worm-like*” (ODIJK, 1979; BIRD, 2005).

## 2.4 Amido

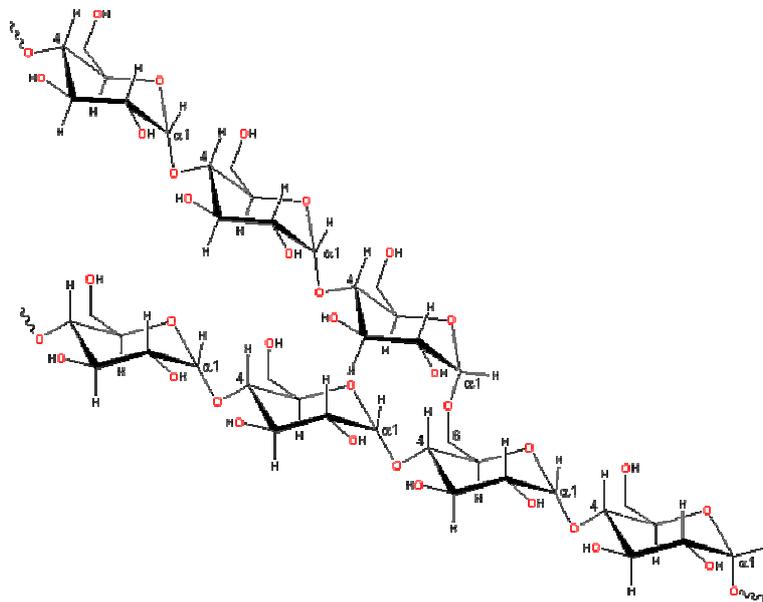
O amido é um homopolissacarídeo formado por duas frações: amilose e amilopectina. A primeira composta por unidade de glucose com ligações glicosídicas  $\alpha$  1-4 e a segunda, por unidades de glucose unidades em  $\alpha$  1-4 com cadeias laterais de glucose ligadas em  $\alpha$  1-6, formando as ramificações características desta molécula (BILIADERIS, 1997).

As estruturas apresentadas por essas moléculas podem ser representadas por uma estrutura aproximadamente linear para amilose, que pode formar estruturas helicoidais, e estruturas ramificadas para amilopectina, Figuras 10 e 11 (BILIADERIS, 1997).

Pesquisas científicas têm mostrado que quando hidratadas, as moléculas de amilose ocupam uma área superficial maior quando comparada com as moléculas de amilopectina. Além disso, por apresentar uma estrutura sem ramificações, duas ou mais moléculas de amilose podem interagir através de ligações de hidrogênio formando agregados e regiões micelares onde pode haver presença de cristais. Na amilopectina a interação entre as cadeias é parcial e ocorre preferencialmente pelas extremidades das moléculas (BULÉON *et al.*, 1998; GALLANT, 1992; TESTER, 2004).



**Figura 10** - Estrutura da amilose (BILIADERIS, 1997)



**Figura 11** - Estrutura da amilopectina (BILIADERIS, 1997)

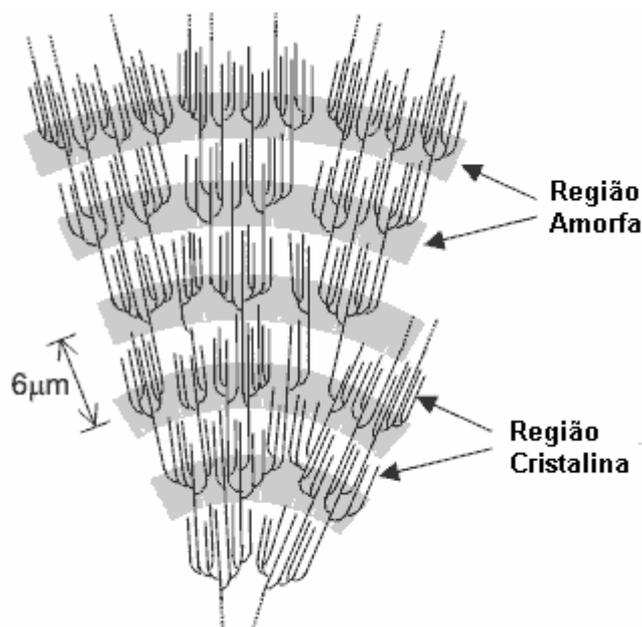
Uma das propriedades mais importantes do amido é a gelatinização, que lhe permite absorver, no aquecimento, até 2500 vezes o seu peso em água. Quando resfriadas, as cadeias poliméricas do amido se reagrupam, liberando água e quebrando a estrutura do gel formado (TESTER, 2004).

Quando a suspensão aquosa de amido é aquecida, as ligações, relativamente fracas, presentes nas áreas amorfas entre as micelas cristalinas, se dissociam ocorrendo a expansão tangencial e hidratação progressiva, formando uma rede de moléculas, as quais são mantidas

unidas pelas micelas formadas pelas moléculas de amilose. Esse processo é conhecido como gelatinização. A figura 12 mostra a estrutura dentrítica da amilopectina (PARKER, 2000; BULÉON *et al.*, 1998).

A retrogradação é o processo que ocorre quando as moléculas de amido gelatinizadas começam a se associar novamente, através de pontes de hidrogênio, favorecendo uma estrutura mais ordenada. Sob condições favoráveis, esta estrutura ordenada pode originar uma estrutura cristalina (PARKER & RING, 2000).

Tradicionalmente usado na indústria de alimentos, o amido é um ingrediente que apresenta alto valor calórico e melhoria de propriedades funcionais, em sistemas alimentícios. Trata-se de uma matéria-prima renovável, biodegradável, não tóxica, cuja extração pode ser através das raízes e dos tubérculos, como a mandioca e a batata, bem como dos cereais como, o trigo, o milho e o arroz. (VAN DER BURGT *et al.*, 2000). A estrutura macromolecular do amido lhe confere propriedades particulares, tais como: solubilidade, viscosidade, poder de gelatinização ou de adesão. Dependendo do tipo, o amido pode, dentre outras funções, servir como espessante, facilitar o processamento, fornecer textura, fornecer sólidos em suspensão e proteger os alimentos durante o processamento. Ademais, o amido pode servir de matéria prima na indústria têxtil, podendo ser utilizado na elaboração de compostos farmacêuticos e de materiais termoplásticos biodegradáveis, bem como na produção de resinas naturais. (CEREDA, 2001).



**Figura 12** - Regiões amorfa e cristalina da amilopectina (PARKER, 2000; BULÉON *et al.*, 1998)

## 2.5 Técnicas Utilizadas para Avaliação das Propriedades Reológicas e Interações dos Hidrogéis.

### 2.5.1 Reologia

*Rheologia* é a ciência que estuda a deformação e o fluxo da matéria. Segundo SCHLUMBERGER (1982) ela é um ramo da física e se relaciona com a mecânica dos corpos deformáveis. A etimologia da palavra *rheologia* tem raiz e busca significado nos vocábulos gregos rheo = deformação e logia = ciência ou estudo. Portanto, reologia é a ciência que

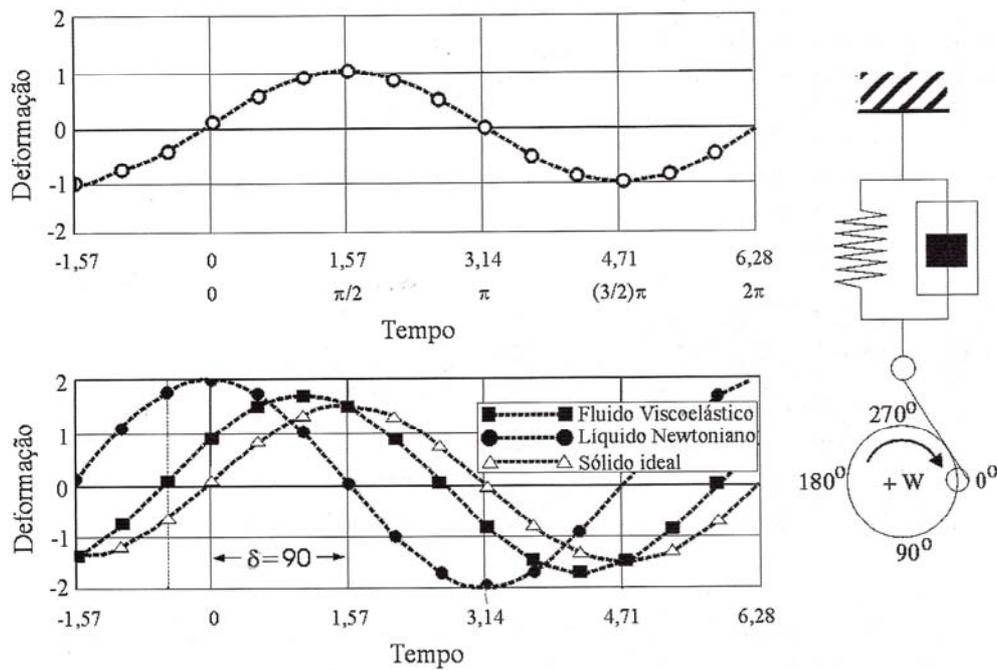
estuda como a matéria se deforma ou escoar, quando submetida a esforços originados por forças externas. Embora a teoria da reologia trate o fenômeno da deformação como sendo reversível, a irreversibilidade está muitas vezes presente. As propriedades reológicas de uma substância, por vezes, mostram-se dependente do tempo e da taxa de cisalhamento ou variam com a continuidade da deformação (BARNES *et al.*, 1991).

As soluções de polímeros e os polímeros fundidos têm comportamento reológico qualitativamente diferente, daquele observado nos fluidos newtonianos. Isto se deve ao fato de conter cadeias de elevado peso molecular, com muitos graus internos de liberdade. Suas viscosidades dependem dos gradientes de velocidade, podendo, adicionalmente, apresentarem ‘efeitos elásticos’ pronunciados. Para caracterizar fluidos não newtonianos, devemos medir, não só a viscosidade, como também as tensões normais, bem como as respostas viscoelásticas (BIRD, 2005).

O estudo reológico de sistemas poliméricos tem auxiliado, tanto na compreensão da estrutura molecular de muitos tipos de polímeros, quanto na forma como esta conformação estrutural afeta o comportamento reológico, quer em condições permanentes, quer em deformação intermitente. A viscosidade e a elasticidade são as duas faces que tendem a caracterizar a maneira como um material reage a uma tensão imposta (MACHADO, 2002).

Os polímeros hidrogéis, com características de polieletrólitos, são fluidos pseudoplásticos, que apresentam comportamento viscoelástico e respostas mecânicas diferenciadas, quando comparados com os fluidos newtonianos (BARNES *et al.*, 1991).

O desenvolvimento teórico da viscoelasticidade, estudado por SCHRAMM (1994), aborda a combinação de modelos em série, paralelo, ou associações destas, considerando modelos ideais. Das teorias que consideram o problema do comportamento viscoelástico dos fluidos, a desenvolvida por KELVIN-VOIGT, combina os modelos de mola e amortecedor, através de um arranjo paralelo, tal como ilustra a Figura 13. Os líquidos ideais, como por exemplo os líquidos newtonianos apresentam onda de tensão exatamente  $90^\circ$  fora de fase com a deformação. Um sólido elástico ideal tem a onda de tensão em fase com a deformação. Para materiais viscoelásticos, a onda de tensão fica entre 0 e  $90^\circ$  apresentando um ângulo de perda característico de materiais viscoelásticos.



**Figura 13** - Testes oscilatórios com: a) fluido viscoelástico considerando o modelo de Kelvin-Voigt; b) líquido Newtoniano; e c) sólido elástico ideal (SCHRAMM, 1994)

O Quadro 2 apresenta os parâmetros viscoelásticos mais freqüentemente registrados nos testes dinâmicos. Esses parâmetros são usualmente comparados, na medida do possível, com os parâmetros viscosos, conhecidos pela viscosimetria rotacional, uma vez que esta é amplamente empregada nas indústrias de controle de processos, nos campos de petróleo para especificações de rotina, nos laboratórios de acompanhamento e certificação, e nos centros ou instituições de pesquisa aplicada (SCHRAMM, 1994; MACHADO, 2002).

**Quadro 2** - Interpretação e comparação dos parâmetros viscoelásticos e viscosos (MACHADO, 2002)

<b>Grandeza Viscoelástica</b>	<b>Significado/Conceito</b>	<b>Grandeza viscosa</b>	<b>Significado</b>
<b>G'</b> Módulo de rigidez ou de armazenamento	Reflete a tensão contida armazenada no material durante a deformação e/ou cisalhamento, pronta a ser restituída.	<b>Tensão</b> Tensão devido à viscosidade	Avalia a energia armazenada no fluido após um determinado período de cisalhamento
<b>G''</b> Módulo de perda ou de cisalhamento	Expressa a tensão que é dissipada para o meio durante a deformação e/ou cisalhamento do material.	<b><math>\tau</math></b> Tensão de cisalhamento	Corresponde a tensão de cisalhamento normalmente obtida, quando os efeitos elásticos não são considerados ou são desprezíveis.
<b>G*</b> Módulo complexo ou de rigidez total	Expressa a tensão resultante da composição dos módulos de armazenamento e cisalhamento.	<b>Gi e Gf</b> Géis inicial e final	Obtida em viscosímetro rotativo através do esforço por unidade área que resulta em uma área definida.
<b><math>\mu^*</math></b> Viscosidade complexa ou dinâmica	Relação entre a tensão de cisalhamento e a taxa de deformação angular viscosidade aparente.	<b>Gi e Gf</b> Géis inicial e final	Relação entre a taxa de cisalhamento e a tensão cisalhante

No caso de misturas poliméricas, os parâmetros viscoelásticos, apresentados no Quadro 2, dependem da característica estrutural de cada polímero que compõe a mistura e do peso molecular. Sendo assim, a análise adequada das propriedades viscoelásticas dessas misturas pode fornecer informações importantes, que permitam estimar as propriedades finais dessas misturas (MACHADO, 2002).

Em reometria oscilatória são utilizados vários testes para a caracterização do comportamento reológico de polímeros, dentre eles destacam-se:

**a) Teste de fluência e recuperação**

É um teste contínuo para caracterização da amostra. É muito utilizada para simular a vida útil de materiais, em engenharia de alimentos, e controlar a tensão e fenômenos, como a sedimentação. Neste teste, uma tensão constante é aplicada no material, resultando em medidas de deformação, permitindo determinar a viscosidade no cisalhamento zero e a deformação elástica/compliança.

**b) Teste de variação da frequência**

Esse ensaio é utilizado para caracterizar a conformação e as interações intermoleculares de sistemas poliméricos em diferentes estados de coesão, como soluções macromoleculares e géis, fornecendo informações sobre o comportamento elástico e viscoso das amostras, em diferentes frequências/aplicação de cisalhamento, sem que haja quebra das cadeias poliméricas. Para mistura gel, a curva reológica desse ensaio caracteriza-se pela presença de um platô típico.

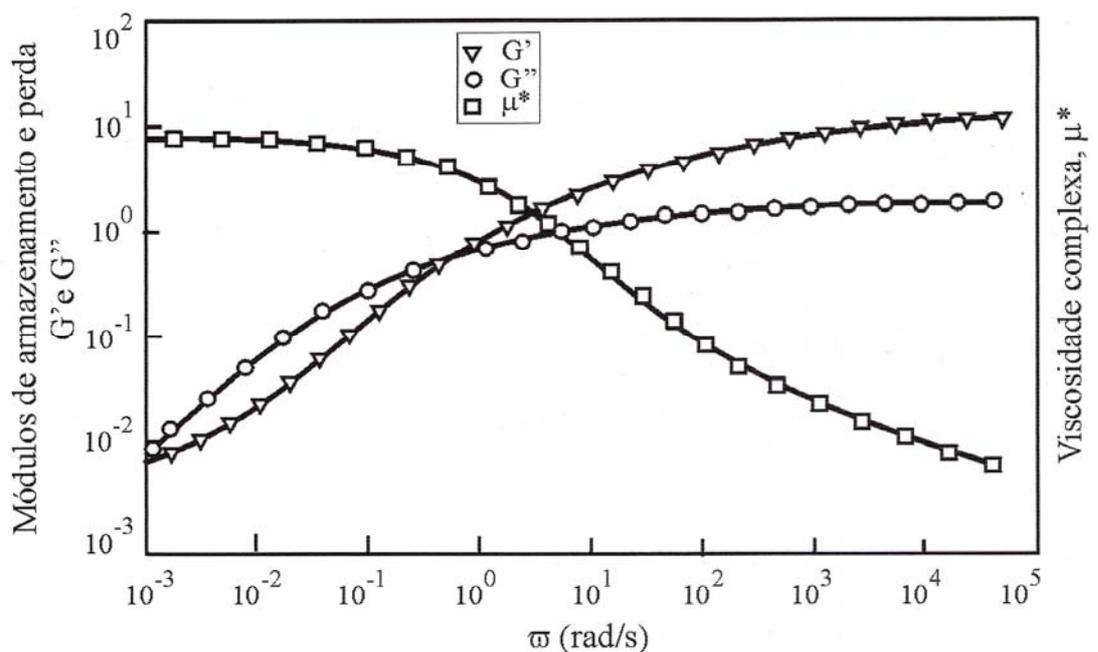
### c) Teste de rampa de tensão

Nesse teste é observado o comportamento reológico da amostra, com o aumento da tensão em função do tempo de ensaio. É utilizado para determinar o ponto de quebra do gel e a ruptura das cadeias poliméricas. Esse teste pode ser realizado fundamentalmente de duas maneiras: a primeira, aplicando-se um aumento de tensão com o tempo, na faixa de tensão que antecede a quebra das cadeias, o que origina pequenas deformações na amostra. Antes da quebra do gel, ou do escoamento da amostra, o material tende a se estabilizar rearranjando suas estruturas provocando resistência a tensão aplicada, provocando uma recuperação elástica da amostra. Nessa região, espera-se uma validade do modelo da lei de Hooke; a segunda, para ensaios de rampa de tensão acima do ponto de quebra das cadeias poliméricas. Nessa região espera-se um desvio do comportamento citado. A diferença entre essas duas regiões é interpretada como ponto de fluidez (yield point).

### d) Varredura de tensão

Determina a estabilidade da amostra através de ensaio de tensão aplicado e fornece informações sobre a região de viscoelasticidade linear e sobre o comportamento da diminuição da viscosidade com o cisalhamento.

Os testes dinâmicos oscilatórios fornecem importantes informações acerca dos parâmetros reológicos, e de suas variações com tensão aplicada ou com a variação da frequência aplicada. Um exemplo importante é o estudo do comportamento reológico da goma xantana, um dos polímeros mais utilizados na indústria de petróleo, Figura 14. Nessa figura, observa-se o comportamento viscoelástico e pseudoplástico da goma xantana. Verifica-se que a viscosidade diminui com a frequência e que o módulo elástico é maior que o viscoso, em frequências maiores. Sob altas frequências, os movimentos moleculares ficam restritos e o sistema se comporta ou tende a se comportar como um sólido, assim,  $G'$  predomina sobre  $G''$ .



**Figura 14** - Teste dinâmico oscilatório representativo de uma pseudo-solução polimérica. Dispersão de goma xantana com concentração de 3 g/l (MACHADO, 2002).

Os hidrocolóides, com propriedades de polieletrólitos, também apresentam comportamento viscoelástico. A elasticidade ocorre quando o polímero está emaranhado, e provocando a resistência ao fluxo de escoamento. As misturas de hidrocolóides podem apresentar um efeito sinérgico, associando-se para precipitar ou para formar sistemas bifásicos incompatíveis (PHILLIPS & WILLIAMS, 2000).

Em se tratando de soluções ou misturas contendo sais ou metais, a predição das propriedades do gel, através de estudos reológicos, torna-se ainda mais complexa, devido aos vários tipos de interações inter e intramoleculares presentes na mistura (EDWARD, 1993).

Em trabalho feito por SUPHANTHARIKA (2005) foi estudado a reologia de misturas de hidrocolóides e do amido, tendo sido observado que a presença da goma xantana e da goma guar, nas misturas com o amido, acarreta um aumento no módulo elástico dessas misturas, com o aumento da frequência. Esse resultado foi atribuído à estrutura e conformação, mais ordenada e rígida, da goma xantana.

Segundo PASTOR e colaboradores (1994) a presença de cadeias laterais e o caráter iônico nas moléculas de xantana, aumentam a sua hidratação. Essa característica iônica e de hidratação também é observada na carboximetilcelulose (CMC).

Segundo METHA (1993) a goma guar possui estrutura menos rígida e não forma gel, porém, suas misturas com outras gomas como o amidos, hidrocolóides e agentes gelificantes (naturais e sintéticos), podem ser compatíveis.

Em estudo feito por YOO (2005), a adição de goma xantana em misturas com o amido aumenta a rigidez da mistura. Esse resultado foi atribuído à tendência de gelificação da xantana, que aumenta a viscosidade do meio, e também das interações com as cadeias da amilose.

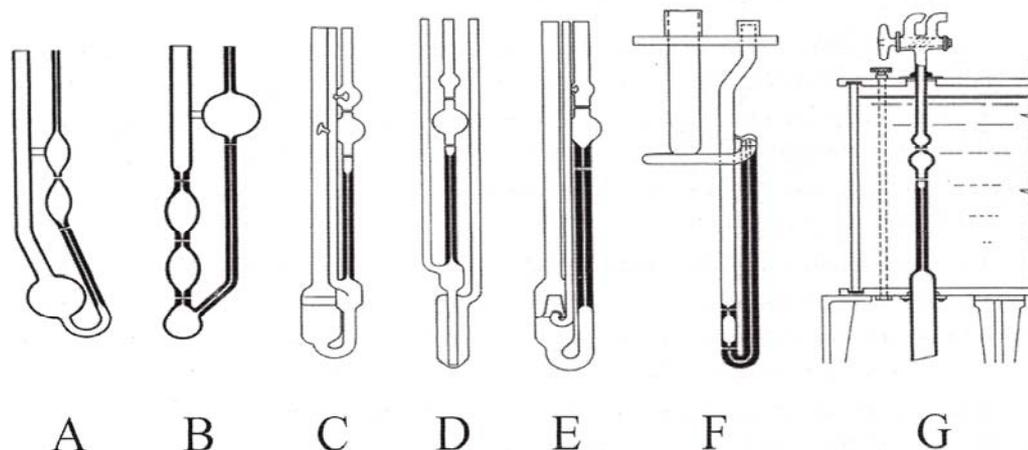
MONTOYA e colaboradores (2005) estudaram o comportamento reológico das misturas de amido com a goma arábica. Os resultados mostraram o tipo de comportamento apresentado pelas das misturas foi viscoelástico, caracterizado por uma predominância das propriedades elásticas ( $G'$ ). Segundo DIZIEZAK (1991), a goma arábica é um polissacarídeo contendo íons cálcio, Magnésio e potássio. A goma arábica dissolve-se rapidamente em água quente ou fria, sendo a menos viscosa e a mais solúvel das soluções de hidrocolóides. A alta solubilidade da goma arábica confere à mistura com amido uma predominância elástica, pois é a partir de sua solubilização que se formam as estruturas e interações no sistema.

### **2.5.2 Viscosimetria**

Viscosimetria é um segmento da mecânica dos fluidos que consiste na prática experimental de medir a resposta reológica dos fluidos, considerados puramente viscosos, onde a componente elástica possa ser desprezada (MACHADO, 2002).

Os principais fatores que afetam a medida da viscosidade são: natureza físico-química do líquido, a composição da mistura, temperatura, pressão, taxa de cisalhamento, tempo e campo elétrico (BARNES *et al.*, 1991).

As medidas de viscosidade em soluções poliméricas muito diluídas são convenientemente realizadas em viscosímetros capilares dos tipos Ostwald Fenske ou Ubbelohde. Segundo MACHADO (2002), o viscosímetro original de Ostwald tem sido modificado de várias maneiras, com objetivo de reduzir os efeitos indesejáveis, aumentar o intervalo de viscosidade e medir a viscosidade de certos líquidos específicos. Alguns desses viscosímetros estão ilustrados na Figura 15.



**Figura 15** - Esquemas de vários viscosímetros capilares: Cannon-Fenske para líquidos: (A) transparentes; (B) opacos; (C) Ubbelohde; (D) FitzSimons; (E) Sil; (F) Zeitfuchs; (G) Atlantic (MACHADO, 2002)

Os viscosímetros capilares de vidro podem ser reunidos em três grandes classes: Ostwald modificado, para líquidos transparentes; de nível suspenso, para líquidos transparentes; e de fluxo reverso, para líquidos transparentes e opacos. O Quadro 3 destaca alguns tipos de viscosímetros capilares de vidro e o seu intervalo de viscosidade cinemática.

**Quadro 3** - Classes e tipos de viscosímetros capilares de vidro (MACHADO, 2002)

Classe	Tipo	Viscosidade, cSt*
Ostwald modificado	<i>Cannon-Fenske</i>	0,5 a 20000
	<i>Zeitfuchs</i>	0,6 a 3000
	<i>SIL</i>	0,6 a 10000
Nível suspenso	<i>Ubbelohde</i>	0,3 a 100000
	<i>FitzSimons</i>	0,6 a 1200
	<i>Atlantic</i>	0,75 a 5000
	<i>Cannon-Ubbelohde</i>	0,4 a 100000
Fluxo reverso	<i>Zeitfuchs braço transverso</i>	0,6 a 100000
	<i>Cannon-Fenske opaco</i>	0,4 a 20000
	<i>Lantz-Zeitfuchs</i>	60 a 100000

\*1 cSt = 1mm<sup>2</sup>/s = 10<sup>-6</sup>m<sup>2</sup>/s.

As medidas viscosimétricas são feitas por comparação do tempo,  $t$  (tempo de fluxo), requerido para que um determinado volume de solução passe através de um tubo capilar, com o correspondente tempo de fluxo,  $t_0$ , para o solvente.

Outros tipos de viscosímetros podem ser empregados em medidas de viscosidade, tais como: viscosímetros rotacionais com cilindros de diferentes tamanhos e velocidades de rotação variáveis, por exemplo: o viscosímetro de Brookfield. Estes são especialmente convenientes para realização de medidas, em diferentes velocidades, através da variação de rotação e em geometrias variadas. Existem também os viscosímetros de queda de bola que medem a resistência ao atrito de uma esfera que cai em um meio viscoso. Este viscosímetro é conhecido como viscosímetro de Höppler (FLORY, 1953)

PALERMO e colaboradores (2000) em seus estudos com a polivinilpirrolidona, PVP, têm mostrado que medidas de viscosidade de soluções poliméricas diluídas, fornecem informações importantes, no que se refere à miscibilidade polímero-solvente e à observação indireta da estrutura molecular de um polímero. Os estudos viscosimétricos realizados por PALERMO e colaboradores (2000), com soluções aquosas diluídas de polivinilpirrolidona, a diferentes temperaturas, mostraram que o comportamento da viscosidade intrínseca das soluções em função do aumento da temperatura, é decorrente da preponderância das interações intramoleculares das cadeias de PVP, em relação a sua interação com a água. No entanto, os valores encontrados para a constante de Huggins, para soluções aquosas de PVP, indicam que a interação entre as moléculas de água e polímero, através de ligações de hidrogênio, também é significativa (GÜNER, 1997).

Apesar da técnica de viscosimetria ser bastante aplicada nos estudos das soluções, envolvendo polímeros-solventes, o número de dados experimentais envolvendo misturas ternárias é muito reduzido, principalmente em trabalhos que correlacionam as interações intramoleculares em sistemas ternários, com o tipo de estrutura apresentada pelo polímero em solução (LIU *et al.*, 1997).

O estudo da incompatibilidade de soluções ternárias (polímero-polímero-solvente) baseia-se na hipótese de que interações repulsivas, entre as cadeias poliméricas, podem causar uma diminuição no tamanho do novelo macromolecular, resultando num desvio negativo da viscosidade, quando comparado com os valores esperados, com base na regra da aditividade (PALERMO *et al.*, 2000). No caso da compatibilidade, a predominância de associações intermoleculares resulta no aumento da viscosidade e desvio positivo da regra aditividade (PALERMO *et al.*, 2000; DANAIT & DESHPANDE, 1994; GUO, 1997).

Na avaliação de soluções ternárias também deve ser considerado o papel do soluto, em caso de competição com o solvente, podendo acarretar a modificação da interação deste, com o segundo soluto. Este fenômeno foi observado por SALAMOVA (1996), que através de estudos com misturas ternárias, mostraram que a adição de Poli(álcool vinílico) a uma solução de PVP, em água, promove modificações significativas na viscosidade da solução, devido à presença de interações do tipo dipolo-dipolo e de ligações de ponte de hidrogênio, entre os polímeros em solução.

As medidas de viscosidade das soluções poliméricas diluídas, também podem fornecer informações importantes sobre a miscibilidade da mistura polímero-polímero, o comportamento de um polímero na presença de um determinado solvente e o tipo de conformação ou estrutura molecular do polímero na mistura (MACHADO, 2002).

### 2.5.3 Condutivimetria

Desenvolvimento teórico a respeito do fenômeno das associações dos íons e suas implicações na condutividade de soluções de polieletrólitos foram examinados por LEEUWEN (1991). A atenção foi focada nas características das associações do íon/contraiões e na condutividade das espécies poliônicas. A questão central é a análise da distribuição do contra-íon, o qual pode ser homogêneo e igual em toda faixa de densidade de carga do poliion onde ocorrem pontes entre o poliion e os contra-íons. Utilizando os efeitos de associação do contra-íon a condutivimetria pode ser utilizada e aplicada na análise quantitativa de polieletrólitos.

A Condutivimetria continua a ser uma ferramenta importante na análise das propriedades físico-químico de soluções de polieletrólitos. Em estudo feito por KUKHARCHIK (1967), foi enfatizando o fenômeno das associações do contra-íon onde houve o desenvolvimento da teoria de polieletrólitos, em particular com respeito às interações

dos contra-íons e elaboração das características condutivimétricas em sistemas de polieletrólitos.

Recentemente, foi avaliada a dependência da condutividade das soluções de polieletrólitos em função da concentração, e essa dependência em função da natureza do contra-íon. Na prática, os fenômenos típicos da associação entre o íon e os contra-íons foram utilizados com eficiência para finalidades analíticas como o estudo de sistemas de surfactantes e formação de micelas (KUKHARCHIK, 1967; OPPERMANN, 1992).

## **2.6 Inoculantes**

De acordo com BASHAN (1998) os inoculantes bacterianos são definidos como sendo formulações contendo uma ou mais estirpe bacteriana que tem a capacidade de promover o crescimento e desenvolvimento vegetal por mecanismos como biocontrole de agentes fitopatogênicos, promoção de crescimento pela produção de fitormônios, dentre outros, concomitantemente ou não com a fixação do nitrogênio atmosférico.

Na produção de inoculantes rizobianos, a seleção de estirpes eficientes é acompanhada de um trabalho intenso de seleção e formulação de veículos de inoculação eficientes e de interesse industrial (FERNANDES, 2006). Um inoculante de qualidade deve ser capaz de manter grandes quantidades de células rizobianas durante um período de prateleira longo, deve também ser capaz de manter um grande número de células por semente inoculadas. Após o plantio, deve ser capaz de manter elevadas concentrações de células nas sementes, uma vez que o solo pode representar um ambiente bastante hostil para as células na fase do plantio (CAUTROUX, et al. 2001).

Além disso, a produção de inoculantes utilizando veículos biodegradáveis, atóxicos, hidrossolúveis, obtidos de fontes renováveis e de baixo custo, associados com estirpes de rizóbios competitivas deve ser o objetivo de estudos para o desenvolvimento de novos inoculantes, inseridos no contexto atual da indústria, da responsabilidade ambiental, social, economia de recursos e inovação tecnológica.

O veículo de inoculação mais utilizado é a turfa, que do ponto de vista geológico, é um combustível fóssil de idade recente, resultante da lenta decomposição de vegetais em ambiente aquoso. Ela foi sendo acumulada em condições de anaerobiose ao longo de ciclos geológicos e submetida à pressão, ao ser recoberta por outros sedimentos (BRADY, 1989). O teor de matéria orgânica e a capacidade de retenção de água são propriedades da turfa que possibilitam a sua utilização como veículo de inoculação. Entretanto, apesar da turfa ser o veículo de inoculação mais utilizado, a turfa apresenta algumas desvantagens que podem comprometer a eficiência do inoculante, dentre as quais destacam-se: com a intensa utilização da turfa as turfeiras ideais para a produção de inoculantes estão cada vez mais raras, o que obriga o deslocamento deste material a longas distâncias (DEAKER et al., 2004). Em alguns países devido às políticas de preservação de regiões de terras úmidas, a exploração de turfeiras é controlada ou proibida (TEMPRANO et al. 2002). O pH da turfa é outro fator importante no crescimento e manutenção das células rizobianas. As fontes de turfa utilizadas para a produção de inoculantes são bastante ácidas, o que torna necessária uma correção no pH com carbonato de cálcio ou magnésio (DEAKER et al., 2004).

### 3 OBJETIVO

Esta dissertação teve como objetivo principal estudar a mistura entre a Carboximetilcelulose e o Amido, bem como seu potencial uso na agricultura, como inoculante rizobiano.

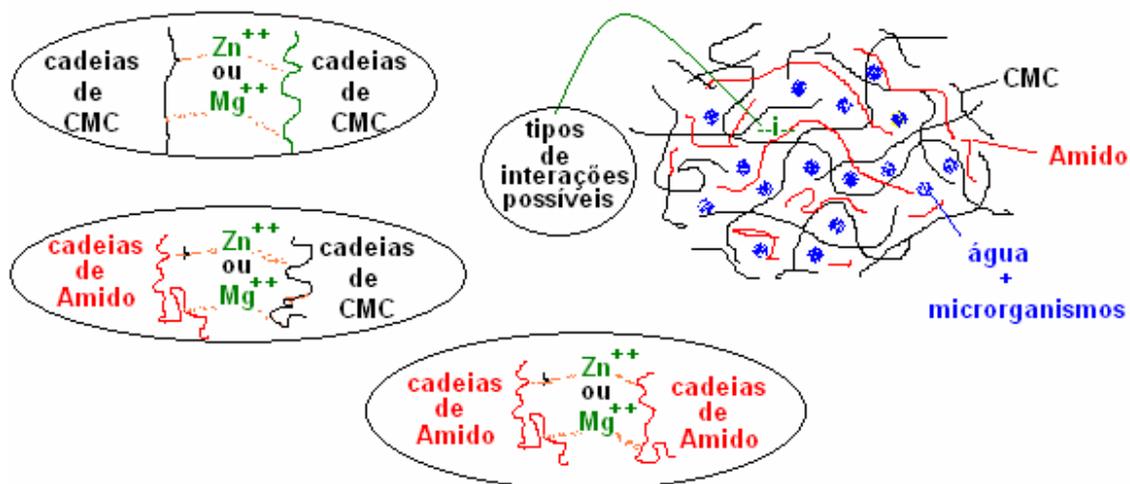
Para alcançar este objetivo, adotou-se como estratégia científica o estudo do comportamento reológico da mistura entre a Carboximetilcelulose (CMC) e o Amido, com e sem íons Zinco e Magnésio. Desta forma, buscou-se o entendimento das correlações existentes entre os diferentes tipos de estruturas macromoleculares, formadas nas diferentes composições CMC/amido, e seus reflexos no comportamento reológico, viscosimétrico e na condutivimetria, bem como na separação de fase do sistema, e sua compatibilidade, não só com o par polimérico (CMC/amido), como também com os microrganismos rizobianos para a preparação de inoculantes.

#### 4 HIPÓTESE CIENTÍFICA: ESCOLHA DA MISTURA

Após uma extensa pesquisa bibliográfica foram escolhidos dois polímeros: a Carboximetilcelulose e o Amido, para preparação de uma matriz polimérica que apresentasse propriedades físico-mecânicas que pudessem ser utilizadas como veículo de inoculação em substituição à Turfa.

A escolha de dois polímeros, a princípio de natureza físico-mecânica distinta, foi baseada na possibilidade de combinar, em um único material, as propriedades de retenção de água, formação de malha gel, elasticidade e interações com o meio orgânico da CMC, com as propriedades de fluidez, espessamento, estabilidade térmica e fonte de carbono do Amido. Além disso, obter uma mistura com baixa agressão ao meio ambiente, pois ambos são de origem natural, de fontes renováveis, biodegradáveis, podem ter a sua degradação controlada, são hidrossolúveis, fáceis de manipular, além de apresentarem baixo custo.

A incompatibilidade de sistemas poliméricos é extensivamente conhecida na literatura e para contornar esse problema nas misturas CMC/amido, testadas nesse estudo, foram utilizados íons Magnésio e Zinco a partir da dissolução de óxidos de Magnésio e de Zinco na mistura. Na nossa hipótese científica esses íons podem atuar como agentes de interação entre as fases CMC e Amido, melhorando a compatibilidade e conferindo um melhor sinergismo das propriedades. Essas hipóteses são ilustradas na Figura 16.



**Figura 16** - Ilustração das possíveis formações de gel e interações entre as cadeias poliméricas

## 5 MATERIAIS E MÉTODOS

### 5.1 Materiais e equipamentos (Preparação das misturas poliméricas)

- Carboximetilcelulose (CMC) (média 2000-3000 cP) procedência Quimesp S.A ;
- Amido solúvel P.A (modificado) procedência da e Vetec S.A;
- Óxido de Zinco e Magnésio PA procedência Vetec. S.A.;
- Água destilada.
- Liquidificador;
- Autoclave;
- Viscosímetro Cannon-Fenske;
- Pipeta e pêra;
- Cronômetro;
- Reômetro de disco oscilatório Haake Cone-placa RS1 C35/2°Ti;
- Unidade de Banho Fênix P1 com termômetro;
- Viscosímetro capilar de tubos descartáveis;
- Condutivímetro modelo MS. Mistura (MSM-150).

### 5.2 Preparação das misturas

#### 5.2.1 Misturas concentradas

A concentração da mistura usada foi de 64 gramas de mistura polimérica por litro de água destilada, variando a composição CMC/Amido de 100/0 a 20/80. Foram feitas também misturas poliméricas contendo MgO ou ZnO, contendo 0,5, 1,0 e 2,5% de mistura. Todas as amostras foram autoclavadas a 100°C e 1,3 Kgf/cm<sup>2</sup> durante 30 minutos.

#### 5.2.2 Misturas Diluídas

Foram preparadas misturas variando a concentração CMC/amido na proporção 100/0 a 20/80 de 0,8 a 0,2 gramas/litro, contendo MgO e ZnO nas proporções 2,5; 2; 1; 0,5%.

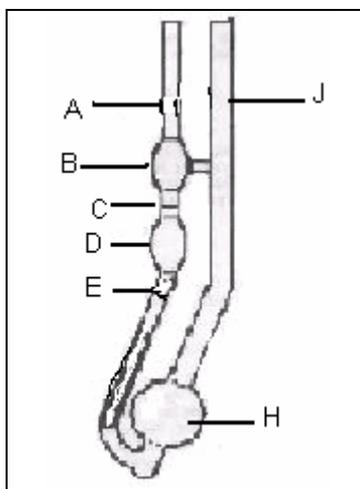
### 5.3 Ensaio de Viscosidade - Viscosimetria

As associações entre o sistema CMC e amido, com ou sem presença íons Mg<sup>++</sup> e Zn<sup>++</sup>, assim como, a miscibilidade polímero-polímero foram investigados através de viscosimetria de soluções aquosas diluídas em função da composição a temperatura constante, utilizando o viscosímetro de Cannon-Fenske.

O viscosímetro de Cannon-Fenske é um viscosímetro capilar de vidro de volume constante. A determinação experimental consiste em medir o tempo de escoamento do líquido entre duas marcas de calibração, C e E (Figura 17).

Durante a determinação o viscosímetro esteve imerso num banho termostático, a temperatura constante, com uma variância máxima de 0,02°C. Com uma pipeta, foi medido o volume necessário de líquido para que no viscosímetro metade da secção H (Figura 17) ficasse cheia (cerca de 10ml). Foi introduzida a solução polimérica pela secção J e certificou-se que todo o líquido se encontrasse imerso no banho termostático durante as operações subsequentes. Usando uma pêra de borracha foi aspirado pelo tubo A o líquido até a secção B. Então, a pêra foi retirada e o líquido escoou livremente pelo tubo capilar. A contagem do

tempo foi finalizada assim que o menisco passou pela marca de graduação superior C. Seguiu-se a marcha do menisco pela secção D. A contagem foi finalizada assim que o menisco ultrapassou a marca de graduação inferior E. O tempo do escoamento foi registrado. O solvente utilizado foi água e o seu tempo de escoamento utilizado nos cálculos de viscosidade.



**Figura 17** - Viscosímetro modelo Cannon-Fenske .

Através da construção do gráfico utilizando a equação de Huggins, prolongando-se a reta a diluição infinita se obtém a viscosidade intrínseca para cada composição CMC/amido. Através das relações da viscosidade relativa:  $\eta_r = \eta/\eta_0 = t/t_0$  e viscosidade específica:  $\eta_{sp} = \eta_r - 1$ , chegamos à relação do tempo com a viscosidade,  $\eta_{sp} = \eta - \eta_0/\eta_0 = t - t_0/t_0$ , onde  $t$  é o tempo da solução polimérica e  $t_0$  o tempo do solvente (água).

#### 5.4 Ensaio Dinâmico Oscilatório

Ensaio oscilatório das misturas poliméricas concentradas (hidrogel) foram realizados em reômetro de disco oscilatório Haake - sensor RS1 C35/2° Ti, unidade de banho Fenix P1, a temperatura de 30° C com precisão de 0,1°C. A frequência esteve na faixa de 0,6 a 100 rad/s. Foram obtidos os valores de módulos elástico e viscoso ao longo da frequência aplicada.

#### 5.5 Teste de Fluência (Creep)

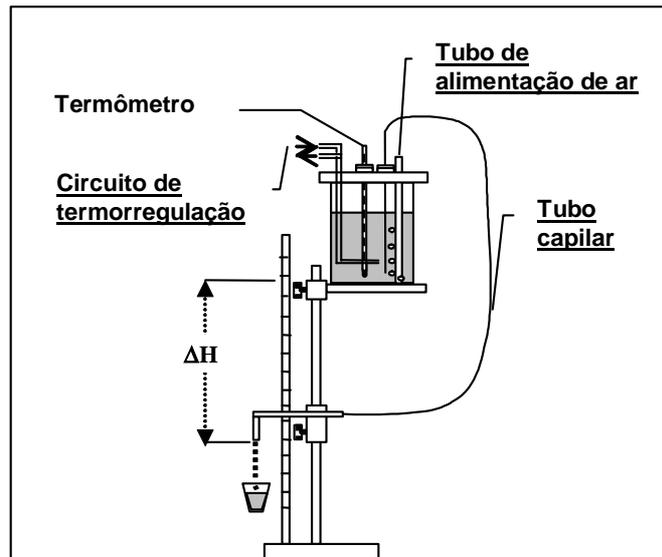
Esse teste foi dividido em duas fases: deformação e recuperação (creep e recovery). O método consiste da aplicação de tensão e uma subsequente remoção da força para avaliar a recuperação das misturas e os parâmetros característicos que representam esse comportamento. As curvas foram determinadas aplicando níveis de tensão dentro do intervalo da região viscoelástica linear (RVL) durante um período de 180s e a recuperação foi determinada quando a tensão foi removida. Os testes foram realizados em reômetro de disco oscilatório Haake - sensor RS1 C35/2° Ti, unidade de banho Fenix P1, na temperatura de 30° C com precisão de 0,1°C.

#### 5.6 Ensaio em viscosímetro capilar de tubos descartáveis

As soluções diluídas das misturas poliméricas foram analisadas em um viscosímetro capilar proposto por Massarani, 1981. Este viscosímetro, de fácil construção, consiste em um

recipiente de vidro com volume aproximado de 2 litros. Como se pode observar na figura 10, a tampa sustenta uma serpentina conectada a um banho termostático (Lauda, modelo RM 6B) com circulação externa necessário no controle da temperatura, um termômetro, um tubo de alimentação de ar e um orifício por onde passa o tubo capilar.

Neste estudo foi utilizado um capilar com 300 cm de comprimento e com 0,194 de diâmetro. O diâmetro foi determinado por LEAL (2005) utilizando a água com densidade e viscosidade conhecidas. A homogeneização da solução, dentro do viscosímetro, foi feita com o auxílio de um agitador magnético.



**Figura 18** - Viscosímetro capilar de tubos descartáveis (LEAL, 2005)

Com o equipamento descrito acima se obteve os dados de vazão mássica no tubo capilar para diferentes desníveis do sistema, ou seja, para diferentes alturas,  $H$ . Estes dados foram correlacionados por meio da taxa de distensão característica,  $\lambda^*$ , uma propriedade cinemática do escoamento e a tensão cisalhante característica,  $\tau^*$ , uma propriedade material do fluido, definidas por MASSARANI (1999) respectivamente por:

$$\lambda^* = 6,4V/D \quad \text{Equação (1)}$$

$$\tau^* = (D/5) * \Delta IP/L \quad \text{Equação (2)}$$

onde  $D$ ,  $IP$ ,  $L$  e  $V$  são o diâmetro capilar, a queda de pressão piezométrica, o comprimento capilar e a velocidade do média do fluido no escoamento dentro do capilar, respectivamente. Neste caso, a queda de pressão piezométrica é:

$$\Delta IP = \rho g \Delta H \quad \text{Equação (3)}$$

onde  $\Delta H$  é a diferença de cota entre a extremidade inferior do tubo de alimentação de ar e a extremidade inferior do capilar, como indicado na Figura 18,  $g$  é a aceleração da gravidade e  $\rho$  é a densidade do fluido.

Da relação entre a tensão cisalhante característica,  $\tau^*$ , e a taxa de deformação característica,  $\lambda^*$ , determinam-se a viscosidade efetiva da solução que varia com a taxa de cisalhamento segundo o modelo lei da potência.

$$\mu = \tau^* / \lambda^* \quad \text{Equação (4)}$$

A lei da potência é um empirismo para a função viscosidade não-newtoniana. O empirismo mais simples para a viscosidade não-newtoniana é a expressão conhecida como lei da potência que depende de dois parâmetros:

$$\mu = m\gamma^{n-1} \quad \text{Equação (5)}$$

onde n e m são constantes que caracterizam o fluido. Essa relação simples descreve a curva de viscosidade não-newtoniana na porção linear do diagrama log-log de viscosidade versus taxa de cisalhamento para muitos materiais e sistemas poliméricos. O parâmetro m tem unidade de Pa.s<sup>n</sup> sendo n-1 o coeficiente angular da reta no gráfico de log  $\mu$  versus log  $\gamma$  (BIRD, 2005).

### 5.7 Ensaio de condutivimetria

As soluções diluídas utilizadas nesse trabalho têm característica de polieletrólito pela presença do CMC no sistema. Além do CMC a adição de íons poderia mudar o balanço de cargas existente no sistema alterando a condutividade da solução. Para se estudar a condutivimetria e possíveis interações dos íons nas soluções poliméricas utilizou-se ensaios de condutivimetria.

As análises de condutivimetria foram feitas utilizando um condutímetro modelo M. S. Mistura (MSM-150), escala em S/cm; temperatura de 25°C com variação de 2°C.

### 5.7 Análise da manuntenção rizobiana

Toda parte experimental de análise do crescimento bacteriano nas misturas poliméricas foram feitos em parceria com a embrapa agrobiologia em trabalho de mestrado de FERNANDES, 2005. A estirpe BR 3267 de *Bradyrhizobium japonicum* recomendada para a cultura do caupi no nordeste brasileiro (MARTINS et al., 2003) foi crescida em meio de cultura YMA líquido (VINCENT, 1970) sob agitação orbital por 6 dias, com velocidade constante de 90 rpm. Após o período de crescimento, o meio de cultivo crescido foi centrifugado a 10.000 rcf, o sobrenadante descartado e o “pellet” contendo as bactérias foi ressuspenso em água destilada estéril. Foram inoculados 2,5 mL da suspensão bacteriana em 5 mL do gel formado pela mistura polimérica e agitado manualmente para incorporação do das células à matriz polimérica. O inoculante, formado pelas composições poliméricas contendo células rizobianas, foi incubado à temperatura ambiente, por um período de até 30 dias. Durante o tempo de incubação foram realizadas contagens utilizando um diluições seriadas de 10-1 a 10-10 em placas de Petri contendo o meio de cultura YMA.

As contagens foram feitas pelo método da gota (RELARE, 2004). As placas inoculadas foram incubadas a 37° C por um período de 5 a 6 dias para subsequente contagens das unidades formadoras de colônia (ufc) (VINCENT, 1970).

## 6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

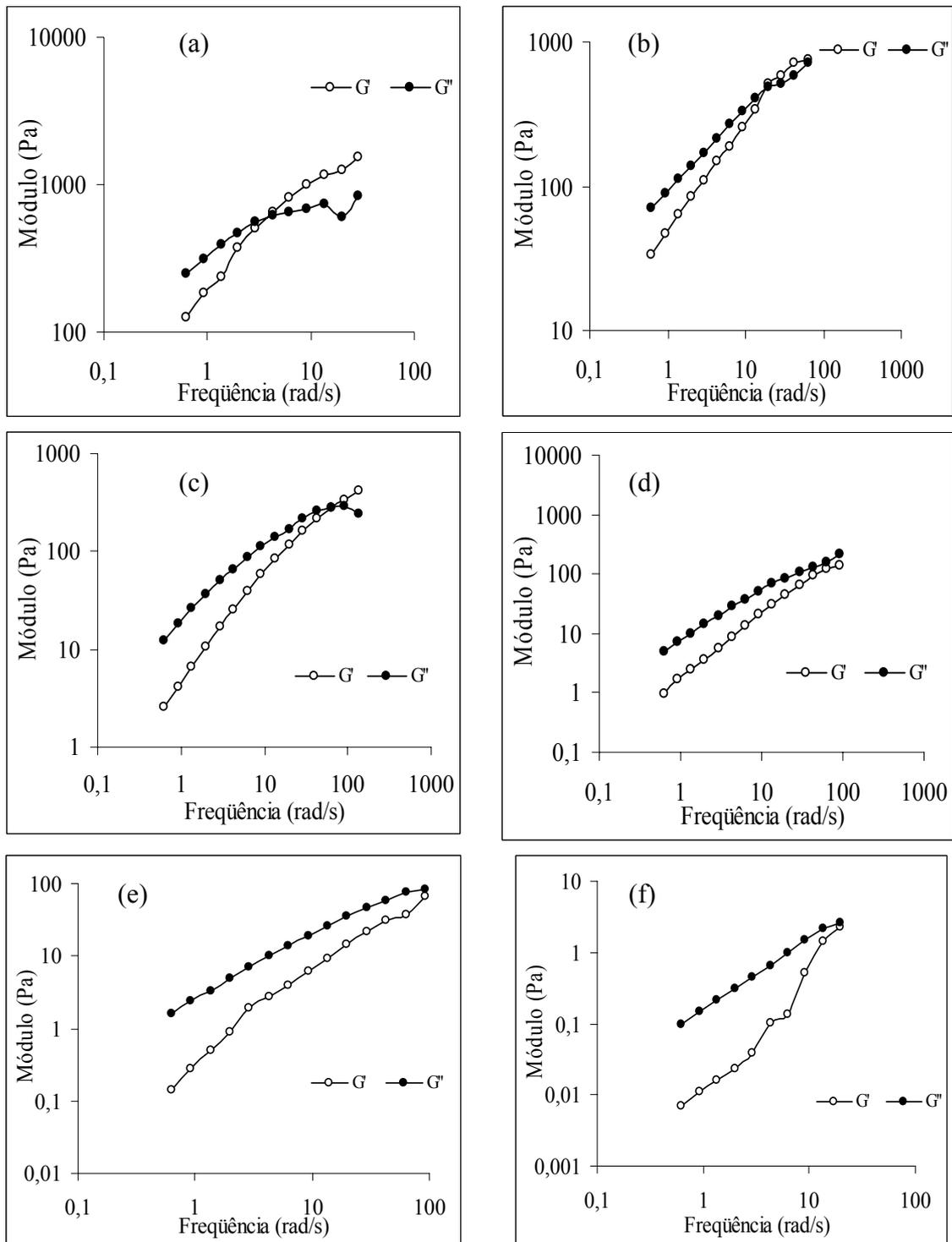
### 6.1 Testes Reológicos Dinâmico Oscilatórios das Soluções Concentradas

#### 6.1.1 Ensaio de Frequência

Os testes oscilatórios forneceram informações sobre o comportamento viscoso e elástico da mistura em diferentes frequências.

Para géis altamente resistentes formados por ligações químicas, verificam-se que ambos os módulos, elástico e viscoso, apresentam pouca dependência com a frequência oscilatória, indicando a ocorrência de um platô para essas curvas. O módulo elástico  $G'$  também fornece informação sobre a força gel e as possíveis interações em uma mistura contendo dois ou mais polímeros.

A Figura 19 a-f apresenta o comportamento dos módulos elástico ( $G'$ ) e viscoso ( $G''$ ) de diferentes composições CMC/amido, em função da frequência. Foi construído o gráfico observando as faixas de maior frequência possível para cada amostra em que não ocorreu uma grande oscilação dos valores dos módulos devido à sensibilidade do reômetro. Na Figura 19 a, observa-se que a carboximetilcelulose apresenta um comportamento reológico de uma solução macromolecular concentrada, semelhante ao observado para polímeros que formam estruturas gel, apesar de apresentar uma sutil dependência dos módulos  $G'$  e  $G''$  com a frequência. Para frequências acima de 100 rad/s, ocorre uma perda de sensibilidade do aparelho (reômetro cone placa), impedindo a realização de medidas para as amostras acima desse valor de frequência. O comportamento rígido apresentado pela composição, CMC puro, é devido ao tipo de estrutura e emaranhamento formado pelas cadeias do polímero. A composição com CMC puro, 100/0, apresenta um comportamento reológico semelhante ao observado em polieletrólitos e com características predominantemente elásticas, e que apresentam estruturas do tipo rígida “*like-solid*”. É conhecido da literatura que o CMC é um polímero solúvel em água e, dependendo da sua concentração na solução aquosa, apresenta capacidade de formar gel devido as fortes interações intermoleculares promovidas pelas pontes de hidrogênio que são estabelecidas entre a água e os grupos carboxílicos e hidroxílicos, presentes na cadeia macromolecular do CMC.



**Figura 19 a-f** - Comportamento do módulo elástico ( $G'$ ) e viscoso ( $G''$ ) em função da frequência para as misturas CMC/Amido: 100 puro (a), 80/20 (b), 60/40 (c), 50/50 (d), 40/60 (e), 20/80 (f)

Observa-se que, quando a quantidade de amido na mistura aumenta, 20%-80%, os valores dos módulos  $G'$  e  $G''$  diminuem. O amido é um polímero muito pouco solúvel em água a temperatura ambiente. Diferentemente da carboximetilcelulose que apresenta uma carga iônica e é capaz de estabelecer fortes interações intermoleculares, o amido é um polímero neutro e somente a presença de interações atrativas entre as cadeias poliméricas é

capaz de garantir a formação de uma estrutura estável (gelatinização). Essas estruturas são fracas, facilmente revertidas, e mantidas por um balanço entre as interações hidrofílica e hidrofóbica, conferindo ao amido um caráter viscoso. É importante destacar que para total solubilização do amido é necessário um tratamento térmico, autoclavagem. Nesse tratamento, as cadeias poliméricas de amido se expandem podendo dar origem ao processo de gelatinização. Por se tratar de um polímero semicristalino, o tratamento térmico do amido causa ruptura das estruturas cristalinas, tornando o polímero mais amorfo e conseqüentemente, com um caráter menos elástico.

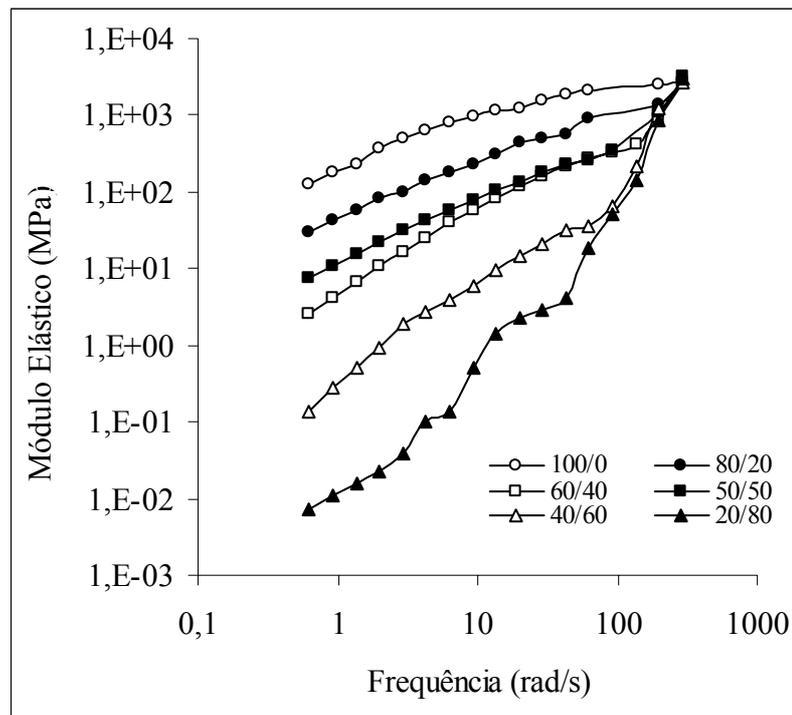
A presença do amido na mistura com CMC também promove uma maior flexibilidade do hidrogel, com a diminuição do caráter elástico, onde se observa que a análise de frequência processa-se até valores superiores em comparação às análises realizadas com o CMC puro (100/0).

É conhecido que para um material perfeitamente elástico, o módulo elástico  $G'$  corresponde ao valor do módulo de cisalhamento,  $G'=G$  e o módulo viscoso é  $G''=0$ . Enquanto que para um fluido completamente viscoso, ou com comportamento newtoniano, o módulo elástico  $G'=0$  e  $G''=\omega \cdot \eta$ , onde  $\omega$  é a frequência e  $\eta$  é a viscosidade. Nesse contexto, WINTER e CHAMBOM (1986) propuseram um critério geral que mostra que tanto o módulo elástico quanto o módulo viscoso exibem uma dependência com frequência com base no modelo da lei das potencia “power-law”.  $G'=K_1 \cdot \omega^{-n}$  e  $G''=K_2 \cdot \omega^{-n}$  em que  $n$  corresponde ao tempo de relaxação:  $n=0$  polímero puramente elástico;  $n=1$  polímero puramente viscoso e  $n = 0,5$  sugere a ocorrência de um balanço de entre esse dois comportamentos e indica o ponto gel, ou formação de estruturas gel. Sendo assim, se  $n=0,5$  sugere que o módulo  $G'$  e  $G''$  apresentam o mesmo comportamento em função da frequência,  $G'(\omega) \propto G''(\omega) \propto \omega^{-n}$ . Retornando a discussão das Figuras 19 a-f, observa-se que  $G'$  e  $G''$  apresenta comportamentos distintos em função da frequência, principalmente para misturas ricas em amido. Para o CMC puro e todas as misturas estudadas, figura 19 a-f, a baixas frequências, os valores dos módulos de perda  $G''$  são superiores aos dos módulos de armazenamento  $G'$ . Somente após uma frequência específica é que ocorre o cruzamento das curvas de  $G'$  e de  $G''$ , inversão dos valores dos módulos, ou seja, o módulo de armazenamento fica maior que o módulo de perda a partir dessa frequência. Sob altas frequências, os movimentos moleculares ficam restritos e o sistema se comporta ou tende a se comportar como um sólido, assim,  $G'$  predomina sobre  $G''$ . Esse comportamento reológico é típico de soluções e misturas poliméricas que apresentam suas cadeias poliméricas enoveladas, formando uma rede cruzada “*entanglement network*”, como por exemplo, a goma xantana (Figura 14) (MACHADO, 2002). A posição na qual o módulo elástico ( $G'$ ) cruza o módulo viscoso ( $G''$ ) é conhecido como “*crossover*”, este ponto não é observado para materiais perfeitamente elásticos, tão pouco para materiais totalmente viscosos e para géis formados por ligações químicas e por ligações físicas fortes.

Observa-se na figura 19, que a frequência mais baixa em que ocorre o “*crossover*” é apresentado pela amostra contendo CMC puro, indicando uma forte característica elástica do material. Quando o amido é adicionado, 20 e 40% notam-se um aumento expressivo do valor da frequência, ou seja, a inversão entre os módulos  $G'$  e  $G''$  ocorre em frequências maiores, caracterizando que a mistura apresenta um caráter mais viscoso. Entretanto, para as misturas 50/50; 40/60 e 20/80 CMC/amido, não se observa o *crossover*. Esse resultado indica que o aumento da quantidade de amido deixa as misturas mais diluídas e a CMC mais dispersa diminuindo o caráter elástico e conseqüentemente o módulo elástico que se apresenta menor que o módulo viscoso em toda faixa de frequência estudada.

A Figura 20 mostra, de forma comparativa, o comportamento do módulo elástico ( $G'$ ) para diferentes composições de CMC/amido. Os valores mais elevados de  $G'$  foram observados para misturas com maiores teores de CMC, sugerindo que as amostras contendo

maiores proporções de CMC, apresentam maior força e resistência ao escoamento, devido às estruturas que originam a formação de gel. É interessante notar que a composição 50/50 CMC/amido apresenta valores de módulo superiores aos observados na composição 60/40 CMC/amido, apesar de esta última composição apresentar maior teor de CMC, componente mais elástico. Este resultado está de acordo com o resultado observado na análise da frequência do “*crossover*” e mostra que a mistura 50/50 CMC/amido é mais elástica, provavelmente, devido a melhor interação entre as fases nessa composição.



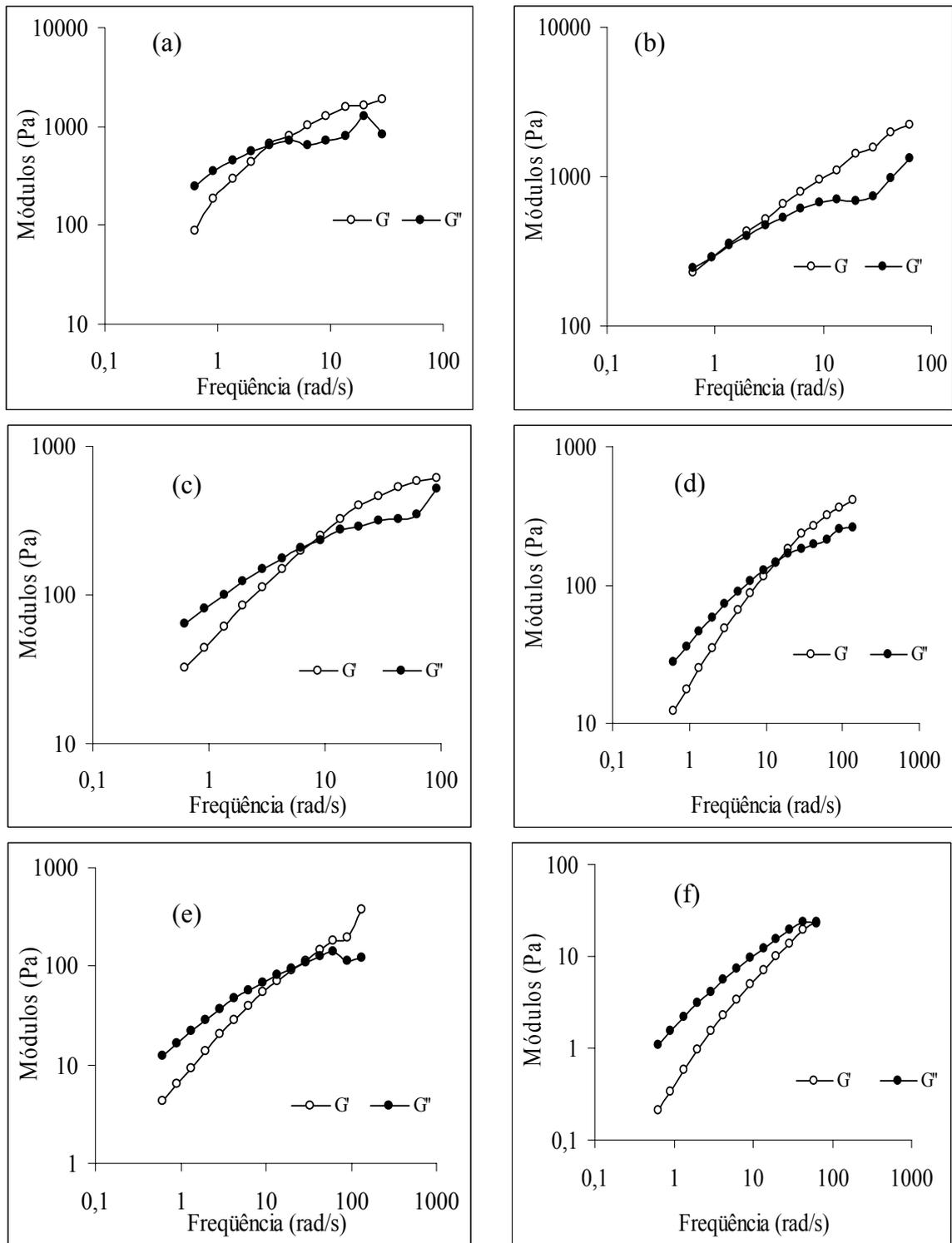
**Figura 20** - Variação do módulo elástico ( $G'$ ) em função da frequência, variando a composição da mistura CMC/amido

#### 6.1.1.1 Efeito da adição de íons magnésio no comportamento elástico e viscoso da mistura CMC/amido.

Foram realizados ensaios reométricos das composições CMC/amido contendo vários teores de magnésio, 0,5%, 1% e 2,5%. Para fornecer uma idéia do efeito da presença dos íons magnésio, no comportamento elástico das misturas CMC/amido, foi escolhido o teor de 1% MgO. Os resultados com 0,5 e 2,5% de íons zinco e magnésio dos gráficos de frequência se encontram em anexo nesta dissertação.

A Figura 21 mostra de forma comparativa o comportamento do módulo elástico ( $G'$ ) e viscoso ( $G''$ ) para cada composição de CMC/amido contendo 1% de MgO.

De um modo geral, observa-se que as misturas ricas em CMC apresentam um comportamento mais elástico do que comparado às misturas ricas em amido na faixa de frequência estudada. A baixa frequência, todas as amostras apresentam comportamento predominantemente viscoso e esse comportamento torna-se mais predominante quando o teor de amido aumenta na mistura.



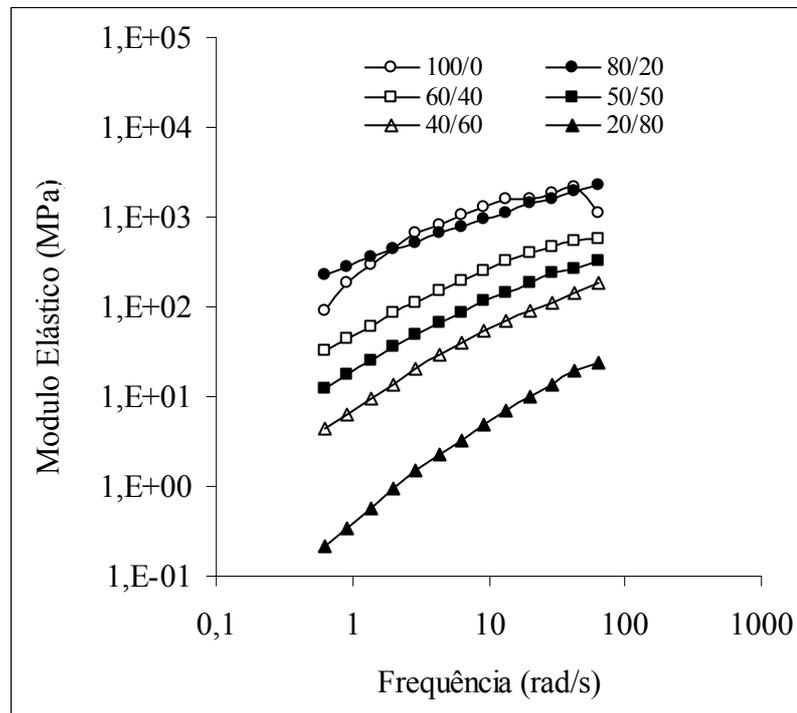
**Figura 21** - Comportamento do módulo elástico ( $G'$ ) e viscoso ( $G''$ ) em função da frequência, para as misturas CMC/Amido contendo 1% de MgO: 100 puro (a), 80/20 (b), 60/40 (c), 50/50 (d), 40/60 (e), 20/80 (f)

A Figura 22 mostra, de forma comparativa, a variação do módulo elástico  $G'$  em função da frequência das composições (CMC/amido).

Os valores mais elevados do módulo elástico ( $G'$ ) foram obtidos para as amostras ricas em CMC. No entanto, a composição 80/20 CMC/amido, contendo 1% de MgO, exibe um

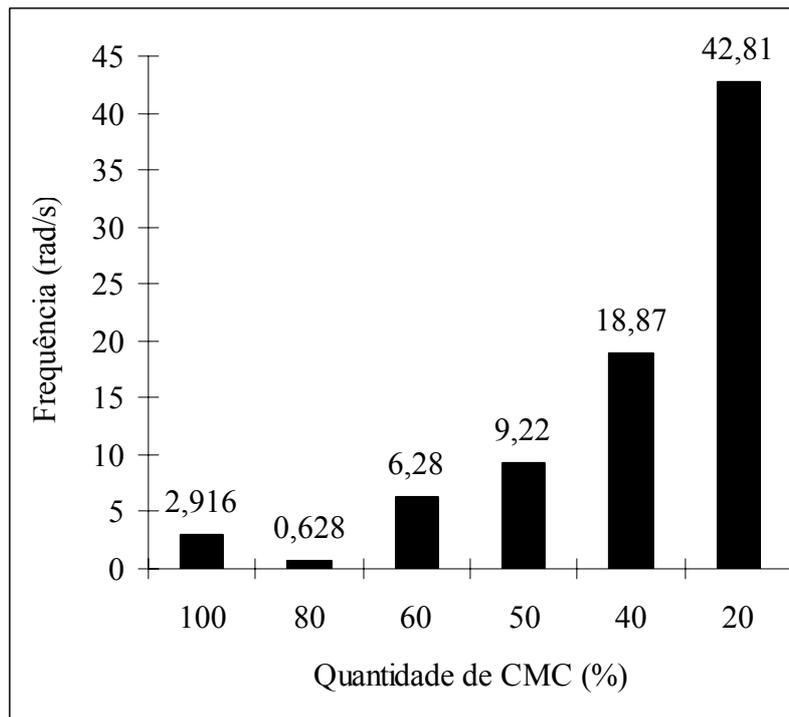
comportamento elástico muito semelhante ao observado com a amostra de CMC puro (100/0). A presença do íon magnésio, na mistura, promove uma maior interação com as cadeias do CMC e com o amido, através do aumento das interações hidrofóbicas, dando origem a estruturas mais organizadas e rígidas. Além disso, os ensaios de frequência mostraram que a composição 80/20 (CMC/amido) exibe uma maior estabilidade dimensional sob cisalhamento, onde se verifica que a análise de frequências alcançou valores superiores aos conseguidos nos ensaios realizados para a amostra CMC puro.

O aumento da quantidade de amido, 80, 60 e 40% de amido, promove uma brusca redução nos valores do módulo elástico quando comparado com os obtidos nas amostras 100/0 e 80/20 (CMC/amido). Esse resultado sugere que a influência do íon divalente magnésio possa ser, principalmente, junto às cadeias da CMC nos grupos carboxílicos.



**Figura 22** - Comportamento do módulo elástico ( $G'$ ) em função da frequência, variando a composição da mistura contendo 1% de MgO

Analisando os valores de frequência no ponto onde os módulos  $G'$  e  $G''$  são iguais, “*crossover*”, figura 23, observa-se a frequência obtida no “*crossover*” diminui com o aumento da quantidade de CMC e alcança um valor mínimo de frequência de *crossover* para mistura contendo 80% de CMC, indicando um aumento da característica elástica. Este resultado pode ser atribuído ao aumento das interações atrativas das regiões hidrofílicas promovida pela presença do cátion magnésio, conforme comentado anteriormente. Essas interações provocam um ordenamento na estrutura polimérica, principalmente do CMC em composições ricas em CMC, deixando a mistura mais coesa e com um aspecto mais parecido com gel.



**Figura 23** - Variação da frequência em que ocorre o “*crossover*” ( $G'=G''$ ) em função da quantidade de carboximetilcelulose para mistura contendo 1% de MgO

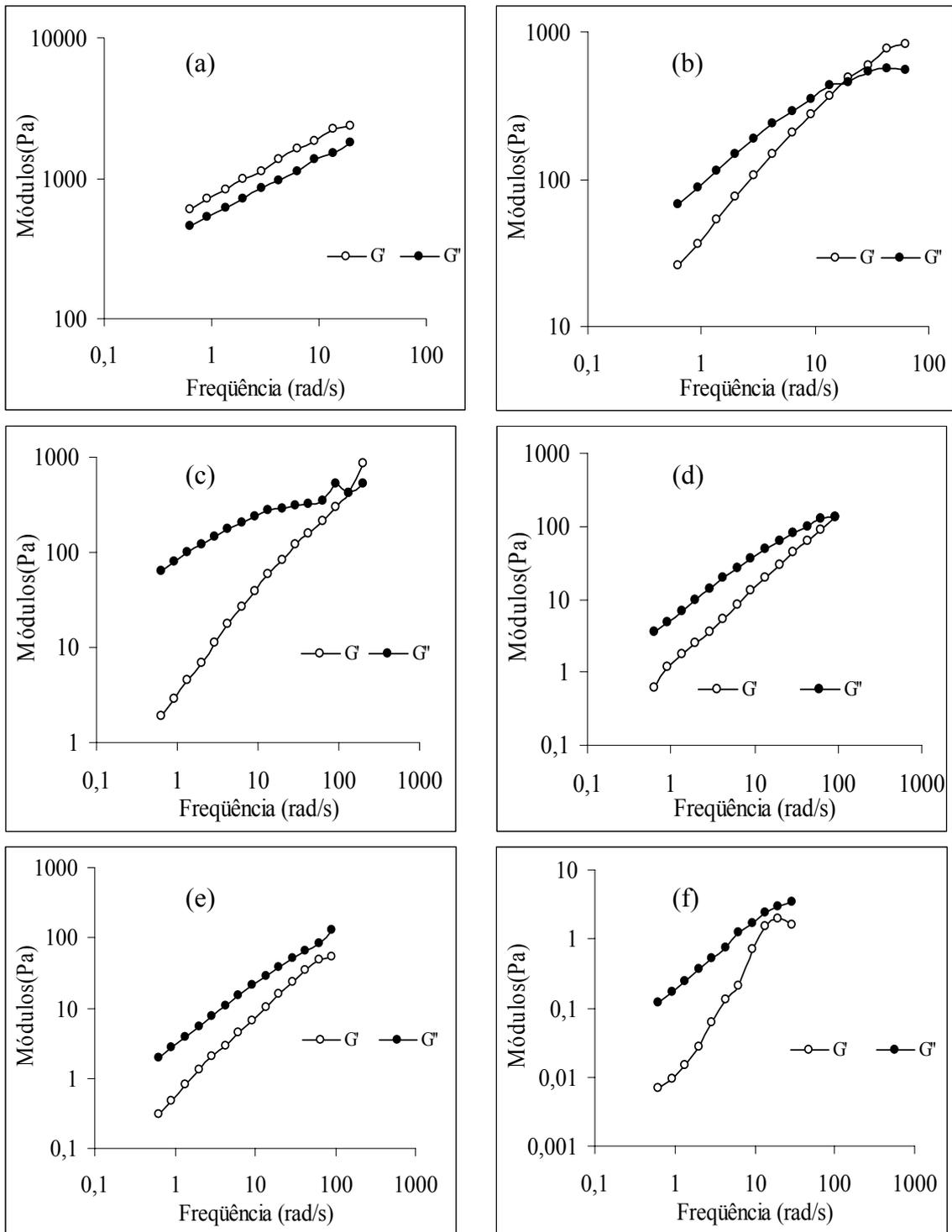
À medida que a quantidade de amido aumenta na mistura, as interações hidrofílicas promovidas pelo CMC ficam comprometidas e outros tipos de interações são formados na mistura, além de um efeito de diluição na presença de amido em grandes quantidades. Logo, verifica-se um deslocamento do “*crossover*” para altas frequências.

#### 6.1.1.2 Efeito da adição de Íons Zinco na mistura CMC/amido

Seguindo a mesma estratégia apresentada nos ensaios com MgO, foram realizados ensaios reométricos das composições CMC/amido, variando o teor de Zinco, 0,5%, 1% e 2,5%.

Para fornecer uma idéia do efeito da presença dos íons Zinco, no comportamento elástico das misturas CMC/amido, foi escolhido o teor de 1% ZnO. A figura 24 mostra comportamento dos módulos elástico e viscoso das composições entre CMC/amido contendo 1% de ZnO na mistura. Observa-se na figura 24 que a composição com CMC puro apresenta comportamento elástico e viscoso muito próximo, no entanto, considerando o aspecto físico do material, pode-se afirmar que a composição apresenta um apreciável comportamento elástico. O módulo elástico foi maior que o módulo viscoso em toda faixa de frequência mostrando fortes interações macromoleculares. Entretanto, a amostra CMC puro com 1% de  $Zn^{++}$  é um gel fraco, com os módulos ainda dependentes da frequência. Conforme a quantidade de amido aumenta na mistura o comportamento viscoso torna-se mais acentuado em decorrência da diminuição de formação de gel, decorrente da menor quantidade de CMC e pelo tipo e interação promovido pelo íon Zinco.

Comparando os resultados obtidos para o CMC puro, Figura 19 a, com os obtidos para CMC contendo 1% MgO e 1% de ZnO, podemos concluir que a amostra tornou-se mais elástica com a presença de íons.

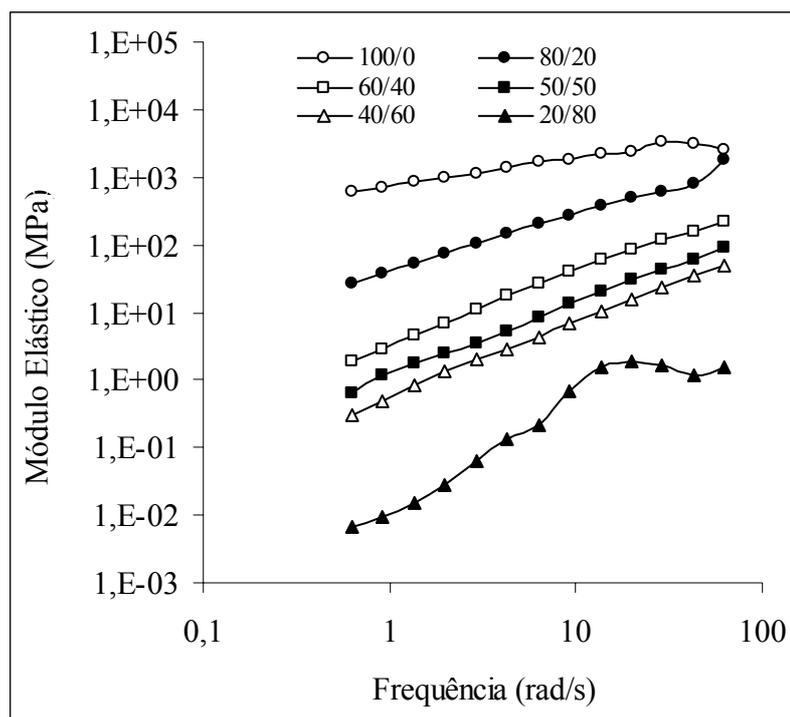


**Figura 24** - Comportamento do módulo elástico ( $G'$ ) e viscoso ( $G''$ ) em função da frequência para as misturas CMC/Amido contendo 1% ZnO: 100 puro (a), 80/20 (b), 60/40 (c), 50/50 (d), 40/60 (e), 20/80 (f)

Observa-se nas misturas contendo íons zinco que o *crossover* só é obtido para as composições 80/20; 60/40 e 50/50. O *crossover* para a mistura 80/20 ocorreu aproximadamente em 20 rad/s. Para as misturas 60/40 e 50/50 só é obtido o valor de *crossover* para altas frequências (100 rad/s) indicando que nessas misturas predomina o comportamento viscoso. Esse resultado indica que a presença de íons zinco nas misturas

poliméricas diminuiu as interações intermoleculares entre as cadeias de amido e CMC deixando o sistema mais viscoso. Por ser o amido um polímero neutro, na presença de íons  $Zn^{++}$ , suas cadeias poliméricas sofrem uma intensa repulsão intermolecular, formando estruturas menos rígida e mais flexível e que dissipam melhor à força aplicada.

A Figura 25 mostra, comparativamente, o comportamento do módulo elástico entre as diferentes composições CMC/amido. Observa-se um comportamento reológico semelhante ao observado para misturas sem íons. Observa-se um aumento do módulo elástico com a frequência, indicando que as misturas apresentam estruturas enoveladas, formadas por interações físicas.



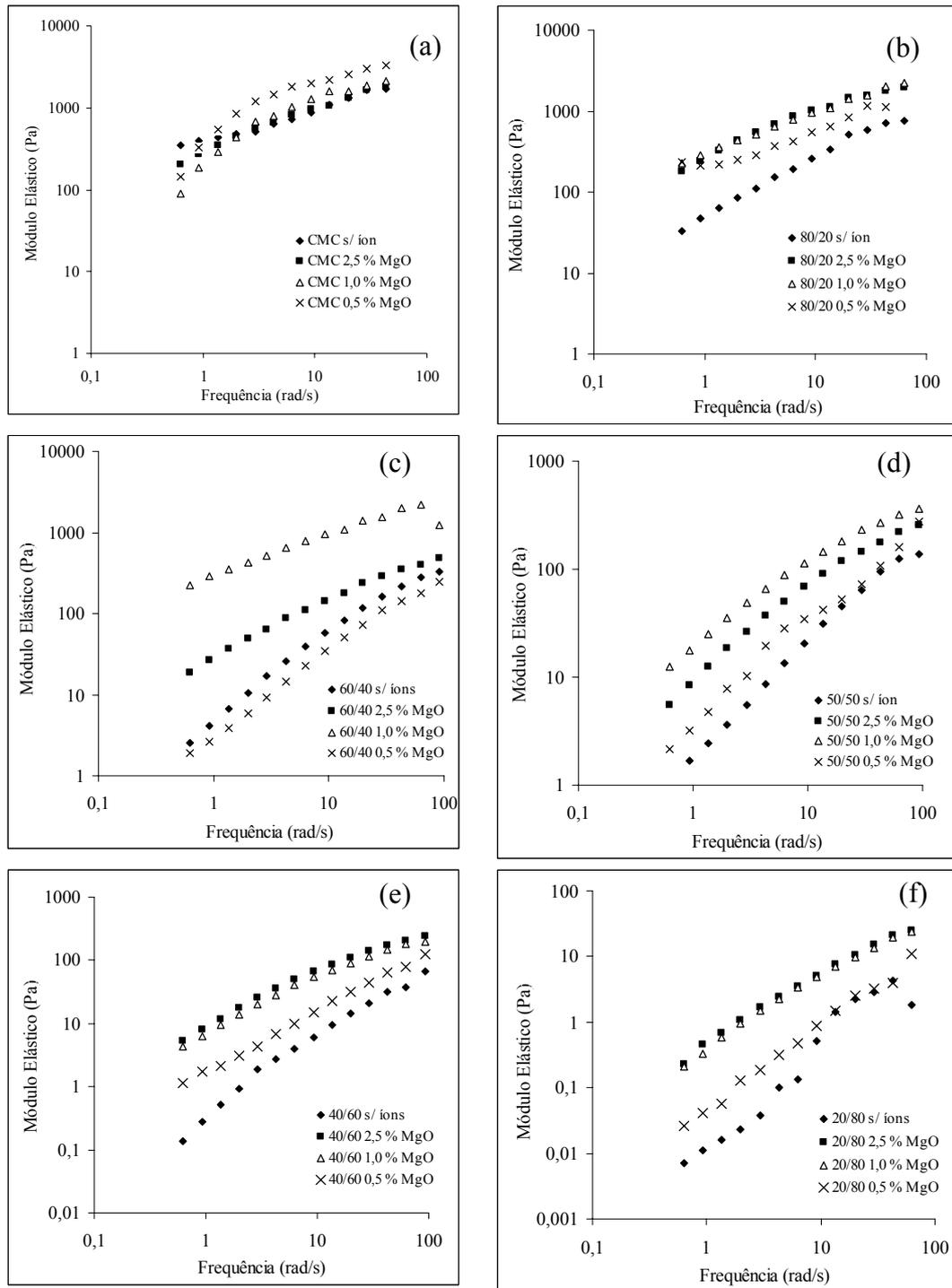
**Figura 25** - Comportamento do modulo elástico ( $G'$ ) em função da frequência, variando a composição da mistura, contendo 1% de ZnO

### 6.1.1.3 Efeito da quantidade de Íons Magnésio e Zinco no comportamento viscoelástico das misturas CMC/amido

#### Efeito do íon Magnésio

A Figura 26 mostra o comportamento do módulo elástico ( $G'$ ) com a da frequência, para a amostra CMC/amido, variando a percentagem de íons  $Mg^{++}$ .

Observa-se que o módulo elástico aumenta com a presença de íons  $Mg^{++}$  na mistura. Os valores mais elevados de  $G'$  foram obtidos na amostra contendo 0,5% de MgO. Esse resultado pode ser atribuído ao fato de que, a quantidade de íons 0,5% MgO proporciona adequadas associações e interações das cadeias e dos grupos carboxílicos da CMC, tornando a amostra mais rígida e com característica mais elástica, devido ao tipo de estrutura formada.



**Figura 26 a-f** - Variação do módulo elástico  $G'$  em função da frequência para amostra CMC/amido, variando o teor de íons Magnésio: 100 puro (a), 80/20 (b), 60/40 (c), 50/50 (d), 40/60 (e), 20/80 (f)

O íon  $Mg^{++}$  é um íon divalente que apresenta baixa energia de dissociação quando comparado com o íon Zinco, e assim sendo, esse cátion reage rapidamente com o CMC.

A presença do íon  $Mg^{++}$  estabelece pontes iônicas intermoleculares entre os grupos ou zonas que apresentam carga negativa. Este tipo de interação contribui também para redução das repulsões entre as cadeias. Esses dois fatores: o estabelecimento de interações intermoleculares e a redução das repulsões entre as cadeias, contribuem para produzir uma

rede tridimensional reticulada, aumentando capacidade de gelificação. Um resultado semelhante tem sido observado com a adição de íons cálcio em alginatos, em que se sugere a formação de estruturas do tipo “egg-box” (CLARE, 1993; POWER, 1979; SMIDSROD & HAUG, 1971).

Quando a quantidade íons aumenta na mistura, observa-se uma diminuição do módulo elástico, de modo que as amostras com 1% e 2,5% de MgO apresentam comportamento reológico muito semelhante, com poucas variações, quando comparado com a amostra sem íons Magnésio. Considerando que o módulo elástico é um indicador do comportamento de um polímero com características do tipo “gel”, e ele diminui com o aumento da concentração de íons Magnésio, este resultado aponta que a característica elástica do CMC diminui. Esse resultado pode ser atribuído a diminuição das interações hidrofílicas intermoleculares e das interações do CMC com a água, diminuindo assim, a formação de rede gel e conseqüentemente o módulo elástico. É interessante notar na figura 26b que o caráter mais elástico foi observado para o teor de 1% de MgO. O mesmo foi observado para a mistura contendo 60 e 50% de CMC, figuras 26c e 26d, respectivamente. No entanto, quando o teor de CMC é de 40 e 20%, ou seja, misturas ricas em amido, o caráter mais elástico foi observado para o teor 2,5% de MgO, Figuras 26e e 26f. Este resultado sugere que o íon  $Mg^{++}$  também atua junto ao amido, entretanto, por se tratar de um polímero neutro, outros tipos de estruturas são formados e para isso, é necessária uma quantidade maior de íons  $Mg^{++}$  na mistura.

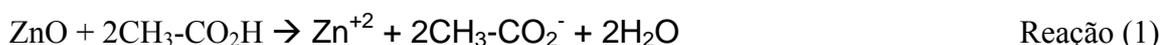
Os resultados observados na figura 26 mostram que, para cada composição CMC/amido, existe uma concentração adequada de íons  $Mg^{++}$  para elevar o comportamento elástico.

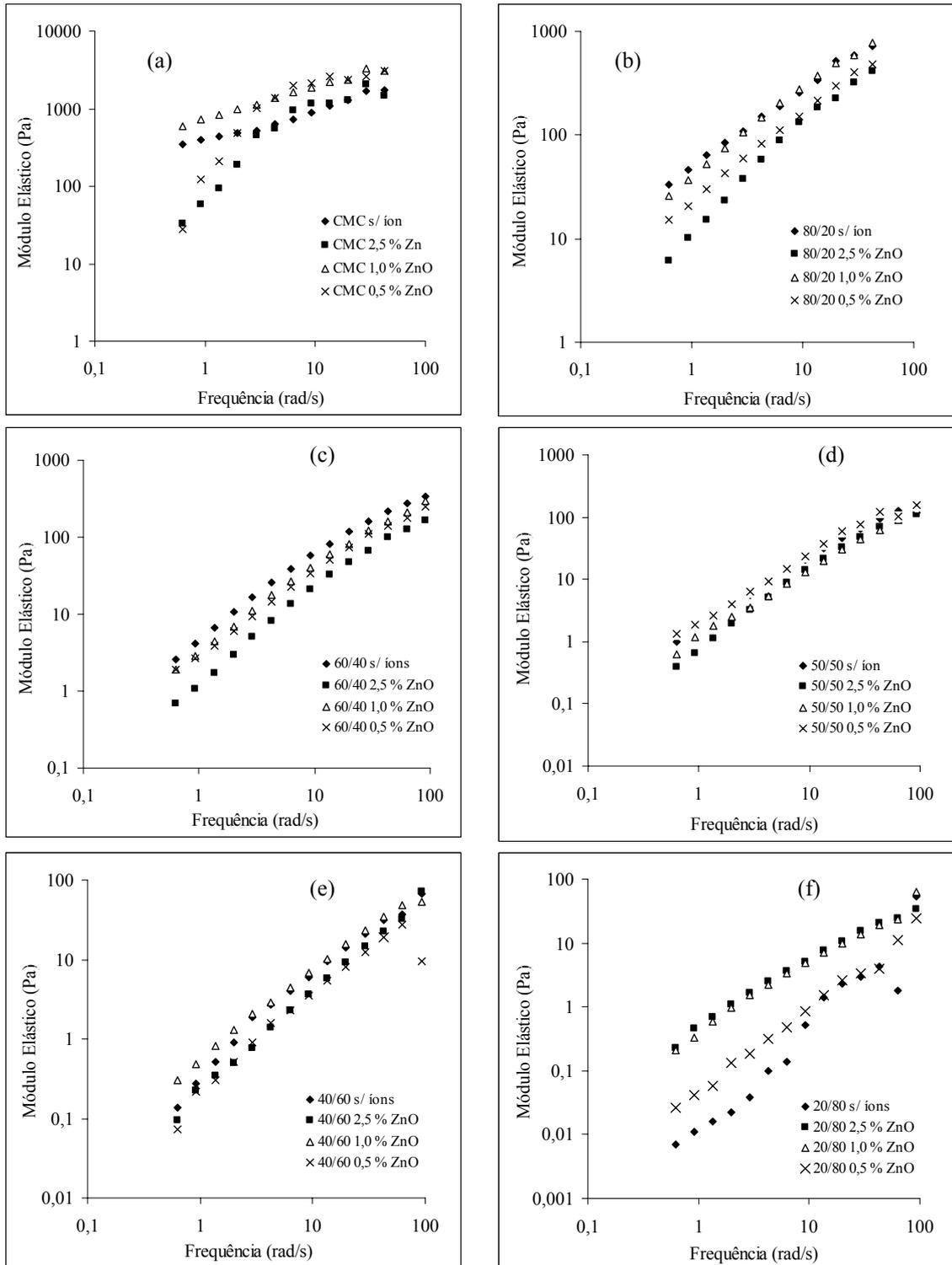
### **Efeito do íon Zinco**

A figura 27 a-f mostra o comportamento do modulo elástico ( $G'$ ) com a frequência, para a amostra CMC/amido, variando a percentagem de íons  $Zn^{++}$  no sistema. Para as misturas ricas em CMC, Figuras 29 b e c, observa-se que a presença dos íons  $Zn^{++}$  promove um decréscimo do valor do modulo elástico, comportamento oposto ao observado com os íons  $Mg^{++}$ , figura 26. Nas composições 100/0 e 80/20 (CMC/amido), a adição de 1% de ZnO confere a mistura um comportamento elástico semelhante ao observado para mistura sem Zinco. A mistura 50/50 (CMC/amido) apresenta comportamento reológico distinto das outras amostras, sendo o teor de 0,5% ZnO, o que forneceu o maior caráter elástico, e o restante das composições, valores iguais ao apresentado pela mistura pura, sem íon.

Para as composições ricas em amido 80 e 60% de amido, figuras 27e e 27f, os valores mais elevados de  $G'$  foram observados para a amostra contendo 1% de ZnO. Além disso, quando a concentração de amido aumenta na mistura, 80% de amido, o comportamento elástico apresentado para a concentração de 2,5% de ZnO é oposto ao observado para misturas ricas em CMC, ou seja, verifica-se um aumento do módulo elástico. Esse resultado sugere que o íon  $Zn^{++}$  interage de modo diferente que o íon  $Mg^{++}$  na mistura, apesar de se tratar também de um íon divalente.

O íon  $Zn^{++}$  tem alto potencial de ionização quando comparado com outros íons como o níquel, o cobalto, o cobre e o manganês. O óxido de Zinco é insolúvel em água, mais em presença de CMC, verifica-se uma boa solubilidade, a qual pode ser decorrente da seguinte reação descrita pela reação 1.





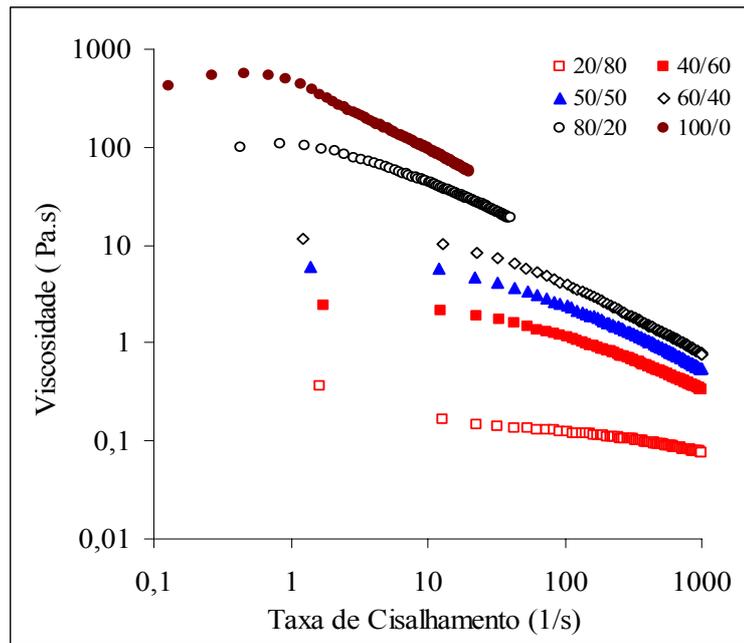
**Figura 27 a-f** - Variação do módulo elástico  $G'$  em função da frequência para amostra CMC/amido, variando teor de íons Zinco: 100 puro (a), 80/20 (b), 60/40 (c), 50/50 (d), 40/60 (e), 20/80 (f)

O somatório dessas informações permite pensar que os íons  $Zn^{++}$  estabelecem fracas interações com o CMC através dos grupos carboxilas, e como podem estar livres em solução, podem reduzir as interações hidrofílicas entre as cadeias da CMC e a água, induzindo uma precipitação do polímero, o que foi observado nos ensaios de separação de fase.

A ausência de uma ponte efetiva entre os grupos hidrofílicos do CMC reduz a possibilidade da formação de uma malha gel. No entanto, não é possível afirmar que essas interações hidrofílicas não existam. Por exemplo: na composição 50/50 CMC/amido, observa-se que a mistura contendo 0,5% de Zinco foi a que apresentou o maior comportamento elástico. Esse resultado deixa claro que as interações entre os íons de  $Zn^{++}$  e os grupos com cargas negativas depende da concentração do íon e também da proporção do polímero na mistura. Resultado semelhante foi observado por OUWEX e co-autores (1998) em seus estudos com alginatos, na presença de vários íons divalente. Nesse trabalho foi mostrado que a formação de um enovelamento efeito entre as cadeias depende tanto da concentração de alginato, quanto da concentração do íon, cálcio, manganês, cobre, níquel, cobalto e bário (OUWERX *et al.*, 1998).

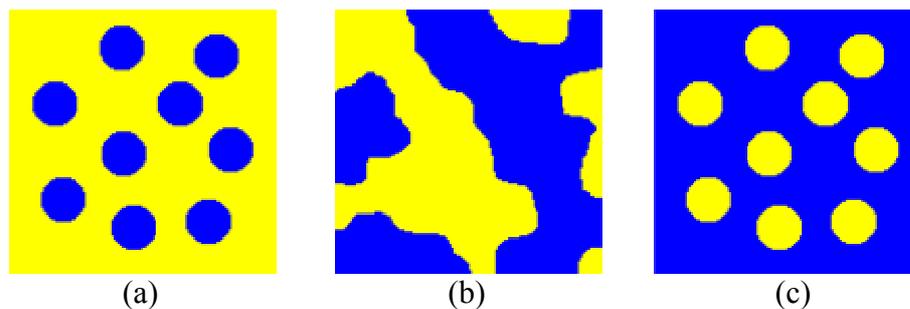
### **6.1.2 Análise do comportamento reológico sob cisalhamento contínuo (viscosidade)**

A figura 28 mostra que todas as misturas estudadas apresentam comportamento de fluido pseudoplástico, decréscimo da viscosidade com o aumento da taxa e cisalhamento. O comportamento pseudoplástico diminui acentuadamente quando o teor de amido na mistura é 80%. A presença de um pequeno platô nas amostras sugere a presença de estruturas organizadas de modo a não escoarem uma em relação às outras. Esse tipo de estrutura pode ser formado como resultado da quantidade de CMC/amido. À medida que a quantidade de amido aumenta na mistura a estrutura macromolecular da mistura se torna menos organizada. Com o aumento do cisalhamento as estruturas rígidas e mais organizadas, como a amostra CMC puro (100/0), sofrem uma desestruturação e a viscosidade diminui rapidamente. Estruturas de sistemas poliméricos enovelados, até se alinharem na direção do fluxo, apresentam um platô newtoniano. Após esse platô com o aumento da taxa de cisalhamento, a viscosidade. Quanto mais diluída for a amostra, verificado nas misturas ricas em amido, menor será a dependência da viscosidade com a taxa de cisalhamento aplicada.



**Figura 28** - Variação da viscosidade da mistura CMC/amido em função da taxa de cisalhamento

A figura 29 a, b e c ilustra uma hipótese da morfologia das misturas estudadas em que para as misturas com composição semelhantes (60/40; 50/50; 40/60) apresentam bom entrelaçamento. Esse tipo de entrelaçamento seria suficiente para promover uma boa adesão entre as fases e sendo assim, o polímero somente flui sob cisalhamento, quando elevadas taxas de cisalhamento são alcançadas. Nesse ponto, as estruturas morfológicas são rompidas e ocorre o decréscimo da viscosidade da mistura.



**Figura 29** - Ilustra o tipo morfologia em relação à proporção de polímero na mistura. (a) amarelo-fase contínua/azul-fase dispersa, (b) amarelo-fase contínua/azul-fase contínua e (c) azul-fase contínua/amarela-fase dispersa

### 6.1.2.1 Análise da viscosidade da mistura CMC/amido variando o teor de íon Magnésio e Zinco

#### Efeito do íon Magnésio

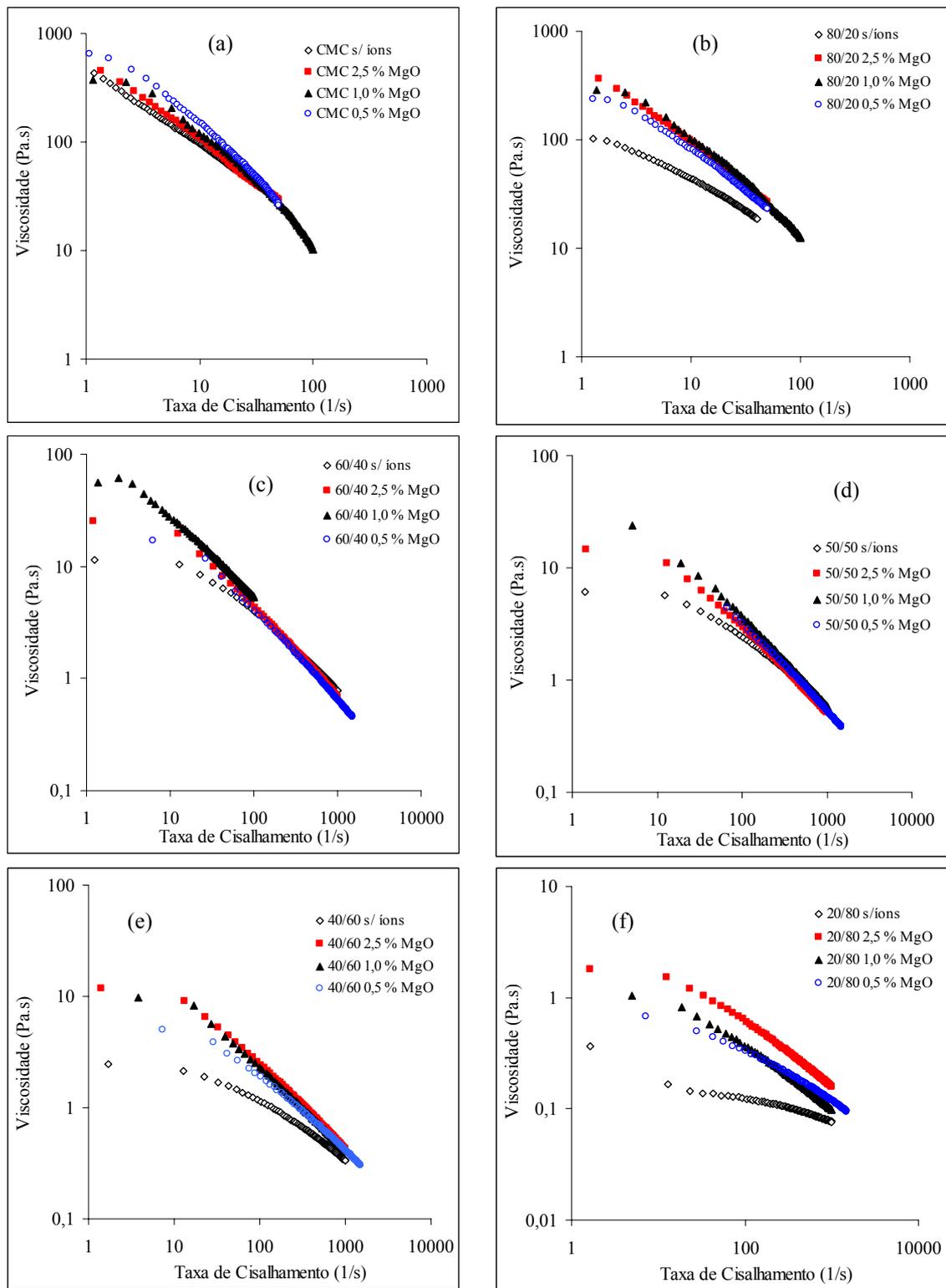
A figura 30 a-f mostra o comportamento da viscosidade da mistura CMC/amido frente à presença do íon  $Mg^{++}$ . As misturas ricas em CMC, figuras 30 a-c mostram um

comportamento interessante da viscosidade em baixas taxas de cisalhamento. Foi observado para as amostras ricas em CMC que a viscosidade da mistura aumenta com a taxa de cisalhamento, comportamento reológico típico de fluido dilatante, “*shear thickening*”. Porém não há na literatura nenhum registro desse tipo de comportamento, assim valores muito baixos de taxa de cisalhamento não foram plotados. Ao alcançar uma taxa de cisalhamento de “corte”, observa-se o decréscimo da viscosidade com a taxa de cisalhamento, comportamento típico de pseudoplástico, resultado esperado, uma vez que o CMC é um fluido conhecidamente pseudoplástico. Esse comportamento inesperado, aumento da viscosidade, desaparece para as composições ricas em amido.

O valor de viscosidade em que as curvas apresentam fluidez, “*shear thinning*” apresenta-se deslocadas para taxas de cisalhamento mais elevadas, curvas para 0,5 e 1%. Esse resultado indica o aumento das interações intermoleculares promovidas pelo íon  $Mg^{++}$  e a formação de uma estrutura enovelada mais resistente ao cisalhamento. Quando a composição contém apenas CMC, existe uma maior probabilidade de interações entre os grupos carboxilas para formação da rede gel e sendo assim, a formação da rede pode ser alcançada com baixos teores de íon  $Mg^{++}$ .

É interessante notar que em altas taxas de cisalhamento, as amostras contendo íons apresentam valores mais elevados de viscosidade, mostrando que, mesmo sob alto cisalhamento, os íons  $Mg^{++}$  atuam junto ao CMC.

Na amostra contendo CMC, a mais alta viscosidade foi observada para composição contendo 0,5% de MgO, Figura 30a, a mesma que apresenta o mais alto valor de módulo elástico, figura 26a.



**Figura 30** - Variação da viscosidade da mistura CMC/mido em função da taxa de cisalhamento, variando o teor de íon Magnésio: 100 puro (a), 80/20 (b), 60/40 (c), 50/50 (d), 40/60 (e), 20/80 (f)

Quando 20% de amido são adicionados na mistura, figura 30b observa-se que a presença de íons aumenta a viscosidade, em todos os teores estudados, quando comparado com a amostra sem íons. Nessa composição, os valores mais elevados de viscosidade foram

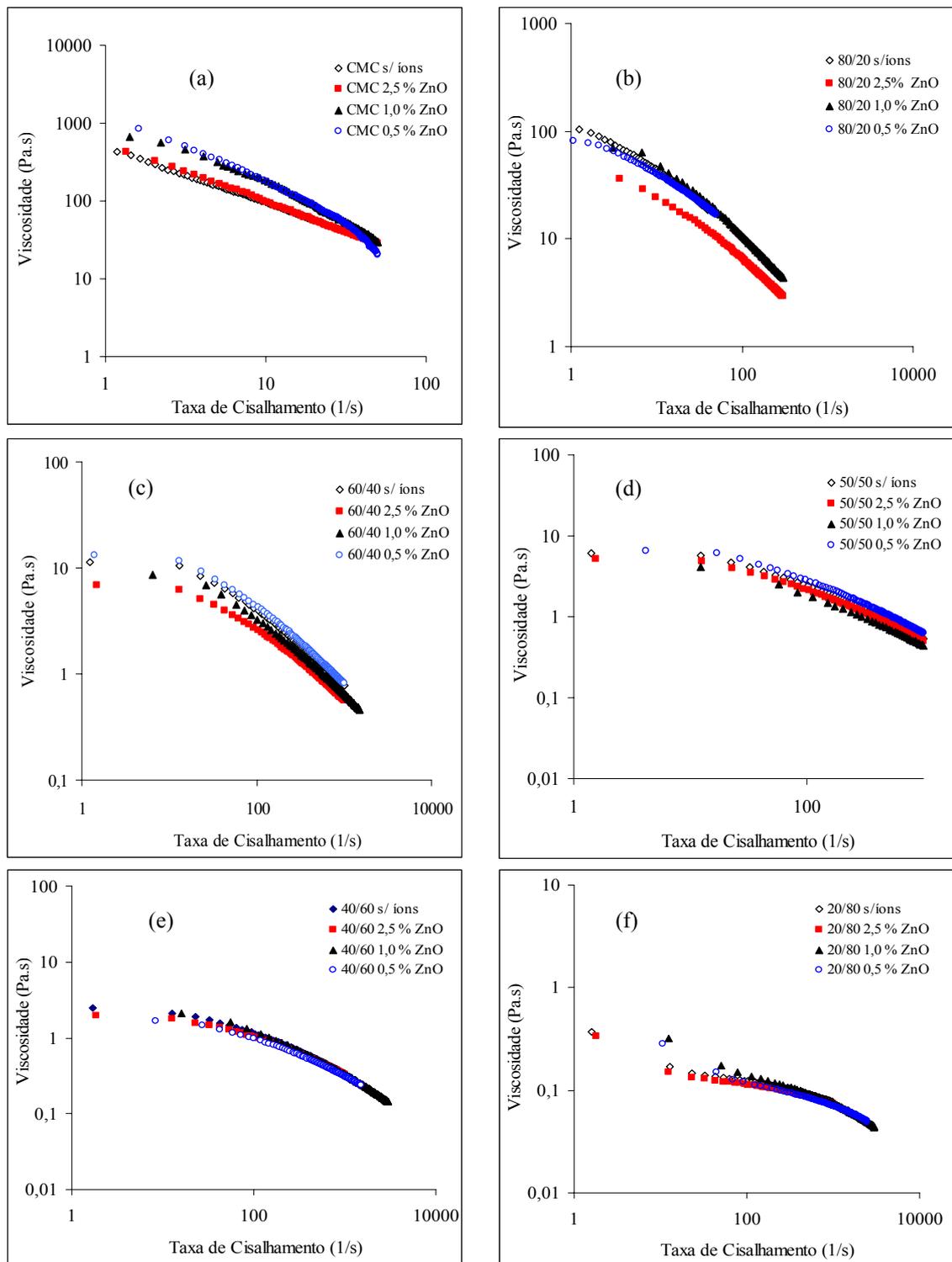
obtidos para composição contendo 2,5% de MgO. Para as amostras contendo 60/40 e 50/50 (CMC/amido), os maiores valores de viscosidade foram obtidos quando 1% de MgO está presente na mistura e essas misturas apresentam os mais elevados valores de módulo elástico, figura 26 c e d.

Para composições 40/60 e 20/80 CMC/amido, os mais elevados valores de viscosidade foram obtidos quando 1 e 2,5% de MgO está presente na mistura. Nessas composições, observa-se também que, as misturas contendo íons, apresentam os mais elevados valores de viscosidade quando comparado com a amostra sem íons. Esse resultado indica que os íons  $Mg^{++}$  atuam também junto ao amido para formar uma rede gel, isso foi verificado qualitativamente no aspecto físico da amostra.

Sob o ponto de vista morfológico, supõe-se que na mistura 80/20 CMC/amido, o amido esteja disperso na matriz de CMC, conforme indicado na Figura 29a, enquanto que, nas composições 60/40, 50/50 e 40/60 CMC/amido, o sistema pode se caracterizar por apresentar uma morfologia cocontínua, figura 29b. E por fim, na mistura contendo 20/80 CMC/amido, o CMC encontra-se disperso na matriz de amido, Figura 29c. É conhecido da literatura que a formação desses tipos de morfologia depende, fundamentalmente, da razão de viscosidade entre os polímeros. No sistema de mistura CMC/amido, o CMC apresenta viscosidade mais elevada do que o amido, e sendo assim, observam-se comportamentos distintos quando ambos os polímeros encontram-se dispersos na mistura modelo, figura 29 a e c, respectivamente, como pode ser observado pelo formato das curvas de módulo elástico, figura 26 e de viscosidade, figura 30. Um estudo mais aprofundado sobre a morfologia dessas misturas utilizando microscopia ou TEM, é uma proposta para trabalhos futuros.

### **Efeito do íon Zinco**

Nas amostras ricas em CMC, figuras 31 a-b, verificam-se também um aumento da viscosidade em baixas taxas de cisalhamento, “*shear thickening*”. Na amostra com CMC puro, os mais elevados valores de viscosidade foram obtidos para composição contendo 0,5% ZnO. É interessante notar que na mistura contendo íons  $Mg^{++}$ , as misturas 60/40 e 50/50 CMC/amido, figuras 30 c e d, apresentaram comportamento referente ao aumento da viscosidade. No entanto, quando o íon é o  $Zn^{++}$ , figuras 31 c e d, esse comportamento não é observado. Esse resultado pode ser atribuído à maior afinidade dos íons  $Mg^{++}$ .



**Figura 31 a-f** - Variação da viscosidade da mistura CMC/amido em função da taxa de cisalhamento, variando o teor de íon Zinco: 100 puro (a), 80/20 (b), 60/40 (c), 50/50 (d), 40/60 (e), 20/80 (f)

Além disso, o íon  $Zn^{++}$  estabelece interações mais fracas com as carboxilas, podendo estar também em forma de íons amostra, conforme discutido anteriormente. Entretanto, a

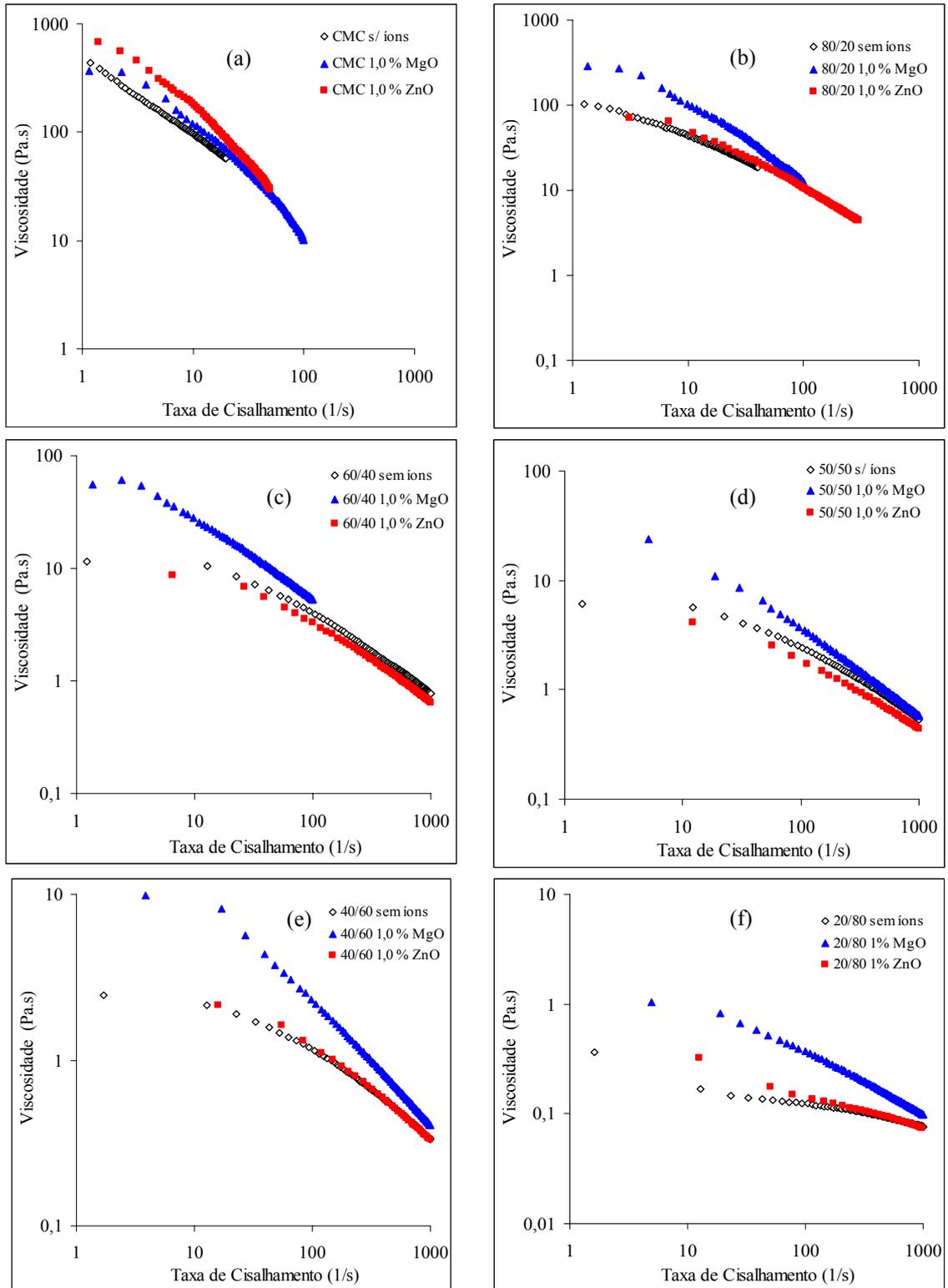
presença de um pequeno platô nas curvas indica a presença da formação de uma malha gel, também verificado no aspecto físico da amostra.

Comparando as curvas obtidas para misturas puras com as contendo íons  $Zn^{++}$ , verifica-se que a presença de íons não promove um expressivo aumento da viscosidade, como observado com a adição de magnésio, exceto para CMC puro.

Em alguns casos, figuras 31 c e d, o aumento da concentração de íons não altera ou reduz a viscosidade a valores abaixo dos observados na mistura sem íons. Na amostras 40/60 e 20/80 CMC/amido, a presença de zinco praticamente não altera o valor da viscosidade. No entanto é importante destacar que a presença de íons promoveu importantes modificações no comportamento elástico do material, figura 27.

O efeito dos íons  $Mg^{++}$  e  $Zn^{++}$  nas composições CMC/amido, pode ser mais bem visualizado na figura 32. Foi escolhida a composição contendo 1%.

Conforme discutido anteriormente, as misturas contendo íons  $Mg^{++}$  apresentam os valores mais elevados de viscosidade quando comparado com as amostras contendo  $Zn^{++}$  e sem íons. Esse aumento torna-se mais acentuado com o aumento da concentração de íons magnésio. Entretanto, o aumento da concentração de Zinco não resulta em um aumento significativo da viscosidade em relação à mistura sem íons, e em algumas composições, ocorre uma diminuição da viscosidade. Esse resultado deixa claro que as estruturas formadas pelos íons  $Mg^{++}$  são diferentes das formadas pelos íons  $Zn^{++}$ , principalmente quando sua atuação é comparada entre as misturas ricas em CMC e ricas em amido. Acredita-se que essas diferenças de interações podem formar diferentes tipos de microdomínios, originando a formação de estruturas morfológicas totalmente distintas.



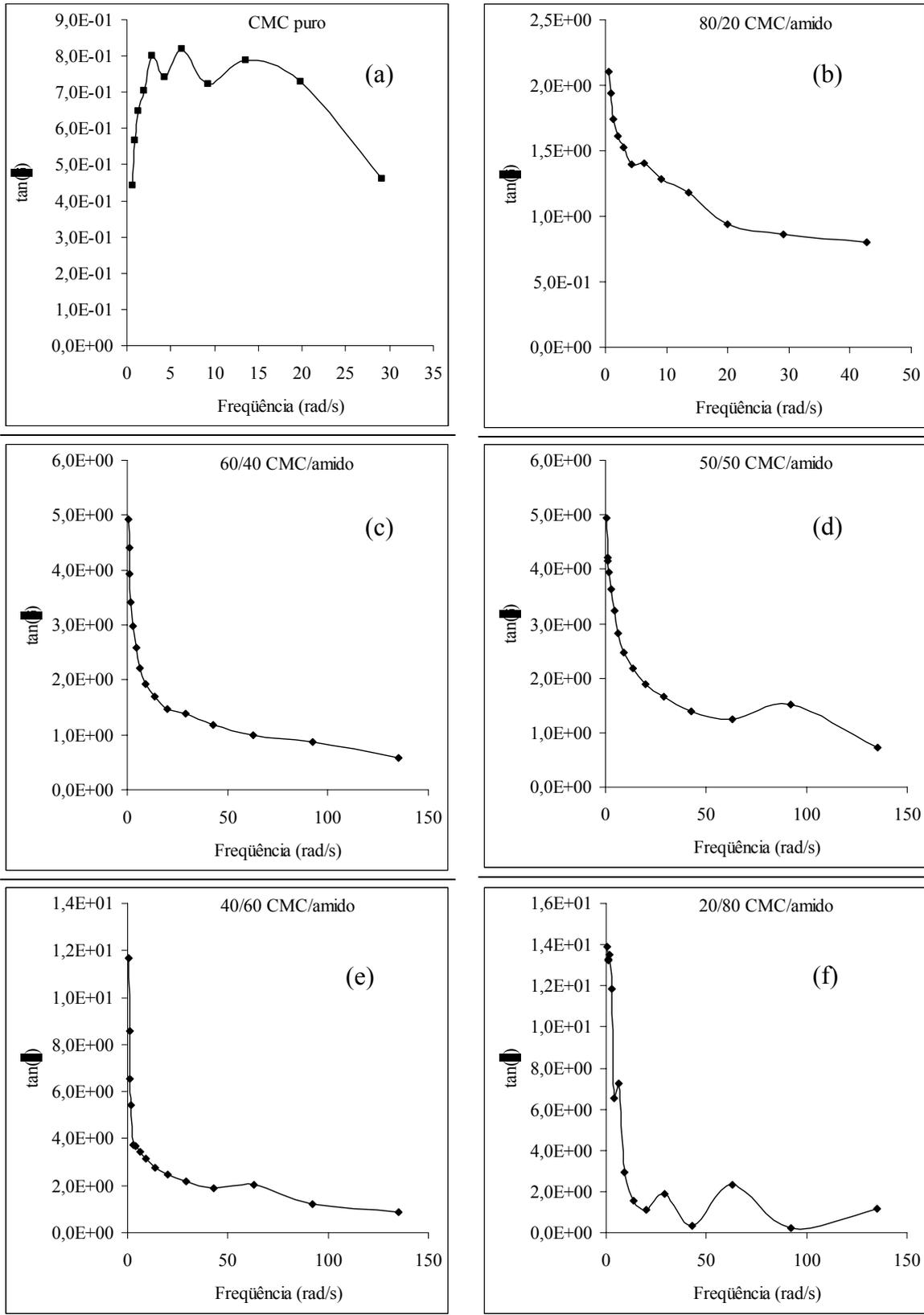
**Figura 32 a-f** - Variação da viscosidade da mistura CMC/amido em função da taxa de cisalhamento, composição contendo 1% de íons  $Mg^{++}$  e  $Zn^{++}$ : 100 puro (a), 80/20 (b), 60/40 (c), 50/50 (d), 40/60 (e), 20/80 (f)

### 6.1.3. Fricção Interna (Tan $\delta$ )

Os gráficos da Figura 33 mostram a variação de  $\tan \delta$  em função da frequência oscilatória. A tangente de perda ou  $\tan \delta$  é a relação entre módulo de perda (viscoso) e o módulo de armazenamento (elástico). Os gráficos de  $\tan \delta$  fornecem informação sobre o comportamento da relação de  $G'$  e  $G''$  ao longo da frequência. Para se ter uma idéia da relação entre o módulo viscoso e módulo elástico, e como essas misturas se comportam viscoelasticamente ao longo da frequência, foi plotado os gráficos de  $\tan \delta$  para as misturas CMC/amido sem a presença de íons. Pode-se observar que as misturas apresentam comportamento viscoelástico onde  $G'$  e  $G''$  variam com a frequência. A amostra CMC pura 100/0, apresenta um comportamento distinto em relação às outras amostras. Observa-se que os valores de  $\tan \delta$  são menores que 1,0 indicando que a amostra 100/0 possui um módulo de armazenamento maior que o módulo de perda, tendo assim, um comportamento elástico mais pronunciado. É possível observar também nessa amostra que em frequências oscilatórias mais baixas,  $\tan \delta$  aumenta em direção ao valor unitário e depois diminui. Esse resultado indica que o módulo de armazenamento e o módulo de perda se aproximam a um valor de igualdade. Conforme a frequência aumenta o valor do módulo de armazenamento aumenta e o módulo de perda tende a diminuir, ocasionando o decréscimo na curva de  $\tan \delta$ .

A amostra CMC puro apresentou um comportamento elástico pronunciado. A partir da amostra 80/20, é possível observar que o espectro de frequência alcança maiores valores indicando que a presença do amido nas misturas confere ao hidrogel uma maior estabilidade e um comportamento mais viscoso e, conseqüentemente, uma estrutura menos rígida. Além disso, as análises feitas nas amostras contendo amido mostram que os comportamentos das curvas são bem parecidos começando de um valor de  $\tan \delta$  maior e diminuindo para próximo do valor unitário, conforme o aumento da frequência. Este resultado mostra que as amostras contendo amido possuem o módulo de perda maior que o módulo de armazenamento, até um valor específico de frequência, onde ocorre o cruzamento das curvas de  $G'$  e  $G''$  (*crossover*) e a inversão dos valores. Todas as composições, apresentaram o *crossover*, um comportamento típico de misturas de polímeros que em valores maiores de frequência apresenta módulos de armazenamento (elástico) superiores aos módulos de perda (viscoso). Conforme observado na figura 33 a, a amostra 100/0 embora apresente o “*crossover*”, a curva de  $G'$  é, na sua maior parte, superior a curva  $G''$ , indicando um comportamento elástico mais pronunciado.

Na figura 33 f, a composição 20/80 CMC/amido, já em baixas frequências, oscila em valores de  $\tan \delta$  igual a 1,0, indicando que os valores dos módulos  $G'$  e  $G''$  são iguais. Quando a quantidade de amido na mistura é e 80%, acredita-se que todo o CMC esteja disperso na matriz amido. Considerando que o amido é um hidrocolóides neutro e que o CMC esteja completamente disperso, os tipos de interações predominantes no sistema são atribuídos ao amido que estão com suas cadeias basicamente estendidas, uma vez que, após a autoclavagem a mistura se torna muito mais consistente e homogênea, permitindo uma boa solubilização do material. Além disso, observa-se uma menor separação de fase, como será discutido posteriormente.



**Figura 33** - Comportamento de  $\tan \delta$  em função da frequência, variando a composição da mistura sem íons : 100 puro (a), 80/20 (b), 60/40 (c), 50/50 (d), 40/60 (e), 20/80 (f)

#### 6.1.4 Teste de Fluência e Recuperação (Creep/Recovery)

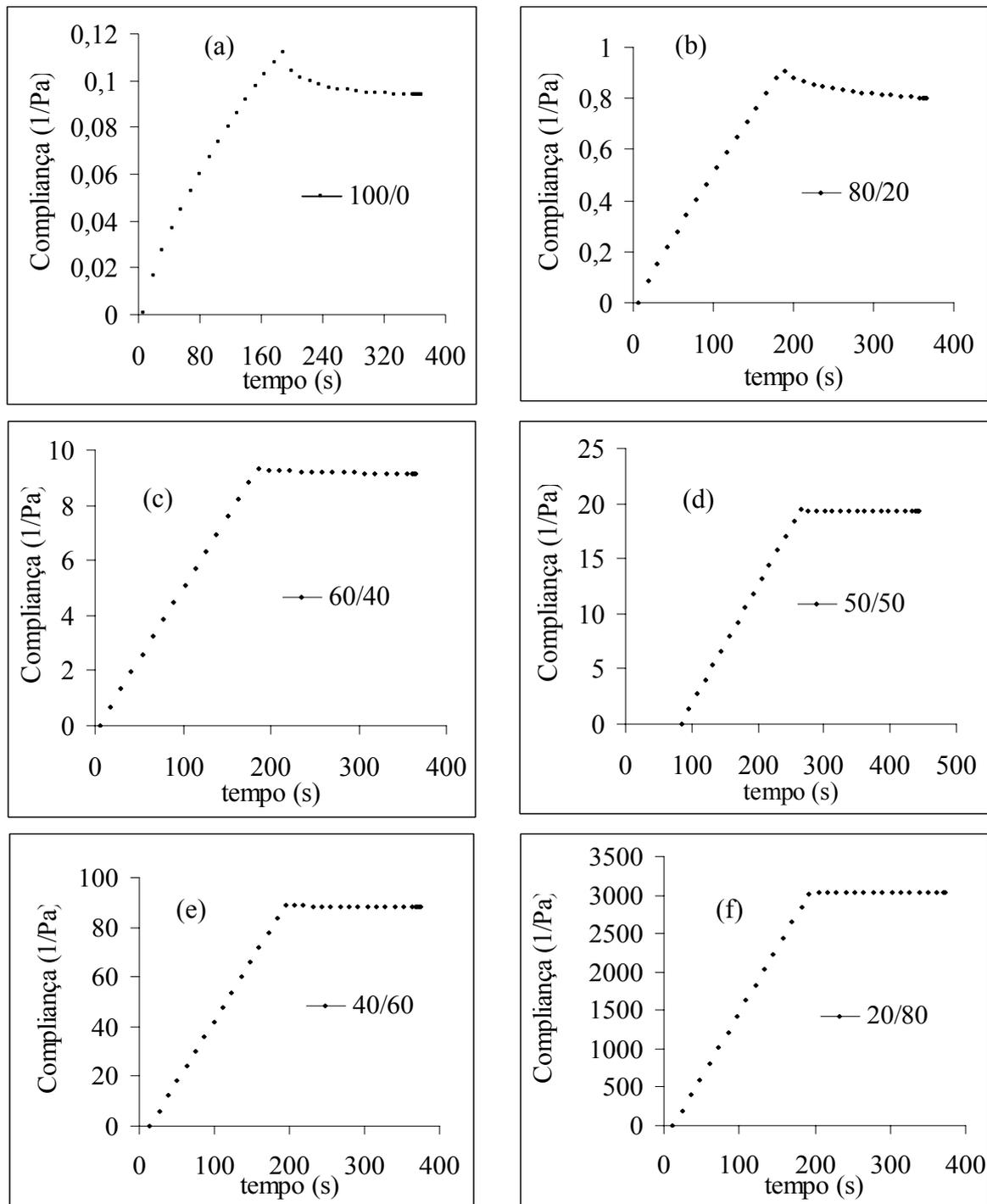
Pesquisas sobre comportamento reológico de misturas de hidrocolóides com amido de maizena têm sido focadas na caracterização do escoamento e viscoelasticidade pelo método dinâmico oscilatório (ALLONCLE, 1989; SANCHES, 2002; MONTOYA, 2005).

Estudo de fluência, deformação à tensão constante, permite a diferenciação entre a resposta elástica e viscosa da amostra, determinando o comportamento da viscosidade e da elasticidade em uma dada tensão, e introduz um parâmetro adicional de ‘tempo de relaxação’ para a dependência do comportamento viscoso e elástico na tensão (SCHRAMM, 1994; STEFFE, 1996).

Segundo RAYMENT e colaboradores (1998) os estudos de fluência e recuperação, podem ser determinados em termos de compliança  $J(t)$ , o qual é o quociente da deformação resultante pela constante de tensão aplicada na amostra.

A Figura 36 a-f mostra as curvas dos ensaios de fluência e recuperação para as amostras CMC/amido sem a presença de íons.

Analisando as curvas dos ensaios de fluência e recuperação, Figura 36 a-f, verifica-se que os valores de compliança aumentam com o aumento da quantidade de amido na mistura. Quanto mais elevada é a proporção de amido na mistura, mais elevado é o comportamento viscoso, indicando que as amostras sofrem mais deformações irreversíveis.



**Figura 34 a-f** - Curvas de creep e recovery nas misturas CMC/Amido variando a composição: 100 puro (a), 80/20 (b), 60/40 (c), 50/50 (d), 40/60 (e), 20/80 (f)

Analisando o perfil das curvas apresentadas na figura 34 a-f, observam-se comportamentos reológico bastante distintos que depende da proporção CMC/amido. De um modo geral é possível perceber que a recuperação elástica do material diminui bastante quando a quantidade de amido aumenta. Além disso, a deformação sob tensão aumenta bastante quando a quantidade de amido aumenta na mistura. Verifica-se nas curvas apresentadas nos gráficos da figura 34 que a amostra 80/20 tem valores de compliança 10 vezes maiores que a amostra contendo CMC puro. O mesmo ocorre para a amostra 80/20

CMC/amido em relação à amostra 60/40 CMC/amido, onde os valores de compliança aumentam em 10 vezes. O aumento proporcional de 10 vezes, sugere um comportamento igual na deformação, indicando que o aumento da proporção de amido, nessas misturas, provoca uma tendência de aumento linear de deformação.

A amostra 100/0 e 80/20 CMC/amido apresentaram uma recuperação elástica após a suspensão da força aplicada na análise, indicando um comportamento elástico mais pronunciado quando comparado com as amostras 60/40, 50/50 e 40/60, resultado da formação da rede gel promovido pela interação entre o CMC e a água. No entanto, é interessante notar, na Tabela 1, que a amostra de composição 20/80 CMC/amido sem íons não apresenta recuperação elástica, Tabela 1, apresentando um comportamento típico de fluidos newtonianos.

Analisando o perfil da curva de recuperação, figura 34 a, e os dados apresentados na Tabela 1, constata-se que a amostra CMC puro, apresenta a maior recuperação elástica, 16,70%, quando comparado com as outras composições, que contém amido. Na amostra 60/40 CMC/amido foi observada recuperação elástica, apesar de não ser tão pronunciada, 1,97%. Este resultado indica que a amostra 60/40 CMC/amido apresenta comportamento viscoso mais pronunciado, porém, mais elástico do que as amostras 50/50 e 40/60 CMC/amido. Este resultado está de acordo com os resultados observados nos ensaios de frequência, em que, quanto menor a quantidade de CMC, maior o módulo de perda. Acredita-se que a presença de amido confere estruturas menos rígidas, devido às poucas interações hidrofílicas entre as cadeias do CMC e do amido com a água. À medida que a quantidade de amido aumenta, as cadeias do CMC ficam mais dispersas, diminuindo suas interações intermoleculares.

A correlação entre os efeitos elásticos, promovidos pelas interações das cadeias do CMC, e a rede gel, é bem elucidada através dos valores da recuperação da deformação, Tabela 1.

**Tabela 1** - Propriedades das composições CMC/amido puro

Amostra	Propriedades			
CMC/amido	$\gamma_r$ (%) <sup>a</sup>	$\lambda_0$ (s) <sup>b</sup>	Jeo (1/Pa) <sup>c</sup>	$G_0$ (Pa) <sup>d</sup>
100/0	16,70	86,49	0,003658	27,34
80/20	12,52	16,06	0,004673	13,32
60/40	1,97	3,45	0,1754	5,701
50/50	0,58	1,508	0,1612	6,204
40/60	0,2912	0,1997	0,0983	10,18
20/80 <sup>e</sup>	N	N	N	N

<sup>a</sup> recuperação elástica, <sup>b</sup> tempo de relaxação, <sup>c</sup> compliança no cisalhamento zero, <sup>d</sup> módulo elástico e N- não medido. Incerteza da medida 10<sup>-4</sup>

Os resultados apresentados na figura 34 mostram que o valor de compliança da amostra 60/40 CMC/amido é duas vezes superior ao verificado na amostra 50/50 CMC/amido. Da amostra 50/50 CMC/amido para 40/60 CMC/amido ocorreu um aumento de quatro vezes no valor da compliança e da 40/60 CMC/amido para 20/80 CMC/amido ocorreu um aumento bem mais acentuado, 35 vezes.

A partir da amostra 60/40 para a amostra 40/60 os aumentos dos valores da compliança foram de proporções bem menores (duas e quatro vezes), indicando que nessas composições (50/50; 40/60) o amido passa a ter menor influência na deformação em comparação com as amostras com proporção maior de CMC (80/20; 60/40), o que pode ser resultado da inversão de fases. Além disso, este resultado pode estar indicando a formação de fases contínuas entre o amido e o CMC nas composições 50/50 e 40/60 CMC/amido. A

amostra 20/80 os valores de compliança tiveram um grande aumento de 35 vezes, indicando que as cadeias da CMC estão dispersas na mistura diminuindo suas interações para formação da rede gel.

#### **6.1.4.1 Efeito do teor de Íons $Mg^{++}$ e $Zn^{++}$ na Composição CMC/amido.**

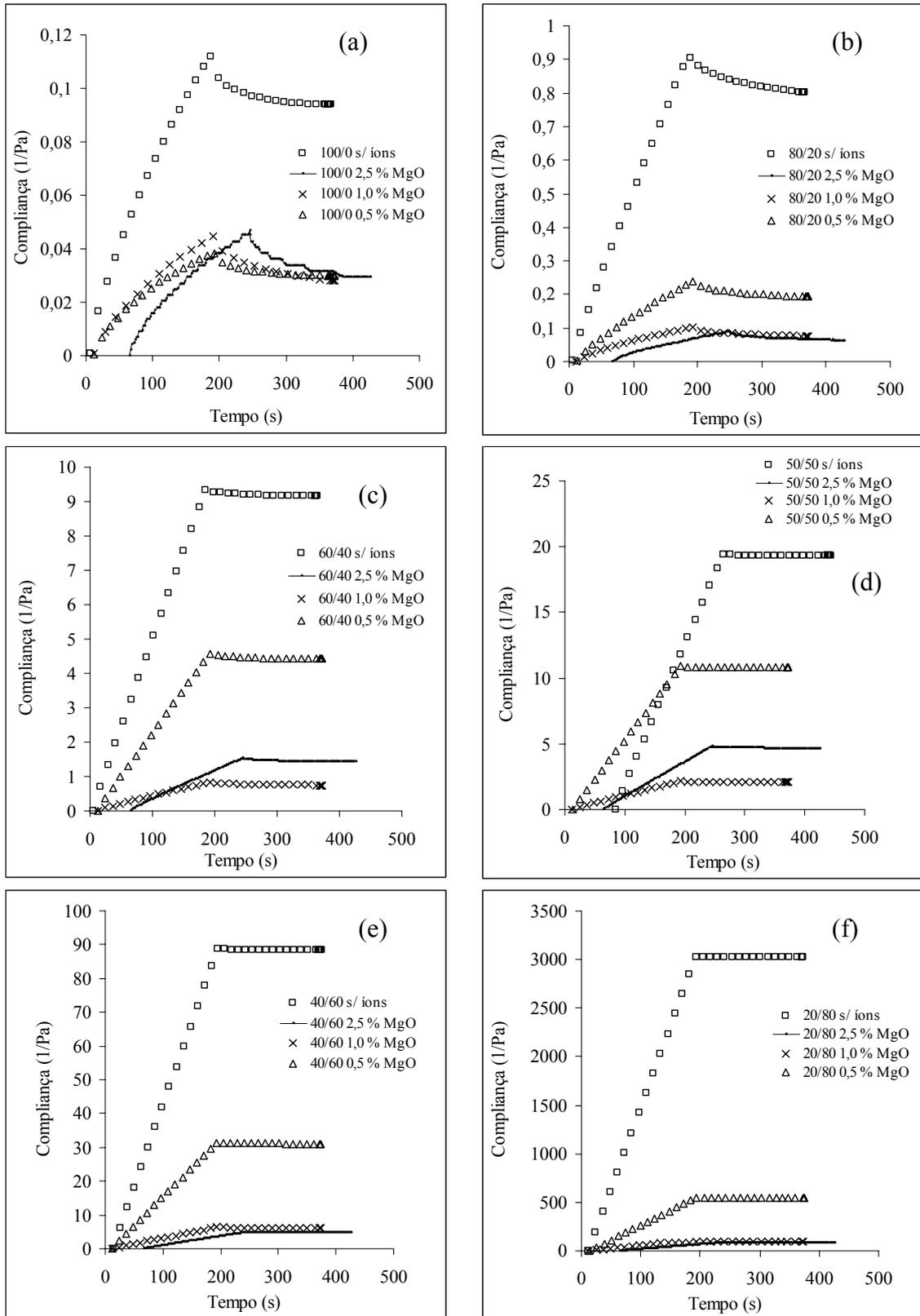
##### **Efeito do íon Magnésio**

A Figura 35a-f, mostra claramente que a adição de íons  $Mg^{++}$  promove uma diminuição expressiva no valor da compliança, ou seja, ocorre uma diminuição da deformação da amostra sob tensão constante. A diminuição da deformação pode ser entendida como uma resposta proveniente da formação de redes estruturais enoveladas, decorrente das interações promovidas pelo íon  $Mg^{++}$ .

É interessante notar que a amostra contendo 2,5% íons magnésio iniciou sua deformação mais tarde quando comparado com os tempos observados para as amostras contendo 0,5 e 1,0% de íons magnésio, figura 35 a; b; c; d. Os novelos formados pelo emaranhamento entre as cadeias e as fortes interações hidrofílica, físicas, conferem ao material uma capacidade de absorver certa quantidade de energia sem deformar, ou seja, a resposta à sollicitação mecânica, deformação, é defasada no tempo.

A amostra com 0,5% de MgO apresenta valores iguais ou ligeiramente menores de compliança em relação as percentagens as amostras contendo 1,0 e 2,5% de óxido de magnésio. Esse resultado indica que uma percentagem menor de íons  $Mg^{++}$ , na amostra de CMC, foi suficiente para promover menor deformação, devido às interações presentes no sistema serem mais efetivas com essa percentagem de íons Magnésio. Entretanto, um excesso de íons  $Mg^{++}$  pode acarretar uma diminuição das associações entre as cadeias poliméricas do CMC e a água, diminuindo a formação da malha gel do CMC, e conseqüentemente, um aumento na deformação, compliança, é observado.

Na mistura 80/20 CMC/amido, os menores valores de compliança foram observados para a composição contendo 2,5% de MgO. Esse resultado sugere que a presença de amido na mistura dispersa as cadeias de CMC, havendo a necessidade de uma quantidade maior de íons magnésio para desenvolver interações efetivas entre as cadeias poliméricas, tornando a mistura com uma característica mais rígida, ou seja, com valores de compliança menores. Esse comportamento foi observado também na mistura 60/40 CMC/amido, Figura 36c, onde a menor deformação foi para as misturas contendo 2,5 e 1,0% de óxido de Magnésio, bem abaixo da curva da mistura com 0,5% de íons Magnésio.



**Figura 35 a-f** - Ensaio de fluência e recuperação das amostras CMC/amido, variando o teor de óxido de Magnésio: 100 puro (a), 80/20 (b), 60/40 (c), 50/50 (d), 40/60 (e), 20/80 (f)

O efeito das interações promovidas pelo íon magnésio na reologia do material, pode ser mais bem visualizada nos dados apresentados nas Tabelas 2, 3 e 4. Nota-se que os mais

elevados valores de recuperação elástica  $\gamma_r$  (%) observados para as amostras ricas em CMC, foram obtidos com baixas concentrações de óxido de Magnésio. Por outro lado, os mais altos valores de  $\gamma_r$  (%) observados para as amostras ricas em amido, foram obtidos com altas concentrações de óxido de Magnésio. Isso mostra que a concentração de íons a ser utilizado para formação de uma estrutura gel depende da composição. Quando o teor de CMC diminui, mais elevada será a concentração de íons Magnésio necessária para formação de estruturas rígidas.

Pode-se observar que o mais elevado valor de módulo elástico,  $G_0$ , foi apresentado pela mistura contendo 2,5% de óxido de magnésio, Tabela 4.

**Tabela 2** - Propriedades das composições CMC/amido contendo 0,5% de MgO

Amostra		Propriedades		
CMC/amido 0,5% MgO	$\gamma_r$ (%) <sup>a</sup>	$\lambda_0$ (s) <sup>b</sup>	Jeo (1/Pa) <sup>c</sup>	$G_0$ (Pa) <sup>d</sup>
100/0	23,27	144,5	0,01728	57,86
80/20	18,95	51,40	0,005306	18,85
60/40	3,3	6,004	0,1475	6,780
50/50	0,0594	3,188	0,1894	5,28
40/60	0,8992	1,52	0,2624	3,811
20/80	0,0027	1,139	3,452	1,139

<sup>a</sup> recuperação elástica, <sup>b</sup> tempo de relaxação, <sup>c</sup> compliança no cisalhamento zero, <sup>d</sup> módulo elástico

**Tabela 3** - Propriedades das composições CMC/amido contendo 1% de MgO

Amostra		Propriedades		
CMC/amido 1% MgO	$\gamma_r$ (%) <sup>a</sup>	$\lambda_0$ (s) <sup>b</sup>	Jeo (1/Pa) <sup>c</sup>	$G_0$ (Pa) <sup>d</sup>
100/0	37,89	122	0,0182	54,96
80/20	25,53	77,24	0,03068	32,60
60/40	10,91	23,13	0,09568	10,45
50/50	4,141	11,22	0,1263	7,919
40/60	1,616	4,298	0,1482	6,747
20/80	0,00269	1,139	3,4520	0,2897

<sup>a</sup> recuperação elástica, <sup>b</sup> tempo de relaxação, <sup>c</sup> compliança no cisalhamento zero, <sup>d</sup> módulo elástico

**Tabela 4** - Propriedades das composições CMC/amido contendo 2,5% de MgO

Amostra		Propriedades		
CMC/amido 2,5% MgO	$\gamma_r$ (%) <sup>a</sup>	$\lambda_0$ (s) <sup>b</sup>	Jeo (1/Pa) <sup>c</sup>	$G_0$ (Pa) <sup>d</sup>
100/0	37,50	105,7	0,01709	58,53
80/20	28,21	102	0,03171	31,54
60/40	7,263	14,41	0,1133	8,823
50/50	2,442	5,405	0,1394	7,174
40/60	2,132	5,788	0,1527	6,547
20/80	0,04602	0,5869	0,2712	3,687

<sup>a</sup> recuperação elástica, <sup>b</sup> tempo de relaxação, <sup>c</sup> compliança no cisalhamento zero, <sup>d</sup> módulo elástico

Além dos resultados de módulo elástico e da viscosidade, os resultados de tempo de relaxação, de recuperação da deformação e da deformação elástica corroboram as discussões sobre o efeito do íon  $Mg^{++}$  na mistura.

### **Efeito do íon Zinco**

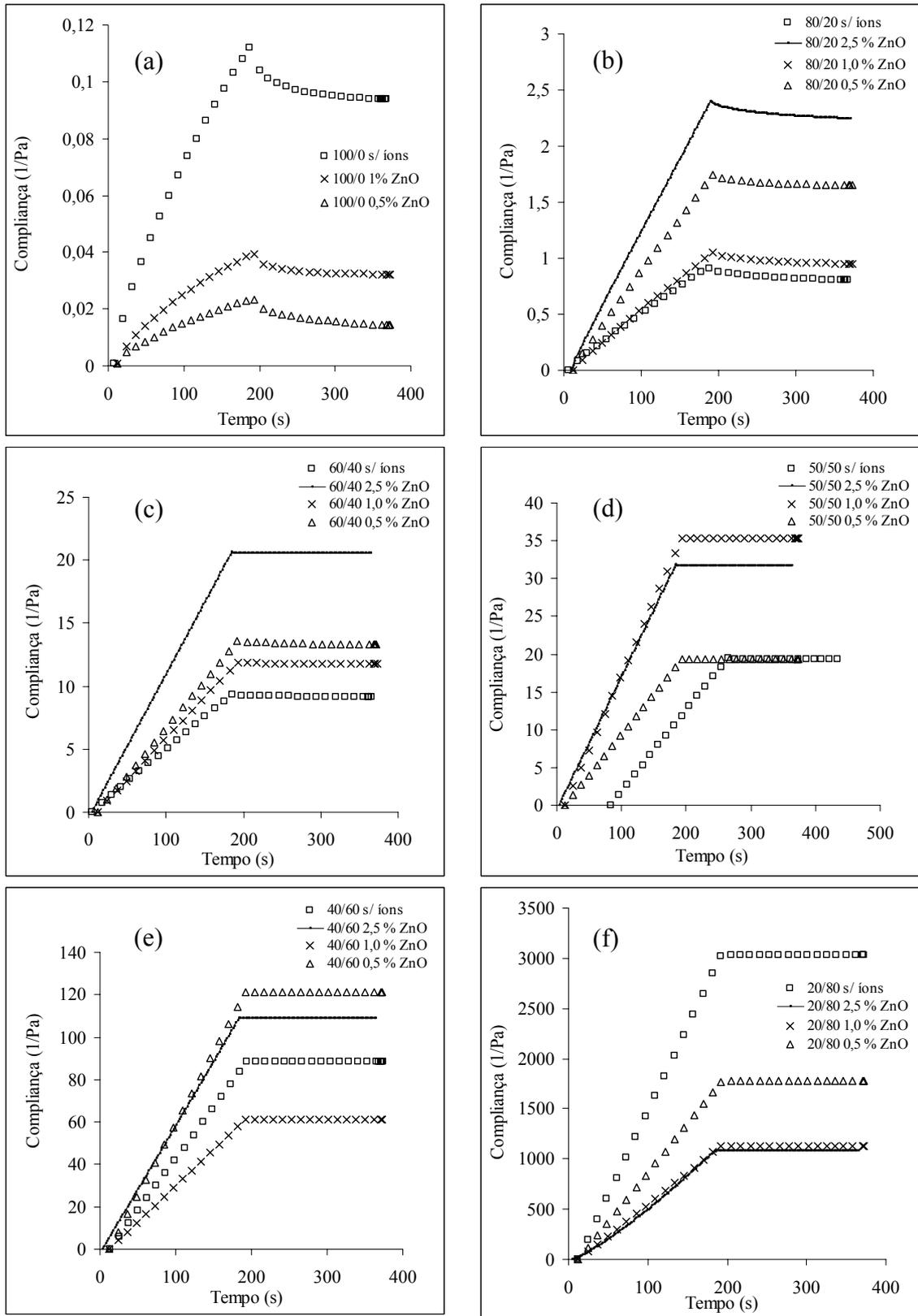
As figuras 36 a-f mostram os resultados de fluência e recuperação das misturas CMC/amido com presença dos íons Zinco.

Na figura 36 a, amostra CMC puro, o comportamento da curva de fluência foi semelhante ao observado para as curvas das amostras contendo íons  $Mg^{++}$ , nesse gráfico não foi apresentado a curva da misturas contendo 2,5% de ZnO por problemas na análise.

Na amostra com CMC puro, verifica-se que presença dos íons  $Zn^{++}$  diminuiu o valor da compliança, sendo que a composição contendo 0,5% de íons  $Zn^{++}$  foi a que apresentou a menor deformação. Esse resultado sugere que quantidades mais elevadas de íons  $Zn^{++}$  promovem um enfraquecimento das interações e da formação dos novelos, diminuindo a rigidez da mistura. Uma quantidade maior de íons promove um possível aumento da competição de interações com a água diminuindo as interações hidrofílicas das cadeias poliméricas do CMC e da força gel, aumentando a deformação do material.

Nas amostra 80/20 e 60/40 CMC/amido, figura 36 b e c, os menores valores de compliança ocorreram na misturas sem íons  $Zn^{++}$ . No entanto, os mais elevados valores de compliança foram observados para os teores de 2,5% de zinco, indicando que uma quantidade maior de íons  $Zn^{++}$  provoca no sistema uma maior deformação, comportamento oposto ao observado na composição com CMC puro, Figura 36 a.

Diferente do comportamento apresentado nas amostras em presença do íon  $Mg^{++}$ , na amostras contendo íons  $Zn^{++}$  não ocorre um comportamento regular da variação da compliança com o aumento da quantidade de  $Zn^{++}$ . Para cada amostra CMC/amido estudada, verifica-se um comportamento distinto, Figura 36 a-f. No entanto, um comportamento comum foi observado nos dois experimentos, com MgO e ZnO, as amostras ricas em amido apresentam um comportamento semelhante ao observado para fluido viscosos, ou newtonianos.



**Figura 36 a-f** - Ensaio de fluência e recuperação das amostras CMC/amido, variando o teor de óxido de Zinco: 100 puro (a), 80/20 (b), 60/40 (c), 50/50 (d), 40/60 (e), 20/80 (f)

O efeito das interações promovidas pelo íon  $Zn^{++}$ , na reologia, do material, pode ser mais bem visualizada nos dados apresentados nas Tabelas 5, 6, 7.

**Tabela 5** - Propriedades das composições CMC/amido contendo 0,5% de ZnO

Amostra		Propriedades		
CMC/amido 0,5% ZnO	$\gamma_r$ (%) <sup>a</sup>	$\lambda_o$ (s) <sup>b</sup>	Jeo (1/Pa) <sup>c</sup>	$G_o$ (Pa) <sup>d</sup>
100/0	39,85	121	0,009581	104,4
80/20	5,76	9,5	0,0877	11,40
60/40	2,18	2,38	0,1765	5,66
50/50	0,154	0,29	0,031	32,00
40/60	0,045	0,036	0,024	41,28
20/80	0	1,613	15,90	0,063

<sup>a</sup> recuperação elástica, <sup>b</sup> tempo de relaxação, <sup>c</sup> compliança no cisalhamento zero, <sup>d</sup> módulo elástico

**Tabela 6** - Propriedades das composições CMC/amido contendo 1% de ZnO

Amostra		Propriedades		
CMC/amido 1% ZnO	$\gamma_r$ (%) <sup>a</sup>	$\lambda_o$ (s) <sup>b</sup>	Jeo (1/Pa) <sup>c</sup>	$G_o$ (Pa) <sup>d</sup>
100/0	19,32	92,08	0,01352	73,98
80/20	9,677	14,13	0,0776	12,89
60/40	0,6512	3,755	0,2414	4,142
50/50	0,1737	2,815	0,5435	1,840
40/60	0,0735	1,652	0,555	1,80
20/80	N	N	N	N

<sup>a</sup> recuperação elástica, <sup>b</sup> tempo de relaxação, <sup>c</sup> compliança no cisalhamento zero, <sup>d</sup> módulo elástico e N- não medido. Incerteza da medida  $10^{-4}$

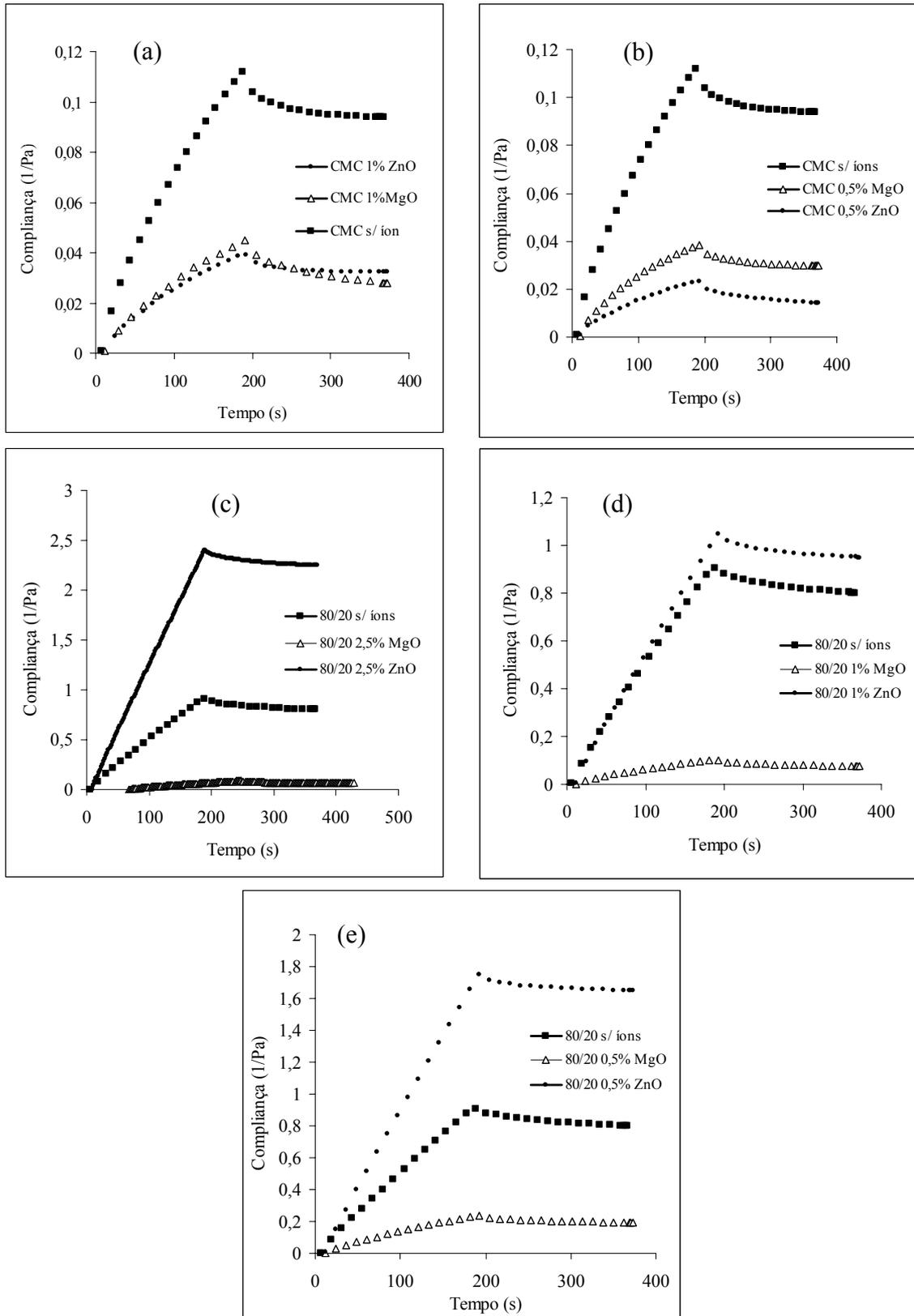
**Tabela 7** - Propriedades das composições CMC/amido contendo 2,5% de ZnO

Amostra		Propriedades		
CMC/amido 2,5% ZnO	$\gamma_r$ (%) <sup>a</sup>	$\lambda_o$ (s) <sup>b</sup>	Jeo (1/Pa) <sup>c</sup>	$G_o$ (Pa) <sup>d</sup>
100/0	-	-	-	-
80/20	6,287	6,871	0,0883	11,31
60/40	0,1675	0,9475	0,1078	9,277
50/50	0,0596	0,2023	0,03567	28,04
40/60	N	N	N	N
20/80	N	N	N	N

<sup>a</sup> recuperação elástica, <sup>b</sup> tempo de relaxação, <sup>c</sup> compliança no cisalhamento zero, <sup>d</sup> módulo elástico e N- não medido. Incerteza da medida  $10^{-4}$

Analisando os dados apresentados das Tabelas 5, 6, 7, nota-se que a adição de Zinco atua para formação de redes enoveladas, principalmente, em composições ricas em CMC, CMC puro e 80/20. Quando a quantidade de amido aumenta na mistura, observa-se um decaimento acentuado das propriedades elásticas do material. Conforme apresentado anteriormente, o amido caracteriza-se por ser uma molécula praticamente neutra. Para que ocorra uma interação favorável entre as cadeias, sugere-se que o íon deva apresentar e induzir uma determinada força eletrostática ao longo da cadeia polimérica, tornando-a capaz de se

aproximar formando uma rede estável. O íon  $Zn^{++}$  é um íon mais fraco para o estabelecimento dessas interações do que o íon  $Mg^{++}$  junto aos grupamentos hidroxilas. No íon  $Zn^{++}$ , a segunda energia de ionização é  $1733,6 \text{ KJ/mol}^{-1}$ , enquanto que o íon  $Mg^{++}$  apresenta valor de  $1450,7 \text{ KJ/mol}^{-1}$ . Ou seja, é necessária uma maior energia para ionizar o Zinco. Este fato se explica devido a sua elevada massa atômica, se comparada com a do Magnésio. A presença de íons  $Zn^{++}$  promove fortes interações com a carbonila por se dissociarem facilmente na presença de ácidos, enquanto que na presença de amido, ao balanço de forças existentes não é capaz de estabelecer ligações do Zinco com os grupamentos hidroxilas. E isso se torna mais acentuado em composições ricas em amido. Por isso, sugere-se que os íons  $Zn^{++}$  encontram-se na mistura promovendo uma repulsão entre as cadeias poliméricas de amido, reduzindo a viscosidade da mistura. Esse tipo de interação contribui para desfazer as redes enoveladas, em misturas em que o CMC está presente, contribuindo para o decréscimo das características elásticas do material, conforme pode ser observado analisando os dados das Tabelas 5, 6 e 7. A Figura 37 a-e, foram escolhidas as amostras para ilustrar os diferentes efeitos causados pelos íons  $Zn^{++}$  e  $Mg^{++}$  na mistura.



**Figura 37** - Comparação da fluência e recuperação para a amostra de CMC/amido, sem e com íons  $Mg^{++}$  e  $Zn^{++}$ : CMC/ 0,5% de íon (a), CMC/ 1% de íon (b), 80/20 CMC/ 2,5% de íon (c), 80/20 CMC/ 1% de íon (d), 80/20 CMC/ 0,5% de íon (e)

### 6.1.5 Teste Rampa de Tensão

O teste de rampa de tensão mostra a variação da tensão no fluido com a taxa de cisalhamento aplicada. Quando uma força é aplicada no fluido, a sua resposta à deformação imposta, vem em forma de tensão que é medida ao longo da faixa de taxa de cisalhamento aplicada. O teste de rampa de tensão fornece informação para determinação do ponto de quebra do gel (SCHRAMM, 1994). Em testes a altas tensões, as interações entre as moléculas são sobrepostas e deformações mais altas são observadas. Teste a baixas tensões, abaixo da quebra das estruturas, causa pequenas deformações.

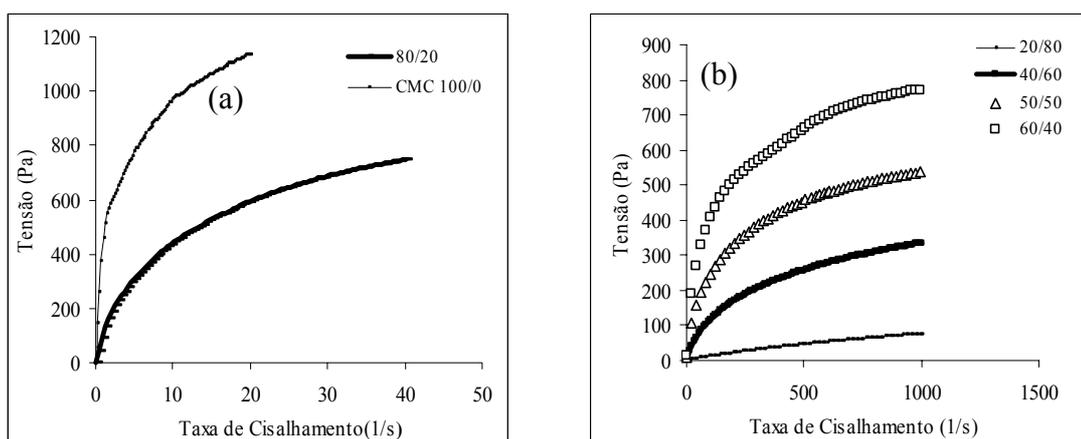
A Figura 38 a e b, mostram as curvas de comportamento de fluxo das amostras CMC/amido. Para todas as misturas CMC/amido sem íons, as curvas de fluxo indicam que a mistura apresenta um comportamento pseudoplástico.

Observa-se que o maior valor na relação tensão/deformação é apresentado pela mistura contendo CMC. A CMC em presença de água, mantém interações intermoleculares através de interações hidrofílica formando redes. Essas forças restringem a mudança de posição e dão à substância um caráter sólido com uma viscosidade extremamente alta. Na maioria dos polímeros, quando as forças externas são inferiores aquelas que formam a rede, o material deforma elasticamente. Entretanto, quando as forças externas são fortes o suficiente para superar as forças presentes na formação da rede, o material se deforma irreversivelmente.

Na amostra contendo CMC puro, observa-se que o material deforma-se e rapidamente perde sua propriedade elástica em decorrência da quebra de estrutura do material, pela ação do cisalhamento imposto. Durante o ensaio observa-se essa quebra, sendo o mesmo expelido pela lateral do equipamento.

Para mistura 80/20 CMC/amido, Figura 38 b, observa-se que a presença de amido promove uma maior estabilidade dimensional durante o escoamento do material, evitando a quebra das cadeias, ampliando o espectro de frequência sob cisalhamento,  $1000 \text{ s}^{-1}$ .

Esse comportamento se torna mais acentuado quando a quantidade de amido aumenta na mistura.



**Figura 38 a e b** - Tensão deformação em função da taxa de cisalhamento, variando a composição da mistura CMC/amido: 100 puro e 80/20 (a) 60/40, 50/50, 40/60, 20/80 (b)

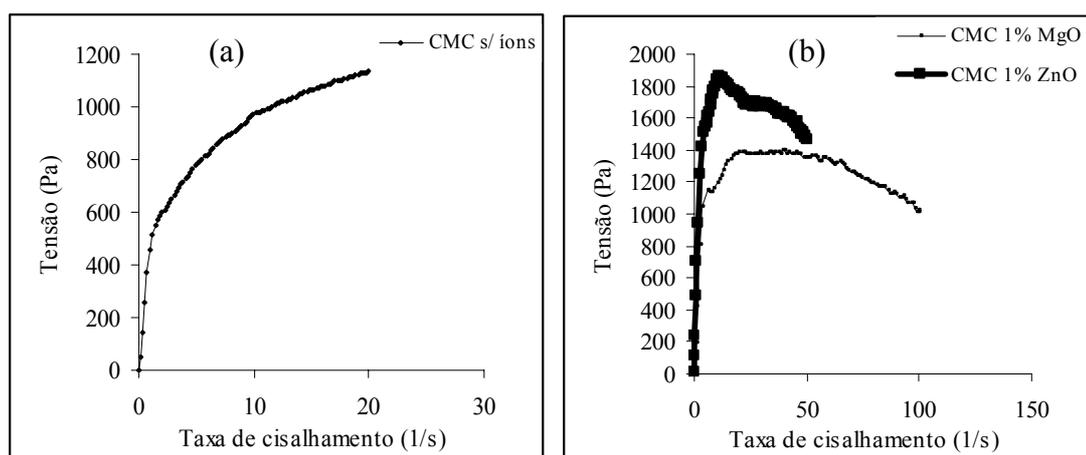
### 6.1.5.1 Influência dos Íons Zinco e Magnésio

A Figura 39 a e b mostra a curva de fluxo da amostra CMC sem íons e com 1% de íons Zinco e Magnésio. Observa-se que a presença de íons na amostra CMC provoca um aumento do espectro da taxa de cisalhamento, ou seja, diminui a rigidez da mistura, favorecendo uma maior estabilidade do sistema. Além disso, as composições contendo os íons, Figura 39 b, apresentaram os maiores valores de tensão quando comparados com a amostra contendo CMC sem íons. Esse resultado sugere que os íons  $Zn^{++}$  e  $Mg^{++}$  promovem interações entre as moléculas das cadeias da CMC aumentando sua parte elástica e, conseqüentemente, sua resistência à força aplicada.

As interações presentes nas amostras de CMC contendo íons provocam no sistema um melhor arranjo e ordenamento das cadeias, como observado, por exemplo, no modelo “egg-box” da Figura 6 a. O ordenamento das cadeias poliméricas deixam o sistema mais estável absorvendo a energia aplicada alcançando espectros maiores de deformação em relação a amostra sem íons. Comparando as curvas de fluxo apresentadas para as amostras de CMC, contendo íons Zinco e Magnésio, constata-se que a amostra contendo íons Zinco, Figura 39 b, alcança maiores valores de tensão que as amostras com íons  $Mg^{++}$ . Entretanto, a curva e fluxo da amostra contendo íons  $Mg^{++}$  alcançam os maiores de valores de taxa de cisalhamento, indicando que estas amostras possuem maior estabilidade.

Analisando detalhadamente a Figura 39 b, nota-se a presença de duas regiões distintas na curva de fluxo. A primeira a baixas taxas de cisalhamento, comportamento elástico, e a segunda em taxas intermediárias e mais altas, um comportamento inelástico. Essa característica não é observada na amostra com CMC puro. Embora as interações formadas na presença dos íons Zinco promovam um aumento da tensão em função da taxa de cisalhamento aplicada, as interações promovidas pelos íons  $Mg^{++}$ , junto às cadeias de CMC dão origem a estruturas capazes de absorver energia e dissipá-la de modo inelástico, permitindo que as cadeias se deformem a uma extensão maior de cisalhamento.

As diferenças entre os resultados encontrados para as amostras podem ser atribuídas as diferentes naturezas químicas encontradas entre os íons  $Mg^{++}$  e  $Zn^{++}$ .

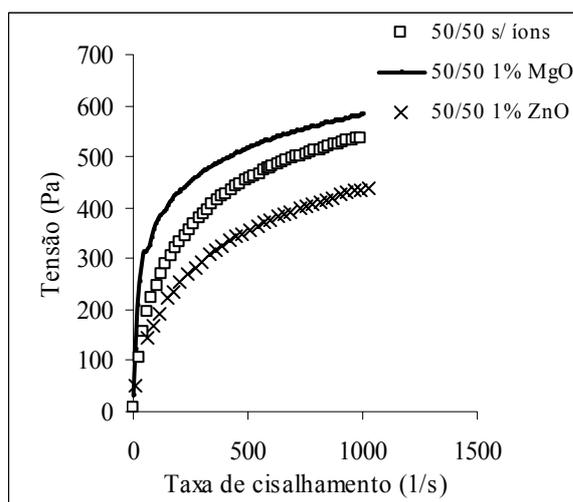


**Figura 39 a-b** – Tensão vs deformação da amostra CMC puro, com e sem a presença de íons Zinco e Magnésio: CMC puro (a), 1% de ZnO e MgO (b)

A Figura 40 mostra, comparativamente, a curva de fluxo da mistura 50/50 CMC/amido com e sem íons. A mistura contendo íons  $Mg^{++}$  apresenta valores superiores de tensão em função da taxa de cisalhamento quando comparada com mistura sem íons e com

$Zn^{++}$ . A amostra contendo íons  $Zn^{++}$  apresenta valores para curva de fluxo inferior ao apresentado pela composição 50/50 sem íons.

A presença de amido nas misturas 50/50 CMC/amido muda a estrutura da rede gel formada pela CMC. A presença dos íons Zinco promove no sistema, em presença de amido, uma dispersão das cadeias da CMC no sistema e um enfraquecimento da rede gel fazendo com que a mistura CMC/amido apresente uma diminuição da tensão, conforme discutido anteriormente.



**Figura 40** - Tensão deformação para a mistura 50/50 CMC/Amido em função da taxa de cisalhamento, com e sem a presença de íons Zinco e Magnésio.

## 6.2 Estudo das misturas CMC/amido diluídas.

### 6.2.1 Medidas reológicas das misturas diluídas, utilizando viscosímetro capilar de tubos descartáveis.

As soluções poliméricas diluídas foram analisadas utilizando um viscosímetro capilar de tubos descartáveis proposto por MASSARANI (1981). Foram plotados os gráficos de viscosidade aparente em função da taxa de cisalhamento.

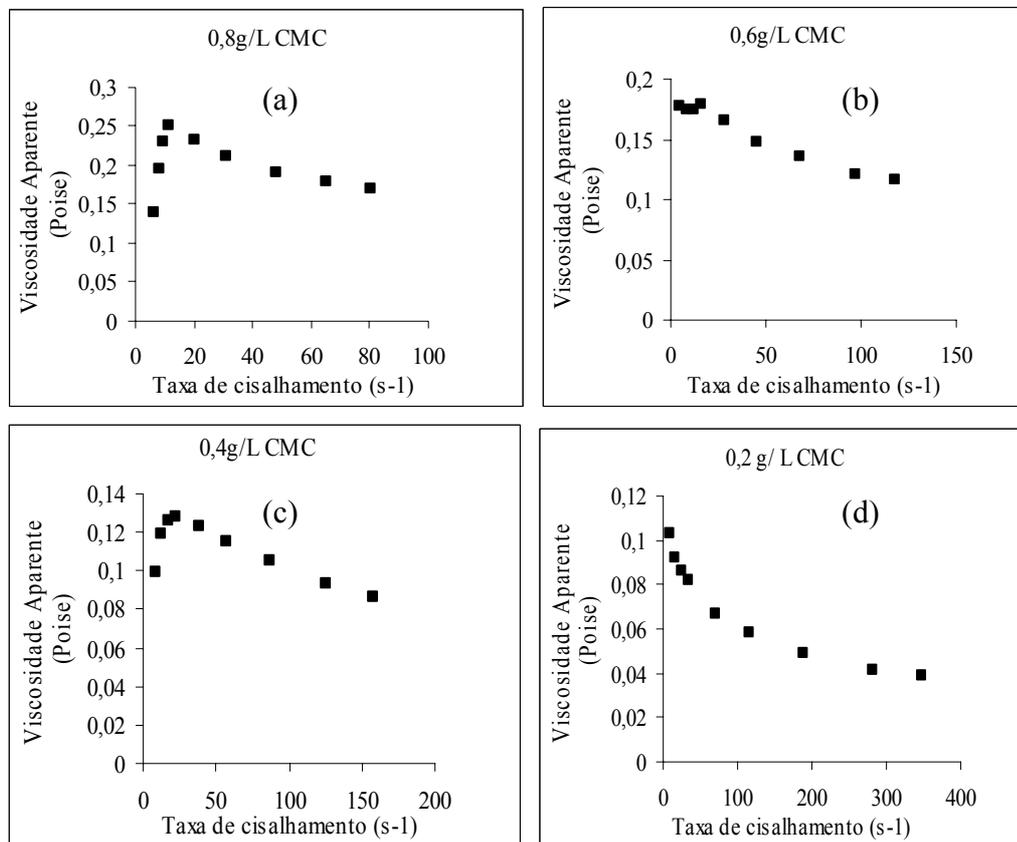
Foi estudado o comportamento das soluções poliméricas do CMC e da mistura CMC/Amido, com e sem a presença de íons  $Mg^{++}$  e  $Zn^{++}$ . As soluções poliméricas estudadas foram preparadas nas concentrações de 0,8; 0,6; 0,4; 0,2g/l e os teores de óxido de Zinco e Magnésio a 2,5% da massa do polímero.

As soluções diluídas de amido nessas concentrações, apresentam comportamento newtoniano próximo do apresentado pela água e, como não apresentaram mudança significativa na viscosidade do solvente, água, por esse motivo, não será mostrado aqui nesse trabalho.

As Figuras 41 a-d mostram a variação da viscosidade com a taxa de cisalhamento das soluções de CMC e o efeito da diluição. Conforme esperado, a diminuição da solução promove uma diminuição na viscosidade do sistema, assim como seu efeito elástico à baixa taxa de cisalhamento, é menos pronunciada.

Segundo KÄISTNER (1997), o CMC é um hidrocolóide capaz de formar gel através de formação de uma rede tridimensional aumentando a viscosidade do sistema. A baixa taxa de cisalhamento observa-se que a estrutura do gel de CMC cria uma resistência inicial ao cisalhamento imposto, indicado pelo aumento da viscosidade em baixas taxas de

cisalhamento. Com o aumento da taxa de cisalhamento, ocorre uma quebra das estruturas da rede gel da solução de CMC, fazendo com que a solução se comporte como sistema não newtoniano, diminuindo a viscosidade com a taxa. É importante ressaltar que esse comportamento observado para o CMC, Figura 41, é semelhante ao observado no estudo com as misturas concentradas, gel.

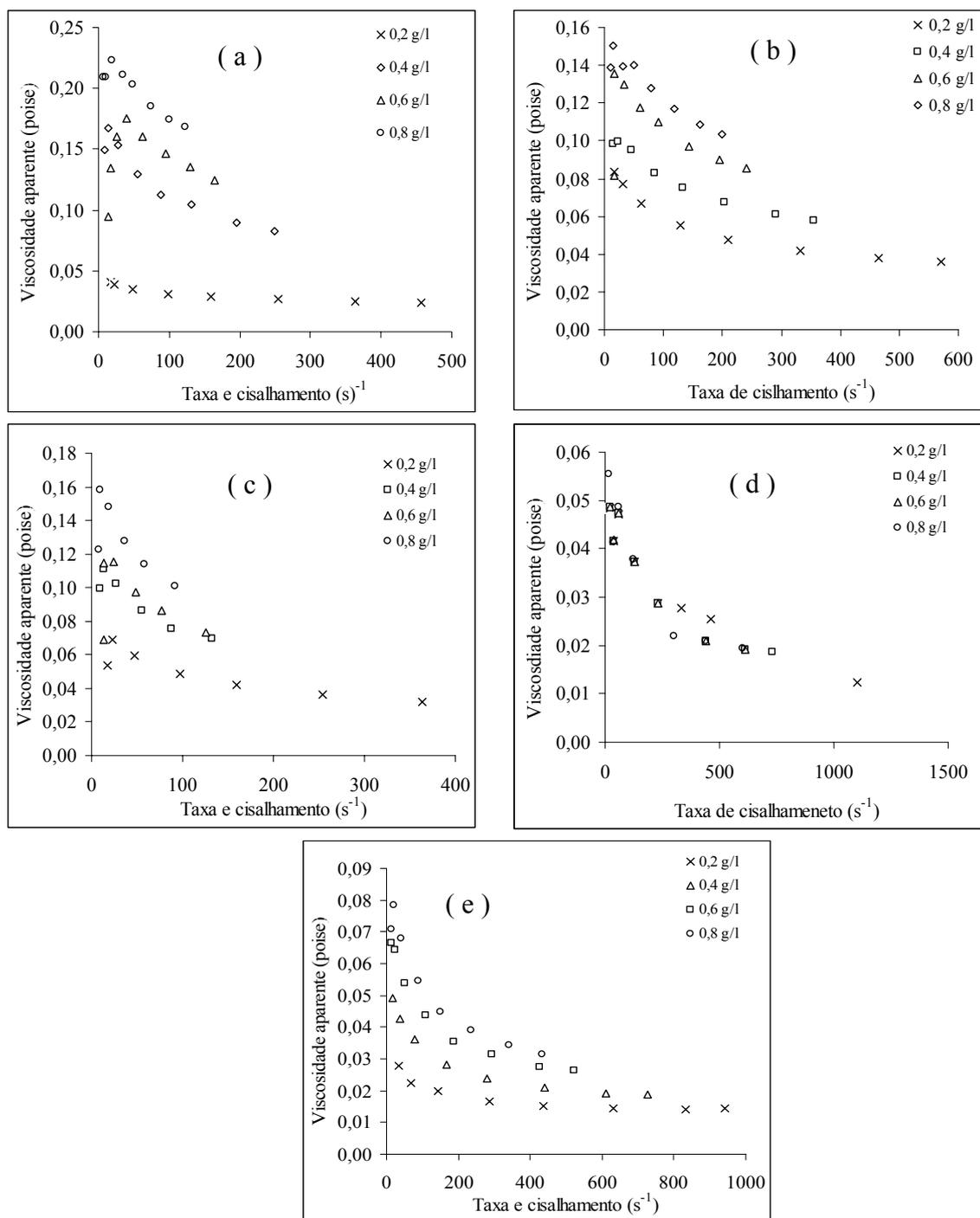


**Figura 41 a-d** - Comportamento da viscosidade aparente das soluções de CMC/amido, em função da taxa de cisalhamento aplicada, variando a diluição: 0,8 g/l (a), 0,6 g/l (b), 0,4 g/l (c), 0,2 g/l (d)

A Figura 42 a-e, mostra o efeito da diluição no comportamento da viscosidade aparente em função da taxa de cisalhamento, para diferentes composições de CMC/Amido, sem a presença de íons.

Conforme a solução fica mais diluída, menor é dependência da viscosidade com a taxa de cisalhamento aplicada. Segundo MACHADO (2002), quanto mais diluído for o sistema mais ele se aproxima de um sistema newtoniano, ou seja, menos a viscosidade varia com a taxa de cisalhamento.

A presença do amido, nas misturas com CMC, diminui a viscosidade do sistema e diminui também o efeito viscoelástico observado a baixa taxa de cisalhamento. Isso pode ser entendido já que o amido é um polímero neutro e suas cadeias não formam malha gel nessas concentrações, apresentando-se praticamente dispersa em solução (SUPHANTHARIKA, 2005).



**Figura 42 a-e** - Variação da viscosidade da mistura CMC/amido em função da taxa de cisalhamento, variando a diluição da mistura. CMC/amido 80/20 (a), 60/40 (b), 50/50 (c), 40/60 (d), 20/80 (e)

As Figuras 43 a-d mostram a influência dos íons  $Mg^{++}$  na viscosidade da amostra com CMC puro. Para avaliar o efeito do íon foi utilizada a concentração de 2,5% de MgO, pois foram as primeiras amostras testadas, em nosso estudo, para uso dessas misturas como inoculantes.

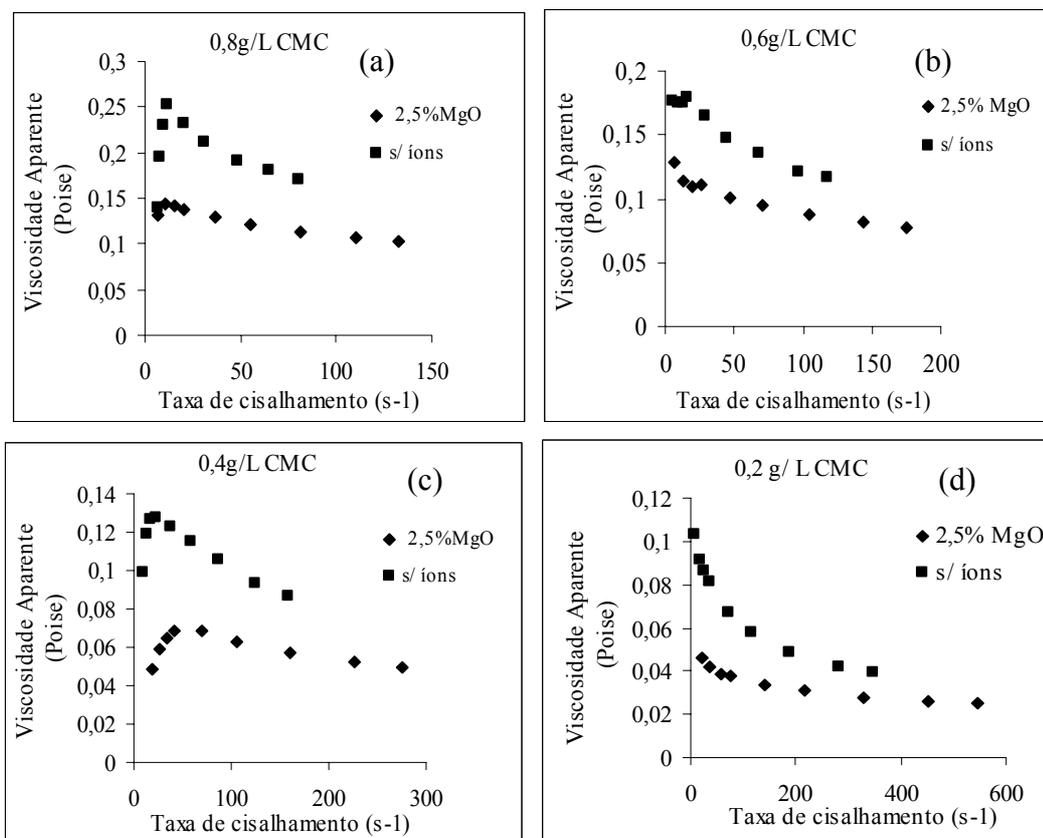
Observa-se que a presença de íons no sistema promove uma diminuição da viscosidade em toda faixa de cisalhamento estudada, além de diminuir o efeito elástico que é observado nas soluções sem a presença de íons. Segundo PADMANABHAN e colaboradores

(2003) a presença de íons no sistema diminui a repulsão dos grupos carboxílicos das cadeias do CMC, aumentando as interações hidrofóbicas e as interações entre as cadeias, diminuindo provavelmente o raio hidrodinâmico do novelo macromolecular, causando uma diminuição da viscosidade do sistema.

Em nossa opinião, existe um balanço de forças que são responsáveis por manter as cadeias unidas para formação de uma malha, no entanto, para que os íons atuem com eficiência é necessário que a mistura tenha uma determinada concentração. Na Figura 30, em amostras concentradas, gel, a adição de íons  $Mg^{++}$  aumenta a viscosidade do sistema contendo CMC/puro, em comparação com a mistura sem íons. Neste caso, solução diluída, a adição de 2,5% de MgO diminui a viscosidade. Entretanto, não podemos afirmar que essas interações não existam em pequenas extensões.

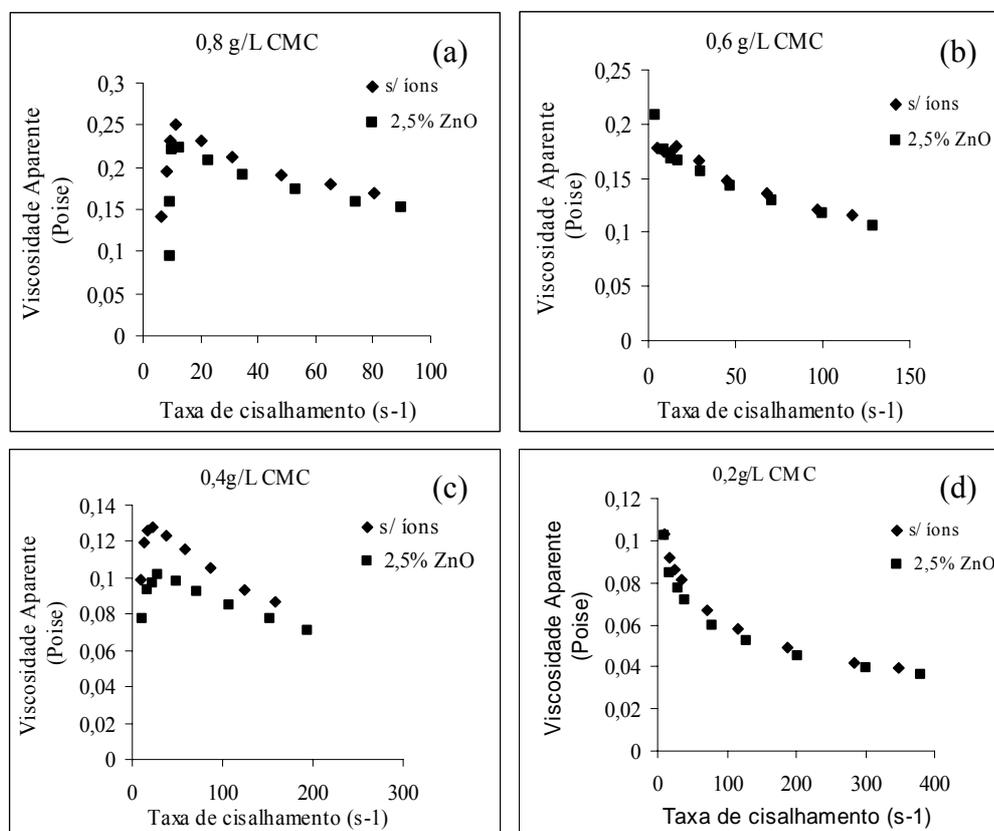
Conforme comentado na introdução desta dissertação, os polieletrólitos, que apresentam elevada carga em sua cadeia principal, tendem a exibir uma estrutura rígida (PATEL, 2005). Entretanto, a adição de sal ou de outra espécie iônica à mistura, pode tornar as cadeias poliméricas mais flexíveis, alterando a conformação do polímero, cadeia estendida “rod-like” (Figura 6 a). A estrutura do tipo rígida “Rod-like” é bastante estável; sua conformação permanece praticamente inalterada devido à contribuição das interações inter e intramoleculares presentes no sistema. Como resultado, verifica-se a presença de estruturas em forma de haste.

Retornando a discussão, é provável que as interações formadas com a presença do íon alterem as interações existentes entre o CMC e a água, e que as cadeias de CMC apresentem-se mais rígida e menos enovelada, diminuindo a viscosidade.



**Figura 43 a-d** - Variação da viscosidade da composição CMC pura com e sem íons  $Mg^{++}$

As Figuras 44 a-d mostram a influência dos íons  $Zn^{++}$  na viscosidade da amostra com CMC puro. Pode-se observar que o efeito provocado pelos íons zinco foi muito pequeno nas soluções de CMC. Esse resultado é provavelmente porque o zinco é pouco solúvel em soluções diluídas em que seu potencial de ionização nas soluções é alto.

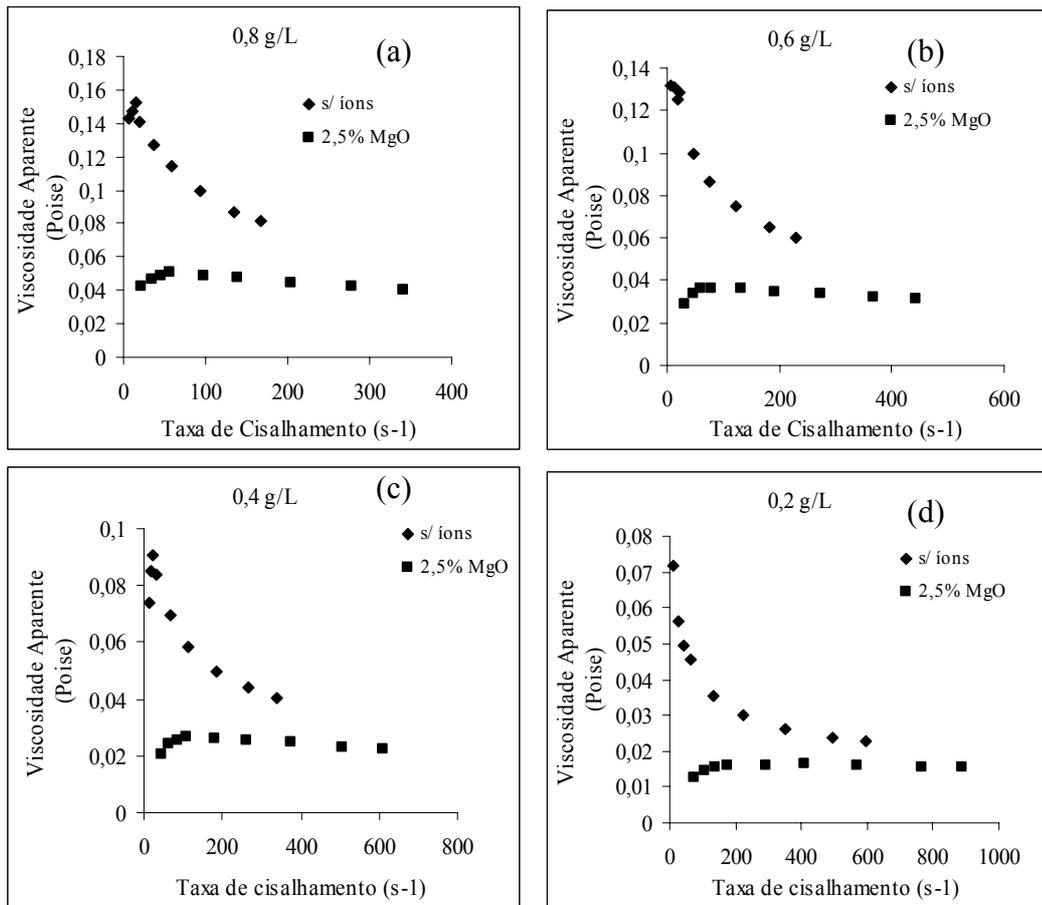


**Figura 44 a-d** - Variação da viscosidade da composição CMC pura com e sem íons  $Zn^{++}$

Para mostrar o efeito da presença de íons na viscosidade das soluções diluídas serão apresentadas as viscosidades das misturas 50/50 CMC/amido.

As Figuras 45 a-d mostram o efeito dos íons  $Mg^{++}$  na viscosidade do sistema 50/50 CMC/amido, em função da taxa de cisalhamento. A presença dos íons  $Mg^{++}$ , na presença de amido, promove uma diminuição bem maior na viscosidade em comparação com as amostras sem íons. Esse resultado é reflexo das interações dos íons  $Mg^{++}$  com os grupos carboxílicos da CMC e com o amido. Segundo SUPHANTHARIKA (2005) as moléculas de amido, em soluções aquosas ou em presença de íons, podem aumentar suas interações hidrofóbicas acarretando uma diminuição da viscosidade da solução. Acredita-se que na presença de íons  $Mg^{++}$  as cadeias poliméricas estejam mais organizadas, conforme modelo sugerido, modelo "egg-box" da Figura 6 a. Essa organização faz com que as cadeias poliméricas escoem mais facilmente e com uma tensão de fricção interna menor. Se a tensão de cisalhamento entre as cadeias é menor, por conta da organização dessas cadeias, mais rapidamente a mistura irá escoar e mais altas taxas de cisalhamento serão alcançadas. Além disso, o material estará menos susceptível à quebra da estrutura adotada em decorrência do aumento da energia interna.

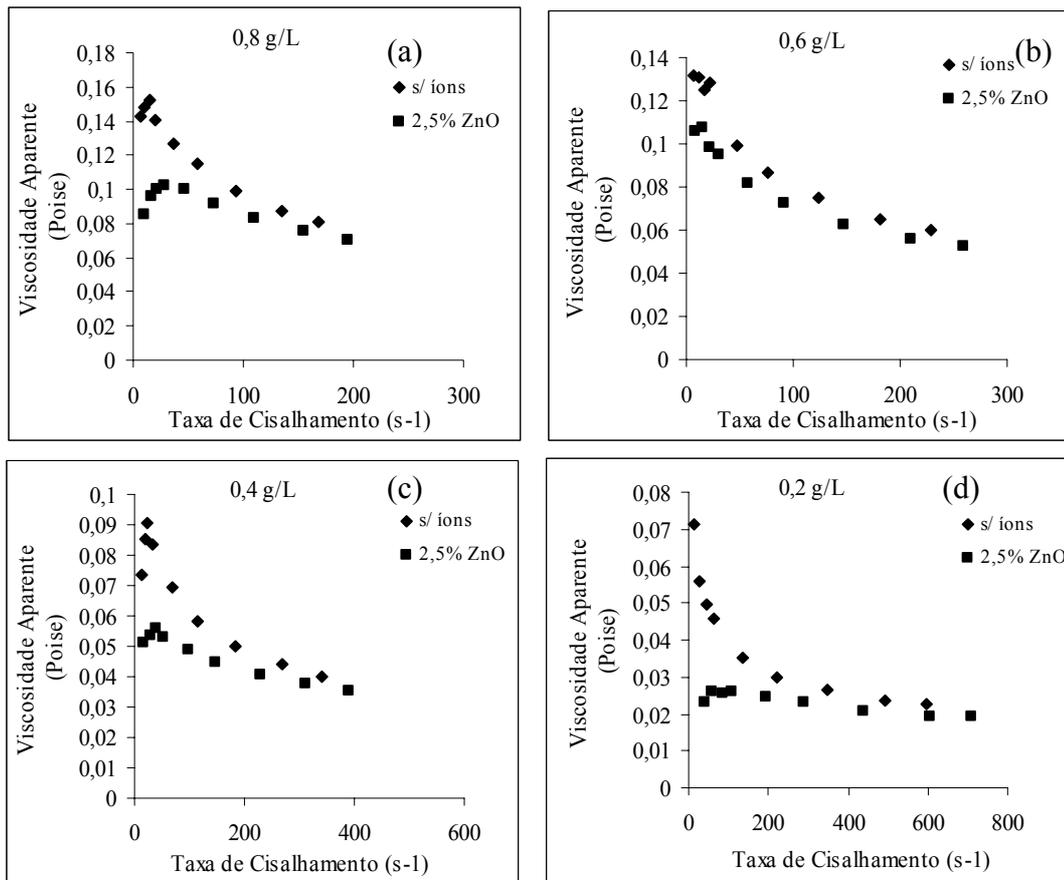
Numa outra perspectiva, as moléculas de amido podem promover uma maior dispersão das cadeias do CMC, diminuindo a formação de rede gel no sistema, conforme já comentado.



**Figura 45 a-d** - Comportamento reológico da solução diluída 50/50 com e sem presença de íons Magnésio variando a concentração da mistura CMC/amido

A adição de íons Zinco causa uma diminuição mais acentuada na viscosidade 50/50 CMC/amido (figura 46) em comparação com a amostra de CMC (100/0). Esse efeito foi também observado nas misturas macromoleculares concentradas.

Conforme discutido anteriormente, os íons  $Zn^{++}$  apresentam baixa interação quando comparado com o íon  $Mg^{++}$ . Suas interações verificadas em misturas ricas em CMC, indicam interações com os grupos carboxila.



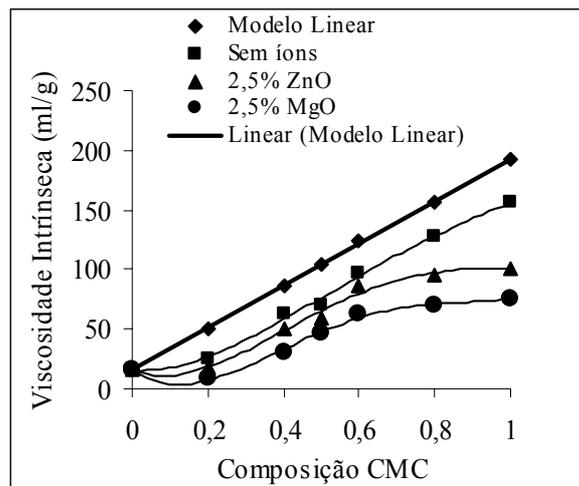
**Figura 46 a-d** - Comportamento reológico da solução diluída 50/50 com e sem presença de íons Zinco variando a concentração

### 6.3 Viscosimetria

#### 6.3.1 Estudo viscosimétrico das soluções diluídas, utilizando viscosímetro Cannon-Fenske.

As associações e interações entre a carboximetilcelulose, amido e água, com e sem presença de íons  $Mg^{2+}$  e  $Zn^{2+}$ , foram investigadas através de viscosimetria de soluções diluídas, em função da composição, utilizando-se o viscosímetro do tipo Cannon Fenske.

A Figura 49 mostra a variação da viscosidade intrínseca em função da composição, para as soluções diluídas das misturas CMC/amido. Foram feitas as curvas das soluções de CMC/amido puro, e contendo 2,5% de MgO e ZnO. Além disso, o gráfico contém a reta que representa o comportamento ideal de mistura, correspondente a regra da aditividade, equação 6.



**Figura 47** - Gráfico da variação da viscosidade intrínseca com a composição

O comportamento linear para a dependência da viscosidade intrínseca com a composição das soluções seria esperado no caso em que as misturas obedecessem à regra da aditividade.

$$[\eta] = W_{\text{CMC}} [\eta]_{\text{CMC}} + W_{\text{Amido}} [\eta]_{\text{Amido}} \quad \text{Equação (6)}$$

Onde,  $W$  é a fração mássica e  $[\eta]$  é a viscosidade do polímero.

Analisando as curvas apresentadas na Figura 49, observa-se que, para as soluções aquosas de CMC/Amido sem íons, um desvio da viscosidade intrínseca em relação à regra da aditividade. A viscosidade diminui ainda mais quando 2,5% de ZnO e MgO estão presentes na mistura. Segundo LIU e colaboradores (1997), as principais interações existentes em sistemas poliméricos com a água são as ligações de hidrogênio. Dessa forma uma diminuição da viscosidade intrínseca pode ser atribuída à diminuição do poder de solvatação dos polímeros pela água.

Segundo DANAIT (1995) interações repulsivas provocam um enovelamento das cadeias poliméricas dando um desvio negativo da viscosidade em relação à aditividade. No entanto, em sistemas em que ocorre interação atrativa, associação entre as macromoléculas presentes no sistema, observa-se um aumento da viscosidade e um desvio positivo da aditividade.

Na Figura 47 observa-se que a viscosidade da mistura diminui com o aumento da quantidade de amido na mistura. Acredita-se que a presença de moléculas de amido, em uma solução aquosa de CMC, modifica a estrutura em que as cadeias estão postas em solução pela quebra das ligações de hidrogênio entre o CMC e as moléculas de água. Neste caso, grupos hidroxilas do amido poderão competir com as moléculas de água.

O comportamento da viscosidade de soluções ternárias (polímero-polímero-solvente) baseia-se na hipótese de que interações repulsivas entre as cadeias poliméricas podem causar uma diminuição no tamanho do novolo macromolecular, resultando em um desvio negativo da viscosidade em relação da regra da aditividade.

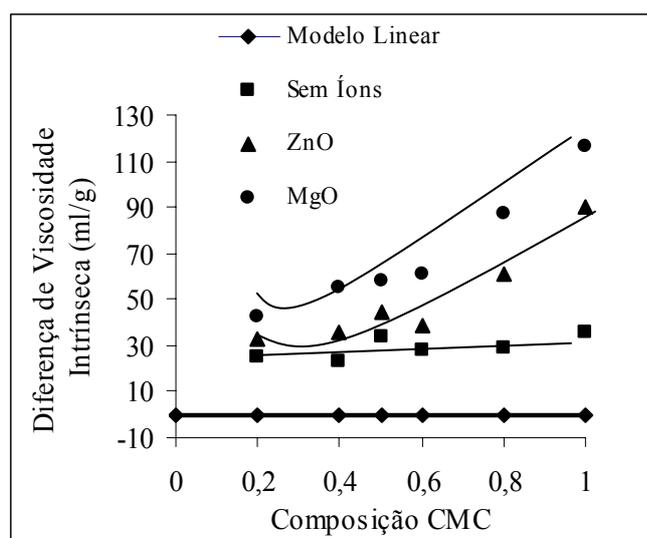
Na avaliação de soluções ternárias também deve ser considerado que um soluto pode competir pelo solvente, modificando a interação deste com o segundo soluto (FELISBERTI, 2000). Este fenômeno foi observado por SALAMOVA e RZAEV (1996) para soluções contendo sais inorgânicos. No contexto dessa dissertação, a presença de íons zinco e magnésio, amido e CMC em água, promovem uma modificação na estrutura desta solução, ou

por competição ou por associação entre os componentes. Esta associação pode ser ocasionada pelas interações do tipo dipolo-dipolo, eletrostática ou por ligações de hidrogênio.

Várias pesquisas têm reportado a estudos experimentais sobre os efeitos da adição de íons, cátion e ânions, nas propriedades de polieletrólitos em solução aquosa (TAN, 1976; MALLIARES, 1984; GUO, 1997). De uma maneira geral, percebe-se que a adição de íons provoca uma redução na viscosidade de soluções aquosas de polieletrólitos. Segundo GUO (1997) polieletrólitos possuem cargas ao longo de sua cadeia polimérica tendendo a exibir uma estrutura um tanto rígida. Adição de íons de carga oposta ou outra espécie iônica pode alterar a flexibilidade e a conformação do polímero.

Em misturas ricas em CMC, a presença de íons pode agir como uma proteção ou escudo entre os grupos aniônicos,  $\text{COO}^-$ , ao longo da cadeia polimérica. O possível aumento das interações entre os grupos carboxílicos é acompanhado, concomitantemente, pelo aumento da solvatação dos íons pelas moléculas de água. Sendo assim, menos moléculas de águas poderão estar presentes para solvatação das regiões hidrofóbicas. A solvatação promovida pela água nos íons pode ser de tal grandeza que permita que as associações hidrofóbicas intramoleculares se sobreponham às interações intermoleculares, acarretando em uma redução do tamanho da macromolécula e do raio hidrodinâmico das cadeias, diminuindo a viscosidade intrínseca do sistema, e podendo também levar a precipitação do polímero.

As soluções contendo íons  $\text{Mg}^{2+}$  apresentaram os mais baixos valores de viscosidade intrínseca quando comparado com o  $\text{Zn}^{++}$ . Conforme discutido no item em que tratamos das misturas concentradas, géis, os íons  $\text{Mg}^{2+}$  atuam mais fortemente junto aos grupamentos carboxila e também junto à água devido ao seu alto poder de solvatação. Isso faz com que as associações hidrofóbicas intramoleculares se sobreponham às outras interações presente na mistura, reduzindo a viscosidade. É importante comentar que para as misturas contendo 2,5% de ZnO, em todas as composições estudadas, apresentaram precipitação dos polímeros com o tempo, 3 meses, indicando exatamente os efeitos comentados acima. A separação de fase é diminuída fortemente quando a concentração de ZnO diminui, 0,5% e 1%. Para as misturas com MgO, não se observou separação de fases ao longo do tempo 1 ano, nas percentagens de magnésio estudadas, podendo existir um teor acima de 2,5% de magnésio que induza uma separação de fases.



**Figura 48** - Diferença entre as viscosidades intrínsecas do modelo linear e do experimental das soluções poliméricas sem íons e com íons (2,5%) de Zn e Mg

A Figura 48 mostra a diferença entre as viscosidades do modelo linear e do experimental em função da composição do CMC na mistura CMC/Amido. Quanto maior a diferença, menor é a viscosidade da solução. Como a diferença tem como base a regra da mistura ideal, está é uma reta na coordenada de origem zero.

Observa-se que quanto maior a proporção de CMC na mistura maior é a diferença de viscosidade intrínseca observada nas soluções com íons.

As misturas sem a presença de íons (puro) apresentaram uma diferença de viscosidade intrínseca praticamente independente da concentração de CMC. Esse resultado indica que o comportamento da viscosidade intrínseca, das soluções sem a presença de íons, é, praticamente linear e semelhante ao comportamento que seria apresentado se estivéssemos tratando de uma mistura ideal, regra da aditividade. No entanto como se trata de uma mistura não ideal, observa-se uma diminuição da viscosidade.

Outro aspecto revelado na Figura 48, diz respeito à ação dos íons Magnésio e Zinco. Nota-se que as maiores diferenças foram constatadas nas amostras ricas em CMC, contendo íons  $Mg^{++}$ , e, de uma maneira geral, para as amostras contendo íons  $Mg^{++}$ . Esse resultado sugere que os grupos carboxila apresentam um papel importante no balanço das interações entre os íons e a água. Quando a mistura é rica em amido, as interações são, em sua grande extensão, somente entre os grupos hidroxilas, ligações  $-OH$ , ligações que apresentam energia semelhante a energia apresentada pela molécula de água. Sendo assim, se a interação do íon com a água não for suficientemente favorável, ou em outras palavras, se a energia de ionização do íon for muito elevada, menor será a interação desse íon com a água e, mais molécula de água estarão disponíveis para solvatação das regiões hidrofóbicas, evitando assim, uma diminuição acentuada da viscosidade da solução. Isso justificaria as menores diferenças encontradas pelos íons  $Zn^{++}$ .

## 6.4 Condutivimetria

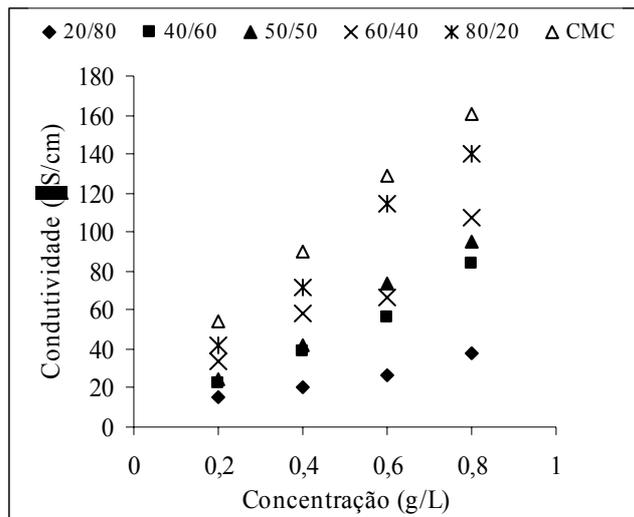
### 6.4.1 Estudo da condutividade das soluções CMC/amido diluídas: influência da concentração e da composição das soluções poliméricas.

A Figura 49 mostra a variação da condutividade das soluções diluídas, variando a composição da mistura CMC/amido.

Observa-se aumento da condutividade da solução à medida que a concentração de CMC aumenta na solução. A carboximetilcelulose é um polímero aniônico que apresenta grupos carboxila, carga negativa, ao longo da sua estrutura. A CMC comercializada apresenta-se na forma de sal, íons  $Na^+$  ao longo de sua estrutura, conferido a esse polímero caráter de polieletrólito. Sendo assim, é esperado que o aumento da concentração de CMC aumente a condutividade da solução.

Conforme comentado no início deste trabalho, o amido é um polímero neutro. Segundo PASCHOAL (2006) essas substâncias se dissolvem como moléculas e, portanto, produzem soluções não condutoras classificadas como não-eletrólitos. Os valores de condutivimetria das soluções de amido foram baixos, 2,5  $\mu s/cm$  para concentração de 0,2 g/l e 3,63  $\mu s/cm$  para 0,8 g/l, amido puro.

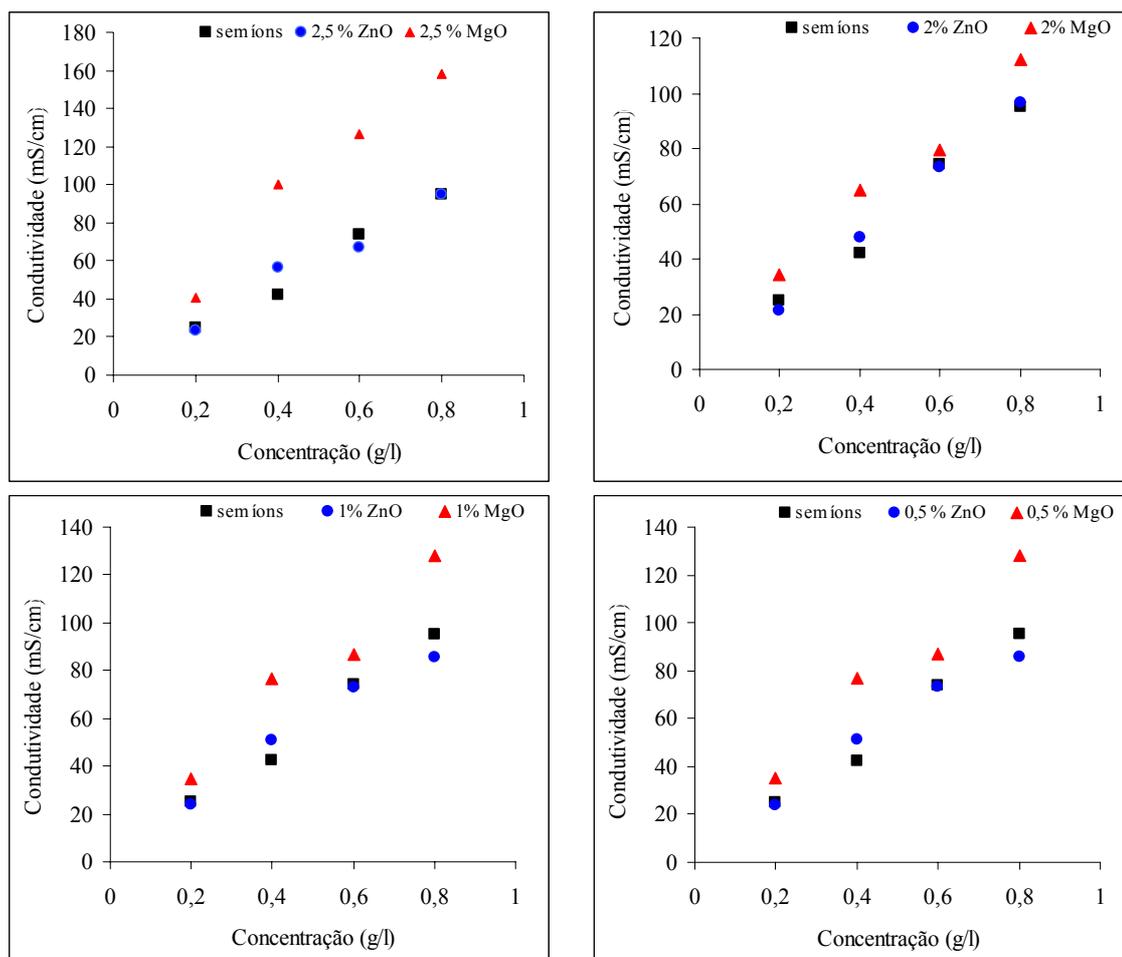
Quando analisamos as misturas contendo amido, nota-se que quanto maior a concentração de amido menor é a condutividade da solução, o que era esperado.



**Figura 49** - Gráfico de condutivimetria das soluções poliméricas sem a presença de íons

### Efeito do íon $Mg^{++}$ e $Zn^{++}$

Para ilustrar o efeito da adição de íons na mistura CMC/amido, foi escolhida a composição 50/50 CMC/amido. A Figura 50 mostra a variação da condutividade com a adição de íons Zinco e Magnésio na solução. Constata-se que as amostras contendo íons Magnésio apresentam os mais elevados valores de condutivimetria quando comparado com as soluções contendo íons  $Zn^{++}$  e sem íons. Além disso, observa-se que as amostras com íons  $Zn^{++}$  apresentaram valores de condutivimetria bem próximos aos as amostras sem íons. Esse resultado indica que os íons  $Mg^{++}$  apresentam maior mobilidade em solução, devido ao seu baixo potencial de ionização. Como comentado anteriormente, os íons  $Mg^{++}$  interagem fortemente pelas moléculas de água o que favorece sua mobilidade em solução. No caso do íon  $Zn^{++}$ , devido a sua alta energia de ionização, as moléculas de água encontram-se mais ordenadas para solvatação das regiões hidrofóbicas da cadeia poliméricas, isso pode contribuir para diminuição da mobilidade do íon na fase aquosa. Além disso, conforme apresentado anteriormente, a energia de dissociação do íon  $Zn^{++}$  é superior a do íon  $Mg^{++}$ , diminuindo a sua interação com as moléculas de água. Esse resultado pode ser também observado quando analisamos o efeito do íon  $Zn^{++}$  na viscosidade das soluções, oportunidade em que a menor redução da viscosidade foi observada para o íon  $Zn^{++}$ .



**Figura 50** - Variação da condutividade das soluções 50/50 CMC/amido, variando a concentração de íons  $Zn^{++}$  e  $Mg^{++}$

### 6.5 Estudo da Separação de Fases da Mistura CMC/amido.

A análise de separação de fases é um experimento de grande importância para se verificar o comportamento de uma mistura, com relação a sua estabilidade e a sua miscibilidade com o tempo. Sistemas que apresentam imiscibilidade, ou seja, que são incompatíveis, formam sistemas heterogêneos e separam fases (COWIE, 1989).

Em se tratando de misturas poliméricas a imiscibilidade entre os polímeros é mais evidente. A principal característica observada quando dois polímeros são misturados é que, na maioria dos casos, os componentes tendem a separar-se para formar um sistema heterogêneo (JANSEN, 1996).

Nesse trabalho foram utilizadas mistura poliméricas a base de Amido e CMC compatibilizadas com íons Magnésio (MgO) e íons Zinco (ZnO). A CMC é um polímero modificado da celulose que apresenta características de polieletrólitos, portanto apresenta associações e interações específicas entre as cadeias e o solvente (água), além de formar gel. O amido é um polímero natural que é formado por duas estruturas distintas: amilose, cadeia linear, e a amilopectina, cadeia ramificada. O amido não forma gel e apresenta o fenômeno de retrogradação que é o agrupamento das cadeias após um tempo de sua solubilização. O amido e a CMC são polímeros que são bastante distintos entre si com relação a sua estrutura, tipos de interações, solubilização e características reológicas. Assim a mistura entre esses polímeros com solvente água, forma com o tempo um sistema heterogêneo indicando uma

imiscibilidade. Para contornar esse problema foi adicionado à mistura entre eles, íon, que promovessem interações no sistema de modo a que ocorresse uma compatibilidade no sistema. O termo compatibilidade descreve os sistemas poliméricos que apresentam separação de fases, mas têm propriedades desejáveis e boa adesão entre as fases (COWIE, 1989).

A Figura 51 mostra a composição 50/50 CMC/amido sem a presença de íons, após 5 meses de teste em prateleira. As misturas sem a presença de íons apresentaram separação de fases. Mesmo o sistema estando solubilizado, o sistema com o passar do tempo apresentou separação de fases.

A Figura 52 mostra a composição 50/50 CMC/amido, contendo 1% de ZnO. As misturas contendo íons Zinco também apresentaram separação de fases após 5 meses de prateleira. Esse resultado foi previsto analisando os resultados reológicos das misturas contendo íons Zinco. As análises de Frequência, (módulo elástico,  $G'$ ) e tensão deformação mostraram que as amostras contendo amido nas misturas poliméricas apresentaram maior deformação e menor resistência à força aplicada em comparação com as misturas puras e com íons Magnésio. Esse resultado indica que as misturas poliméricas a base de CMC e amido tendem a separar fases na presença de íons Zinco.



**Figura 51** - Mistura polimérica sem a presença de íons (50/50 CMC/amido).



**Figura 52** - Mistura polimérica contendo 1% de Zinco (50/50 CMC/amido)

A Figura 53 mostra as misturas 50/50 CMC/amido, contendo 1% de MgO. Pode-se observar que essas misturas não apresentaram separação de fases após 1 ano de prateleira. A presença dos íons  $Mg^{++}$  promoveu no sistema um aumento do módulo elástico, menor deformação e maior resistência à força aplicada. A presença dos íons  $Mg^{++}$ , na mistura, promoveu um aumento da força gel, causada principalmente pelas interações promovidas pelos íons nas cadeias poliméricas da CMC, como já discutido nessa dissertação. O fato das amostras serem autoclavadas é um fator importante para se analisar. A influência do íon nesses sistemas, principalmente se está ocorrendo à formação de novas substâncias químicas após autoclave das amostras deve ser avaliada. Isso é uma proposta de futuros estudos.



**Figura 53** - Mistura polimérica contendo 1% de íons Magnésio (50/50 CMC/amido)

### **6.6 Aplicação da Mistura Polimérica como Inoculante**

O estudo para o desenvolvimento de um material que fosse utilizado como inoculante envolveu esforços nas áreas de tecnologia de polímeros e ecologia microbiana. A mistura polimérica a base de celulose e amido foi utilizada em conjunto com a EMBRAPA-agrobiologia de modo a avaliar toda faixa de composições trabalhadas, avaliando a melhor composição do ponto de vista da tecnologia de polímeros e da ecologia microbiana nos sistemas poliméricos utilizados como insumos bacterianos. As análises e resultados do crescimento e manutenção rizobianas das misturas poliméricas, e sua viabilidade como inoculante na parte da ecologia microbiana foi estudada na dissertação de FERNANDES (2006) integrante do grupo de pesquisa do inoculante.

### **6.6.1 Avaliação da mistura CMC/Amido Compatibilizadas contendo ZnO e MgO como Veículo para o Inoculante Rizobiano Sólido e sua eficiência em Comparação com a Turfa.**

As composições selecionadas para esse experimento foram as composições CMC/amido nas proporções 50/50 e 60/40, compatibilizadas com 1% de ZnO ou 1% de MgO e não compatibilizadas. Uma vez que foram as amostras que apresentaram a menor separação de fase e melhor estabilidade dimensional.

Para avaliar a eficiência das composições a base de CMC e Amido foram testados também a turfa, substrato mais utilizado para a fabricação do inoculante rizobiano sólido no Brasil. Neste experimento foi avaliada a capacidade dos veículos na manutenção de células rizobianas até a 12<sup>a</sup> semana de incubação (SI), (Tabela 8).

As sementes peletizadas receberam uma quantidade variável de células, em função do período inicial de incubação de 12 dias a que foram submetidos todos os inoculantes. Porém, todos os tratamentos receberam uma quantidade de células maior que de  $6 \times 10^5$  células por sementes, que é a quantidade mínima de células rizobianas permitida pela legislação brasileira (RELARE, 2004).

**Tabela 8:** Sobrevivência de células de *Bradyrhizobium japonicum* (estirpe BR 3267) durante 3 meses a temperatura ambiente inoculadas em misturas poliméricas a base de CMC e amido nas proporções 50/50 e 60/40, com ou sem agente compatibilizante (1% ZnO ou MgO).

SI= semanas de incubação\* Médias na mesma coluna seguidas pela mesma letra não diferem estatisticamente pelo teste Tukey, ao nível de significância de 5%

Composição Polimérica (CMC/Amido)	Semanas de incubação (Log n° células/ mL)								
	1 SI	2 SI	3 SI	4 SI	5 SI	6 SI	8 SI	10 SI	12 SI
50/50 NC	9.35 a*	9.19 a	8.84 a	8.33 a	9.36 a	8.40 ab	7.81 a	8.25 a	8.64 ab
50/50 1%ZnO	9.97 a	8.31 a	7.82 a	7.72 a	7.32 ab	5.24 b	6.48 a	5.21 b	7.23 ab
50/50 1% MgO	9.56 a	11.36 a	8.49 a	8.76 a	9.02 a	8.98 b	8.61 a	9.23 a	9.23 a
60/40 NC	8.11 a	9.28 a	9.84 a	9.78 a	8.90 a	8.31 ab	7.25 a	9.28 a	8.21 ab
60/40 1% ZnO	9.07 a	8.75 a	8.93 a	8.09 a	5.83 b	6.70 ab	6.54 a	7.20 ab	5.85 b
60/40 1% MgO	10.04 a	11.66 a	10.30 a	8.83 a	9.13 a	9.00 a	9.01 a	9.33 a	9.41 a
Turfa	9.93 a	10.11 a	10.14 a	9.46 a	9.99 a	9.16 a	8.93 a	8.43 a	8.96 ab

Analisando os resultados apresentados na Tabela 8, observa-se que os materiais poliméricos testados apresentaram ótimos resultados quanto à sobrevivência das células. Entretanto, observa-se que a mistura sem compatibilizante apresentou uma separação de fase acentuada, Figura 53, quando comparado com a mistura contendo os compatibilizantes, Figura 54 e 55. Este fato acarretou uma perda acentuada da manutenção de células rizobianas para tempos de análise superiores a 12SI, comportamento que não foi observado para as outras amostras.

## 7 CONCLUSÕES

Os resultados apresentados nessa dissertação permitiram extrair importantes conclusões referentes às interações existentes na mistura CMC/amido, tanto na forma gel, quanto em soluções diluídas, bem como podemos utilizar as técnicas de reologia, viscosimetria e condutivimetria como ferramentas para prever os possíveis tipos de estruturas e conformações que são estabelecidas nas diferentes composições estudadas.

Os resultados de viscoelasticidade,  $G'$ ,  $G''$  das misturas concentradas mostraram que, apesar de apresentar uma aparência do tipo gel, as misturas CMC/amido, não formam estruturas classificadas como gel. Não existe uma ligação suficientemente forte, presente na mistura, que confira uma estrutura conformacional estabilizada por ligações covalentes. Os resultados revelam que as variações encontradas para  $G'$  e  $G''$  com a frequência são decorrentes da presença de estruturas enovelada, emaranhadas, que de certa forma, estão estruturadas de modo a conferir a mistura um comportamento semelhante ao apresentado por misturas gel. A presença de íons  $Mg^{++}$  e  $Zn^{++}$  conferem uma força adicional intermolecular permitindo que essas cadeias fiquem mais estruturadas adquirindo uma maior estabilidade dimensional, estabilidade esta comprovada através dos ensaios de separação de fase. Outros aspectos identificados referem-se à contribuição e tipo de estrutura que os íons  $Mg^{++}$  e  $Zn^{++}$  estabelecem na mistura. Nesse contexto, os ensaios reológicos de fluência e recuperação permitiram identificar com clareza os aspectos das interações com os íons  $Mg^{++}$  e  $Zn^{++}$  na mistura. Os íons  $Mg^{++}$  atuam fortemente estabelecendo interações com ambas as fases, CMC e amido, enquanto que o íon  $Zn^{++}$  estabelece interações preferencialmente com a fase CMC. Estas interações, ou naturezas distintas de interações, podem levar a formação de estruturas mais organizadas, orientadas ou emaranhadas, dependendo da quantidade dos íons em solução. Os resultados de separação de fases e de inoculação mostraram que o excesso de íons, 2,5% , favorece a precipitação e inibe o crescimento e manutenção de células bacterianas. Estes resultados levam a concluir que o tipo de morfologia adquirida pela mistura, decorrente das interações íon-polímeros-água, contribui para um ambiente desfavorável para aplicação desejada. Sendo assim, os resultados apontam que, para misturas concentradas, uma quantidade de íons ideal deve ser adicionado à mistura dependendo da composição e da morfologia formada para conferir estruturas mais ordenadas e organizadas, necessárias para o produto.

No que se refere às misturas com soluções diluídas, os resultados de viscosimetria revelaram que a mistura CMC/amido apresenta certa afinidade, ou, interação. Entretanto, como também já revelado nos ensaios de reometria, as misturas são imiscíveis. O resultado de viscosidade aparente das diferentes soluções aponta para formação de estruturas estáveis, quando do uso de  $Mg^{++}$ , as quais apresentam a menor separação de fases, quando comparado com o Zinco. Em solução, as cadeias poliméricas do CMC e do amido estão mais livres e susceptíveis às interações com a água e com os íons, do que pela mistura concentrada em que temos polímero/água. Nesse cenário, a força iônica dos íons e seu poder de solvatação frente à água são decisivos para formação de estruturas rígidas ou flexíveis. Além disso, os resultados mostraram que os íons  $Mg^{++}$  solvatam melhor as moléculas de água, diminuindo a solvatação das regiões hidrofóbicas, podendo acarretar a precipitação dos polímeros, principalmente em altas concentrações de íons, fato observado para os íons  $Zn^{++}$ , nas concentrações de 2,5 % de  $ZnO$ .

Os resultados de inoculação, apresentados nesse trabalho mostram que as amostra contendo íons  $Mg^{++}$  apresentaram um bom potencial para serem utilizadas em substituição à turfa, pois foram as que apresentaram as melhores combinações de resultados, separação de fase, comportamento reológico e sobrevivência.

Finalizando, esta dissertação além dos objetivos alcançados, apresenta uma nova direção a ser seguida para o futuro da ciência das aplicações dos materiais poliméricos, bem como para microbiologia. Mostrando alternativas tecnológicas para indústria dos inoculante.

## 8 SUGESTÕES

Caracterização das amostras por IR, Fluorescência e espalhamento de Luz para um melhor entendimento das estruturas formadas.

Estudar outras aplicações como, por exemplo, em fluidos de perfuração de petróleo ou no campo como em culturas de cana de açúcar, tomate (camada protetora nos frutos) e oleaginosas (biodiesel).

Melhorar a estabilidade dimensional e a compatibilidade com os microorganismos estudando a adição de novas substâncias como surfactantes e íons estratégicos como molibdato, molibdênio e estanho.

Estudar outros tipos de misturas poliméricas compostos por hidrocolóides e polímeros naturais.

## 9 CONSIDERAÇÕES FINAIS

A pesquisa envolvendo a utilização de materiais poliméricos a base de CMC e amido para produção de inoculante é fruto de um trabalho inovador que se propôs a desenvolver um produto que se apresentasse adequado para sua utilização como inoculante. Para isso, essa pesquisa é desenvolvida em parceria entre o departamento de engenharia química da UFRRJ através do laboratório de tecnologia de polímeros e a EMBRAPA agrobiologia através do laboratório de ecologia microbiana. Os estudos e resultados obtidos resultaram em um depósito de patente e um depósito de um termo aditivo de patente, intitulados:

**A) Depósito de uma patente PI 0506338-8 “COMPOSIÇÕES POLIMÉRICAS CONTENDO INOCULANTE RIZOBIANO, USOS DAS MESMAS E SEMENTES TRATADAS COM AS COMPOSIÇÕES”.**

**B) Depósito de um certificado de adição “COMPOSIÇÕES POLIMÉRICAS CONTENDO INOCULANTE DE RIZOBACTÉRIAS PROMOTORAS DE CRESCIMENTO, OPCIONALMENTE COMBINADO A INOCULANTE RIZOBIANO, USOS DAS MESMAS E MATERIAL PROPAGATIVO TRATADO COM AS COMPOSIÇÕES”.**

Os resultados revelam o grande potencial das misturas poliméricas estudadas de grande interesse tecnológico na agricultura e no meio ambiente.

## 10 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABDULMOLA, N. A., HEMBER, M. W. N., RICHARDSON, R. K., & MORRIS, E. R. Effect of xanthan on the small-deformation rheology of crosslinked and uncrosslinked waxy maize starch. **Carbohydrate Polymers**, 31, 65–78, 1996.
- ALHAMDAN, A., & SASTRY, S. K. Natural convection heat transfer between non-Newtonian fluids and an irregular shaped particle. **Journal of Food Process Engineering**, 13, 113–124, 1990.
- ALLONCLE, M., LEFEBVRE, J., LLAMAS, G., & DOUBLIER, J. L. A rheological characterization of cereal starch-galactomannans mixtures. **Cereal Chemistry**, 66, 90–93, 1989.
- ALMEIDA, O. P. V.; ALMEIDA, C. M.; ESPERIDIÃO, M. C. A., [Intermolecular interactions in polystyrene inomers/poly\(ethylene-co-vinyl acetate\) blends](#). **Polymer Bulletin**, 35, 497, 1995.
- BAHNASSEY, Y. A., & BREENE, W. M. Rapid Visco-Analyzer (RVA) pasting profiles of wheat, corn, waxy corn, tapioca and amaranth starches (*A. Hypochondriacus* and *A. cruentus*) in the presence of konjac flour, gellan, guar, xanthan and locust bean gums. **Starch/Starke**, 46, 134–141, 1994.
- BALMACEDA, E., RHA, C., HUAN, G.F. Rheological properties of hydrocolloids. **Journal Food Science**, Chicago, v.38, n.7, p.1169-1179, 1973.
- BARNES, H. A.; HUTTON, J. F.; WALTERS, K. **An Introduction to Rheology**; First Edition, New York, USA; Elsevier, 1991.
- BARTLETT, P. N.; COOPER, J. M.; A Review of the Immobilization of Enzymes in Electropolymerized Films. **Journal of electroanalytical chemistry**, 362, 1-2, pp. 1-12, 1993.
- BASHAN, Y. Inoculants Of Plant Growth-Promoting Bacteria For Use In Agriculture, **Biotechnology Advances**, Vol. 16, No. 4, pp. 729-770, 1998
- BERGETHON, P. R., & SIMONS, E. R., **Biophysical chemistry**: Molecules to membranes. 1 ed. New York: Springer, pp. 149–150, 171–180, 1990.
- BILIADERIS, C. G., ARVANITOYANNIS, I., IZYDORCZYK, M. S., & PROKOPOWICH, D. J. Effect of hydrocolloids on gelatinization and structure formation in concentrate waxy maize and wheat starch gels. **Starch/Starke**, 49, 278–283, 1997
- BIRD, R. B., STEWART, W. E., LIGHTFOOD, E. N. **Fenômenos do Transporte**, Universidade de Wisconsin, edição internacional Wiley, 2005.
- BRADY, N.C. **Natureza e Propriedades dos Solos**. Rio de Janeiro. Livraria Freitas Bastos. 7 ed. 1989. pp. 878.
- BULÉON A., COLONNA, P., PLANCHOT, V., BALL, S. Starch granules: structure and biosynthesis. **International Journal of Biological Macromolecules** 23, 85-112, 1998

CARUSO, F.; SCHULER, C.; KURTH, D. G. Core-Shell Particles and Hollow Shells Containing Metallo-Supramolecular Components. **Chemical Material.**, 11, 3394-3399, 1999.

CARVALHO, F.V. **Determinação de algumas características reológicas do leite adicionado de goma xantana e/ou glucomannan.** (Dissertação de Mestrado - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo) 135p, São Paulo, 1990..

CATROUX, G.; HARTMANN, A.; REVELLIN, C.; Trends in rhizobial inoculant production and use. **Plant and Soil.** v. 230: 21–30. 2001.

CEREDA, P. M. **Propriedades gerais do amido**, vol 1. Série culturas de tuberosas amiláceas latino americanas, Fundação Cargill, 2001.

CHAPLIN, M. **Hydrocolloids.** London South Bank University, 2006 Disponível na Home Page: <http://www.lsbu.ac.uk/water/hydro.html>. Acesso em 20 fev. 2006.

CHRISTIANSON, D. D., HODGE, J. E., OSBORNE, D., & DETROY, R. W. Gelatinization of wheat starch as modified by xanthan gum, guar gum, and cellulose gum. **Cereal Chemistry**, 58, 513–517, 1981.

CLARE, K.; R. L. Whistler, & J. N. BeMiller, **Industrial gums: Polysaccharides and their derivatives.** 3rd ed. San Diego: Academic Press, 1993

COWIE, J. M. G., **Miscibility** in Enciclopédia of Polymer Science and Engineering, Ed, by Mark, Bikales, Overberger, Menges, John Wiley & Sons, New York, vol. supplement, 1989.

DANAÏT, A.; DESHPANDE, D. D. A novel method for determination of polymer-polymer miscibility by viscometry. **European Polymer Journal**, Volume 31, Issue 12, 1995.

DAUTZENBERG H., JAEGER W., KÖTZ J., PHILIPP B. **Polyelectrolytes: Formation, Characterization and Application**, Munich, pp. xiv 343, ISBN 3-446-17127, 1994.

DEAKER, R.; ROUGHLEY, R.J.; KENNEDY, I.R. Legume seed inoculation technology—a review. **Soil Biology and Biochemistry.** v. 36: 1275 – 1288. 2004.

DOBRYNIN, A.V., COLBY R.H., AND RUBINSTEIN, M. Scaling Theory of Polyelectrolyte Solutions. **Macromolecules**, 28, 1859, 1995.

DZIEZAK, J.D. A focus on gums. **Food Technology.** Chicago, v.45, n.3, p.117- 20, 122-124, 126, 128, 130-132, 1991.

FERNANDES, P. I. J., **Avaliação Composições Poliméricas A Base De Carboximetilcelulose (CMC) e Amido Como Veículos De Inoculação De *Bradyrhizobium japonicum* Em Caupi (*Vigna unguiculata* (L.) Walp.).** (Dissertação de Mestrado - Curso De Pós-Graduação Em Agronomia Ciência Do Solo, UFRRJ), 52p, Seropédica, 2005

FISZMAN, S.M., COSTELL, E., DURÁN, L. Caracterización reológica de geles de agar. **Revista Agroquímica Tecnológica de Alimentos.** Valência, v.22, n.2, p.245-256, 1982.

FLEMMING, H. C., WINGENDER, J., & BORCHARD, W. Influence of calcium ions on the mechanical properties of a model biofilm of mucoid *Pseudomonas aeruginosa*. **Water Science and Technology**, 43, 49–57, 2001.

FLORY, P. J. **Principles of Polymer Chemistry**. Cornell University Press, Ithaca, p. 495-539, 595-657, 1953.

GALLANT, D.J.; BOUCHET, B.; BULÉON, A.; PÉREZ, S. Physical characteristics of starch granules and susceptibility to enzymatic degradation. **European Journal of Clinical Nutrition**, v.46, p.3-165, 1992.

GENNES, P.G. DE, PINCUS, P., YELASCO, R.M. AND BROCHARD, F. *Journal Physics*. (Paris), 37, 1461, 1976.

GLICKSMAN, M. **Gum technology in the food industry**. San Diego: Academic Press, 590p., 1969.

GÜNER, A., ATAMAN, M. Properties of aqueous salt solutions of poly(vinylpyrrolidone). II. Polymer dimensions and thermodynamic quantities; **Polymer International** Volume 44, Issue 1, Pages: 30-34, 1997.

GUO, L., TAM, K. C., JENKINS, R. D. Effects of salt on the intrinsic viscosity of model alkali-soluble associative polymers, **Macromolecules Chemical Physics**, 199, 1175-1184, 1998.

HARLAND, R. S. E PRUD'HOMME, R. K. **Polyelectrolyte Gels: Properties, Preparation, and Applications**. ACS Symposium Series, Washington, 1992.

HUGGINS, M. L., The Viscosity of Dilute Solutions of Long-Chain Molecules. IV. Dependence on Concentration, **Journal American Chemical Society**, 64, 2716, 1942.

JANSEN, P., SOARES, B. G. Effect of compatibilizer and curing system on the thermal degradation of natural rubber/EVA copolymer blends. **Polymer Degradation and Stability**, 52, p. 95-99, 1996.

KÄISTNER, U., HOFFMANN, H., DÖNGES R. AND HILBIG, J. Structure and solution properties of sodium carboxymethyl cellulose, *Colloids Surfaces A: Physicochem. Eng. Asp.* **123-124** (1997) 307-328).

KOLARIC B. **Foam Films Containing Polyelectrolytes of Different Molecular Architectures**, Tese (Doutorado - Mathematik und Naturwissenschaften der Technischen) Universität Berlin zur Erlangung des akademischen Grades. Berlin, 2003.

KUKHARCHIK, M. M. E BARAMBOIM, N. K. Study of properties of aqueous solutions of polyelectrolyte and non-ionic polymer mixtures. **Polymer Science U.S.S.R.**, Volume 9, Issue 6, , Pages 1523-1529, 1967.

LARA, S.R. Tecnologia geral de aplicação de carragena. In: **SIMPÓSIO SOBRE HIDROCOLÓIDES**. Campinas, 1993. Anais, Campinas, ITAL, p.22-50, 1993.

LEAL, Adelson Belizário. Estudo do Escoamento de Fluidos Não-Newtonianos em Dutos. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química - Tecnologia Química) – Instituto de Tecnologia. Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, seropédica, 2005.

LEEUWEN, H. P. V., CLEVEN, R. F. M. J., VALENTA, P. Conductometric Analysis of Polyelectrolytes in Solution. **Pure & Appl. Chemical**, 63, 9, 1251-1268, 1991.

LIU, M.; CHENG, R.; WU, C.; QIAN, R., Viscometric investigation of intramolecular hydrogen bonding cohesive entanglement in extremely dilute aqueous solution of poly vinyl alcohol, **Journal Polymer Science Polymer Physics**, 35, 2421, 1997.

MACHADO, J. C. V. **Reologia e escoamento de fluidos**. 1. ed. Editora Interciência, p. 1-12, 39-44, 95-107, 2002.

MACDIARMID G. A. **Handbook of Polyelectrolytes and Their Applications**, Edited by Hari Singh Nalwa, Japan, vol. 2, 2002.

MANO, B.E.; MENDES, C.L. **Introdução a Polímeros**. Segunda Edição, p. 30, 1998.

MARTINS, L.M.V.; XAVIER, G.R.; RANGEL, F.W., RIBEIRO, J.R.A.; NEVES, M.C.P.; MORGADO, L.B.; RUMJANEK, N.G. Contribution of biological nitrogen fixation to cowpea: a strategy for improving grain yield in the semi-arid region of Brazil. **Biology and Fertility of Soils**, v.38: 333-339. 2003.

MASSARANI, G. **Viscosímetro capilar de tubos descartáveis**. Revista de Ensino de Física, v.2, n.2, p.3, 1981.

MEHTA, R., **Food & feed grade guar gums**. Bombay: Edicol, s.d. 22p, 1993.

MELO, I. L., COUTINHO, F. M. B., DELPECH, M. C., ALBINO, F. F. M., SANTOS, S. M. Polibutadieno Alto-*cis*: Estudo Viscosimétrico em Tolueno e Ciclo-hexano, **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, vol. 16, nº 1, p. 53-60, 2006.

MESTRES, C., LOUIS-ALEXANDRE, A., MATENCIO, F. AND LAHWILE LOU, A. Dry-milling properties of maize. **Cereal Chemistry** 68, 51–56, 1991.

MONTOYA, J.A. S., JIMÉNEZ-AVALOS, H.A., RAMOS-RAMÍREZ, E.G. Viscoelastic characterization of gum arabic and maize starch mixture using the Maxwell model, **Carbohydrate Polymers** 62, 11–18, 2005.

ODIJK, T. Possible Scaling Relations for Semidilute Polyelectrolyte Solutions. **Macromolecules**, vol.12, 688, 1979.

OPPERMANN, W., RONALD, S. H. E PRUD'HOMME, R. K., **Polyelectrolyte Gels- preparation and application**, Ed. ACS , Washigton, DC, cap 10, 150, 1992.

OTSUKA H. Pegylated Nanoparticles for Biological and Pharmaceutical Applications. **Adv. Drug Delivery**, 55 403-419, 2003.

OUWERX, C.; VELINGS, N.; MESTDAGH, M.M.; AXELOS, M.A.V. Physico-chemical properties and rheology of alginate gel beads formed with various divalent cations, **Polymer Gels and Networks**, Vol. 6, Issue 5, 393-408, October 1998.

PADMANABHAN, P. A., KIM, D.-S., PAK, D., SIM, J. S. Rheology and gelation of water-insoluble dextran from *Leuconostoc mesenteroides* NRRL B-523. **Carbohydrate Polymer**, 53, 459–468, 2003.

PALERMO, L. T., SANCHES, M. S., FELISBERTI, M. I. Avaliação da miscibilidade e blendas PVA/PVP em solução a partir de medidas viscosimétricas. In: **Anais do congresso brasileiro de engenharia dos materiais**, 14, 2000.

PARKER, R., RING. G. Aspects of the physical chemistry of starch, **Journal of Cereal Science** 34, 2000.

PASTOR, M.V., COSTELL, E., IZQUIERDO, L., DURÁN, L. Effects of concentration, pH and salt content on flow characteristics of xanthan gum solutions. **Food Hydrocolloids**, New York, v.8, n.3-4, p.265-275, 1994.

PATEL M. **Counterion Distribution Around a Macroion in Polyelectrolytes Probed by Anomalous Small- Angle X-Ray Scattering**. Dissertação (Mestrado - Fach Chemie der Fakultät für Biologie, Chemie und Geowissenschaften der Universität) Bayreuth, 2005

PENNA, A. L. B. **Hidrocolóides - Usos em Alimentos**, Caderno de Tecnologia & Bebidas, UNESP, São José do Rio Preto, 2004.

PENNA, A.L.B., OLIVEIRA, M.N. Avaliação reológica de solução de goma xantana em leite. In: **Congreso Iberoamericano de Ingenieria de Alimentos**, Bahia Blanca, 1998.

PHILLIPS, G. O. AND WILLIAMS, P. A. **Handbook of hydrocolloids**, CRC Press, Cambridge, England, 2000.

PILIZOTA, V.; SUBARIC, D.; LOVRIC, T. Rheological properties of CMC dispersions at low temperatures. **Food Technology and Biotechnology**, 34(2–3), 87–90, 1996.

POWELL, D. A., Structure, solution properties and biological interactions of some microbial extracellular polysaccharides, **Microbial polysaccharides and polysaccharases**, New York: Academic Press, pp. 117–160, 1979.

PETZOLD G.; SCHWARZ S.; **Polyelectrolyte Interactions with Inorganic Particles** Encyclopedia of Surface and Colloid Science, Second Edition; Taylor & Francis: New York; 6, pp. 4735 – 4754, 2006.

RAY, J.; MANNING, G. S.; Effect of Counterion Valence and Polymer Charge Density on the Pair Potential of Two Polyions; **Macromolecules**, 30, 5739-574, 1997.

REES, D.A. Structure, conformation, and mechanism in the formation of polysaccharides gels and networks. **Adv. Carbohydr. Chem. Biochem.**, London, v.24, p.267-332, 1969.

RELARE. 2004. **Protocolo ara análise da qualidade e da eficiência agrônômica de inoculantes, estirpes e outras tecnologias relacionadas ao processo de fixação biológica do nitrogênio em leguminosas.** 25 p.

RMAILE H. H. **Structure-Property Relationships in the Design, Assembly and Application of Polyelectrolyte Multilayerthin Films.** Tese (Doutorado - The Florida State University - Department of Chemistry and Biochemistry, Florida, 2004

ROJAS, J.A.; ROSELL, C.M.; DE BARBER, C.B. Pasting properties of different wheat flour-hydrocolloid systems. **Food Hydrocolloids**, Amsterdam, v. 13, p. 27-33, 1998.

ROJAS, J. A.; ROSELL, C. M.; BENEDITO DE BARBER, C. Pasting properties of different wheat flour-hydrocolloid systems. **Food Hydrocolloids**, 13, 27–33, 1999.

ROSS-MURPHY, S. B. Structure-property relationships in food biopolymer gels and solutions. **Journal of Rheology**, 39, 1451–1463, 1995.

ROSS-MURPHY, S. B., SHATWELL, K. P., & SUTHERLAND, I. W. Influence of acyl substituents on the interaction of xanthans with plant polysaccharides. **Food Hydrocolloids**, 10, 117–122, 1996.

SAJJAN, S. U.; RAO, M. R. R. Effect of hydrocolloids on the rheological properties of wheat starch. **Carbohydrate Polymers**, 7, 395–402, 1987.

SANCHEZ, C., RENARD, D., ROBERT, P., SCHMITT, C., & LEFEBVRE, J. Structure and rheological properties of acacia gum dispersions. **Food Hydrocolloids**, 16, 257–267, 2002.

SANDERSON, G.R. Gums and their use in food systems. **Food Technol.**, Chicago, v.50, n.3, p.81-84, 1996.

SALAMOVA, U. U.; RZAEV, Z. M. O., Effect of inorganic salts on the main parameters of the dilute aqueous poly(vinylpyrrolidone) solutions. **Polymer**, 37, 12, 2415, 1996.

SCHRAMM, G. **Practical Approach to Rheology and Rheometry**, First Edition, Karlsruhe, Germany, p 1-129, 1994.

SMIDSRØD, I. W., & HAUG, A. Estimation of the relative stiffness of the molecular chain in polyelectrolytes from measurements of viscosity at different ionic strengths. **Biopolymers**, 10, 1213–1227, 1971

SUDHAKAR, V.; SINGHAL, R.S.; KULKARNI, P. R., Starch-Galactomannan interactions: functionality and rheological aspects. **Food Chemistry**, v. 55, n. 3, p. 259-264, 1996.

SUPHANTHARIKA, M. AND CHAISAWANG, M., Pasting and rheological properties of native and anionictapioca starches as modified by gar gum and xanthan gum. **Food hydrocolloids**, 20, 641-649, 2005.

SUTHERLAND, I. W. Structure-function relationships in microbial exopolysaccharides. **Biotechnology Advances**, 12, 393–447, 1994.

SUVOROVA, A.I., TJUKOVA, I.S., TRUFANOVA, E.I., Thermodynamic and diffusion of biodegradable systems based on starch and cellulose derivatives. **Journal of Environmental Polymer Degradation**, vol. 7, 35–40, 1999.

TAN, J. S., MARCUS, P.R., Ion binding in sulfonate-containing polyelectrolytes, **Journal Polymer Science**, Polymer Physics, Ed 14, 239, 1976.

TANFORD, C. **The hydrophobic effect**, 2nd ed., New York: Wiley, 1980.

TEMPRANO, F.J.; ALBAREDA, M.; CAMACHO M.; DAZA A.; SANTAMARÍA, C.; NOMBRE RODRÍGUEZ-NAVARRO, C. Survival of several *Rhizobium/Bradyrhizobium* strains on different inoculant formulations and inoculated seeds. **International Microbiology**. v. 5: 81–86. 2002.

TESTER, R. F., KARKALAS, J., XIN, Q. Starch- Composition fine structure and architecture, **Journal of Cereal Science** 39, 151-165, 2004.

THOMAS, D. J. & ATWELL, W. A. **Starches, Practical Guides for the Food Industry**, Handbook Series Minnesota: Heagan Press, 1999.

VAN DER BURGT, Y. E. M; BERGSMA, J.; BLEEKER, I. P.; MIJLAND, P. J. H.; VAN DER KERK-VAN HOOFF, A.; KAMERLING, J. P.; Vliegenthart, J. F. G. Distribution of methyl substituents over branched and linear regions in methylated starches. **Carbohydrate Research**, Volume 312, Issue 4, November, Pages 201-208, 1998.

VINCENT, J.M. **A Manual for the Practical Study of Root Nodule Bacteria**. Oxford, Blackwell Scientific Publications, 1970. 164p. (IBP Handbook, 15).

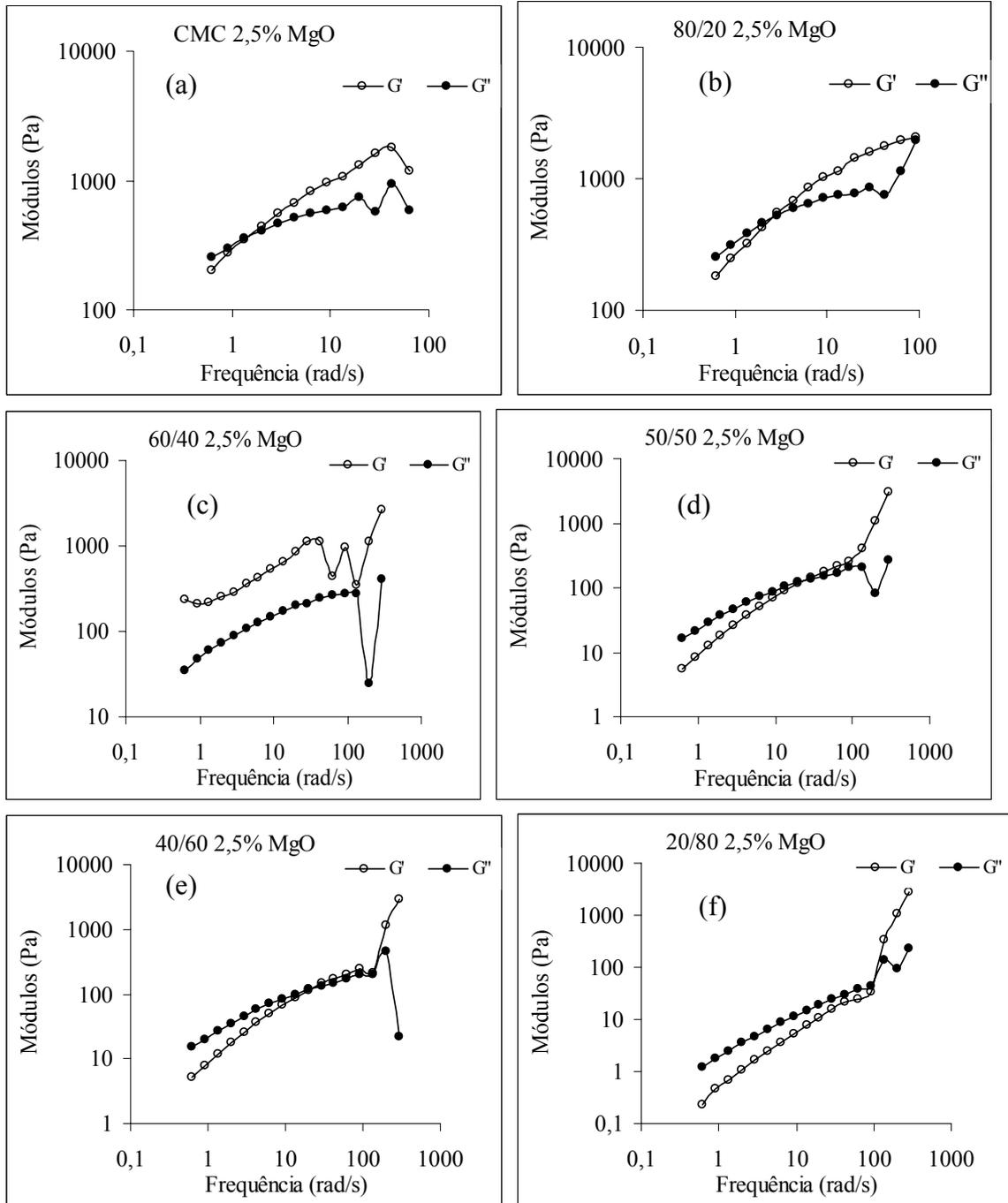
WHISTLER, R. L.; BEMILLER, J. N., Carbohydrate chemistry for food scientists, Eagan Press, St. Paul, 1997. **Food Chemistry**, Volume 60, Issue 4, Page 690, December 1997.

WESLEY, R. D.; COSGROVE, T.; THOMPSON, L.; ARMES, S. P.; BILLINGHAM, N. C.; BAINES, F. L. Hydrodynamic Layer Thickness of a Polybase Brush in the Presence of Salt; **Langmuir**, 16, 4467-4469, 2000.

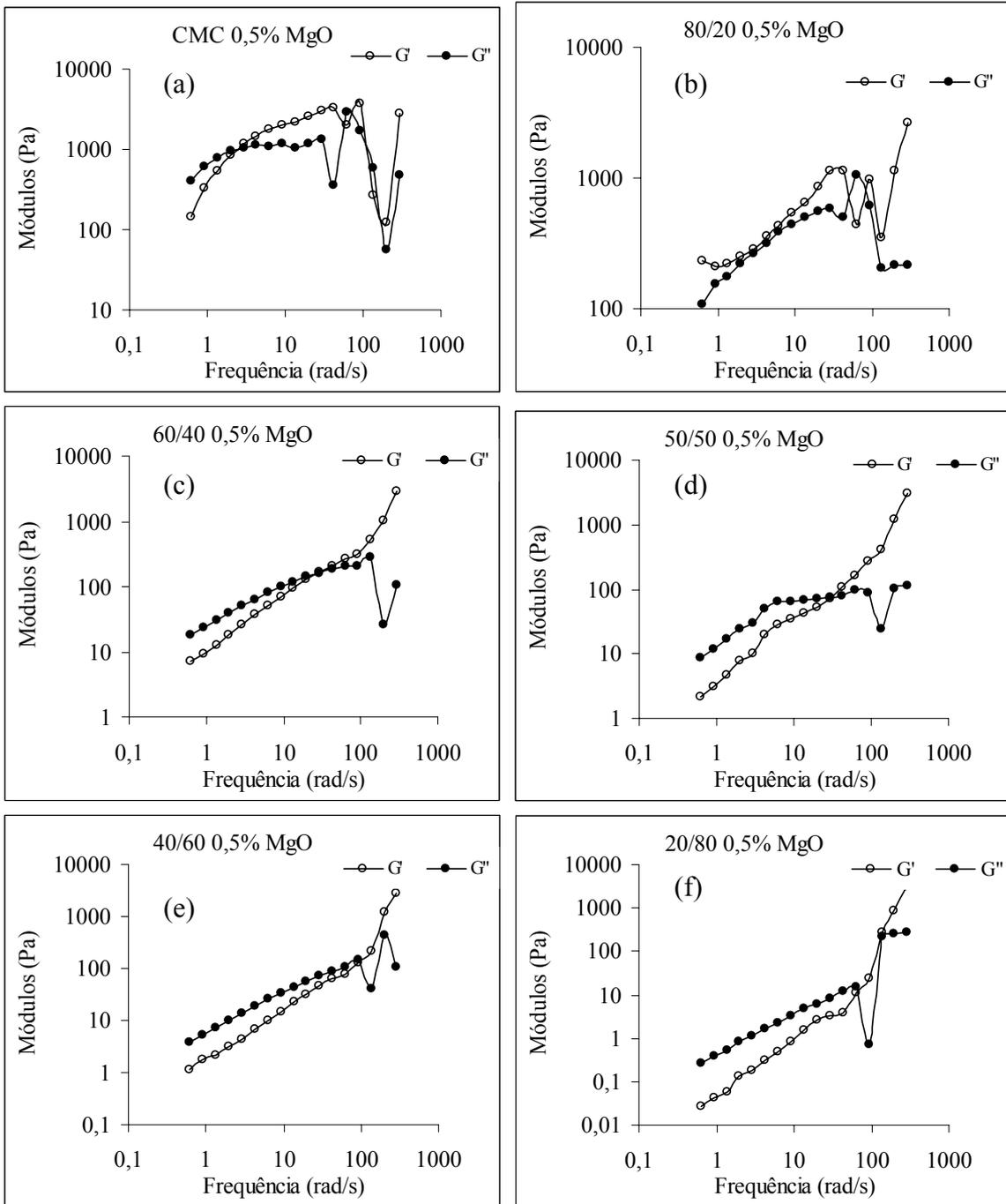
WINTER, H.H E CHAMBON, F. J. Analysis of Linear Viscoelasticity of Crosslink Polymer at the Gel Point. **Journal of Rheology**, 30, 367-382, 1986.

YAMAMOTO, T.; MORI Y.; OOKUBO, N.; HAYAKAWA R.; WADA, Y. [Relaxational behavior of birefringence of aqueous carboxymethylcellulose under an alternating electric field at frequencies ranging from 0.1 Hz to 100 kHz](#). **Colloid Polymer Science**, 260, 20, 1982.

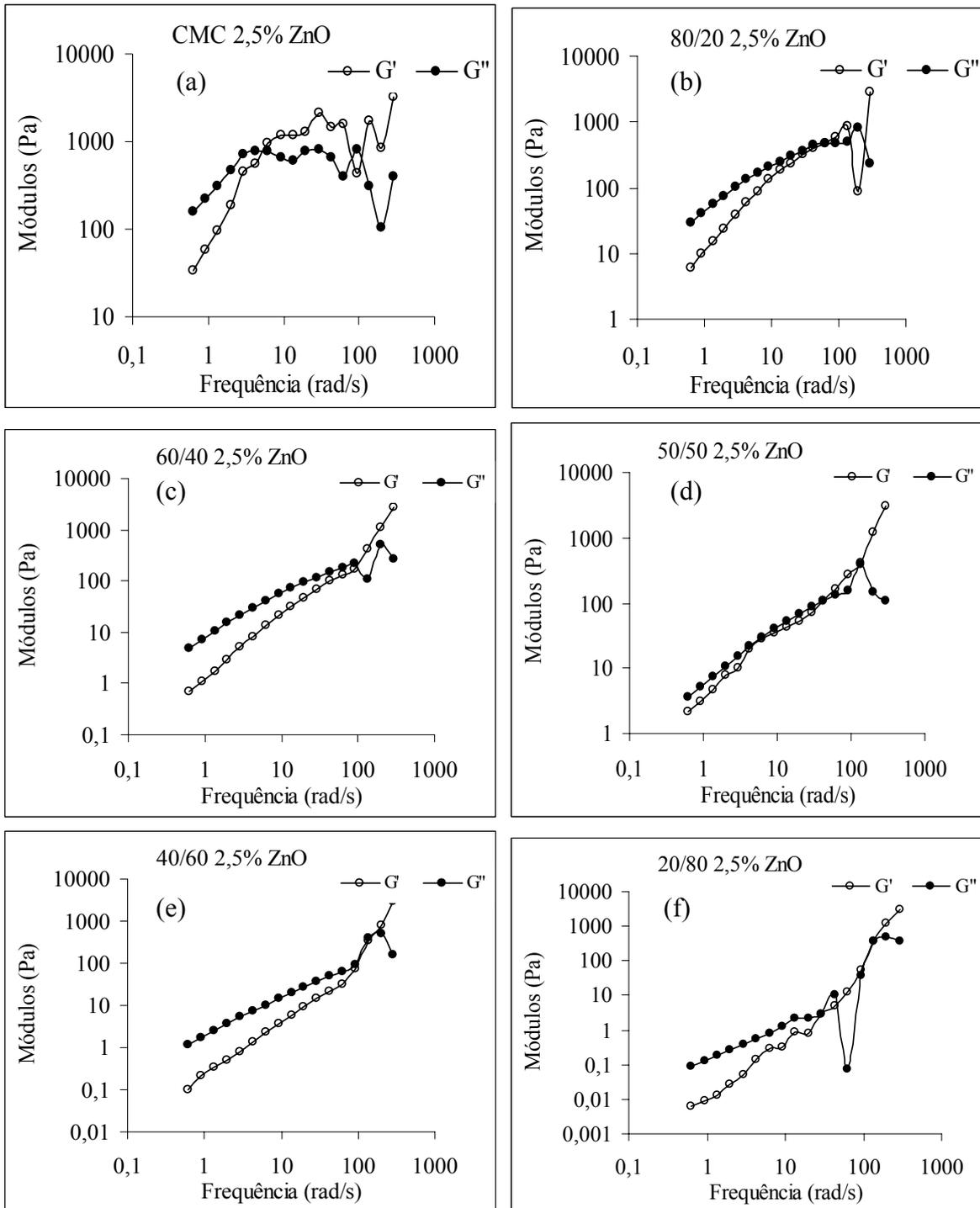
## 11 ANEXOS



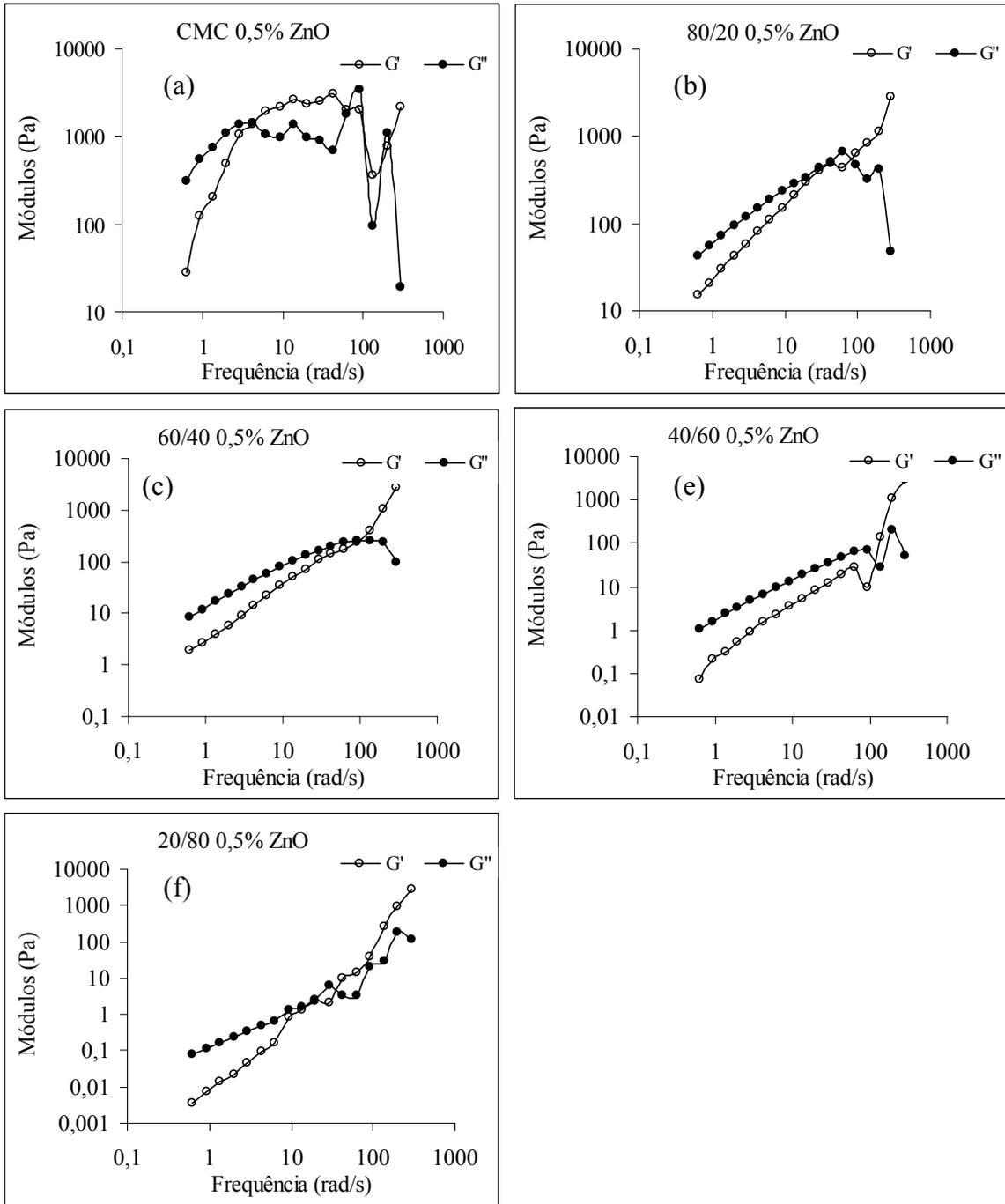
Comportamento do módulo elástico ( $G'$ ) e viscoso ( $G''$ ) em função da frequência, para as misturas CMC/Amido contendo 2,5% de MgO: 100 puro (a), 80/20 (b), 60/40 (c), 50/50 (d), 40/60 (e), 20/80 (f)



Comportamento do módulo elástico ( $G'$ ) e viscoso ( $G''$ ) em função da frequência, para as misturas CMC/Amido contendo 0,5% de MgO: 100 puro (a), 80/20 (b), 60/40 (c), 50/50 (d), 40/60 (e), 20/80 (f)



Comportamento do modulo elástico ( $G'$ ) e viscoso ( $G''$ ) em função da frequência, para as misturas CMC/Amido contendo 2,5% de ZnO: 100 puro (a), 80/20 (b), 60/40 (c), 50/50 (d), 40/60 (e), 20/80 (f)



Comportamento do modulo elástico ( $G'$ ) e viscoso ( $G''$ ) em função da frequência, para as misturas CMC/Amido contendo 0,5% de ZnO: 100 puro (a), 80/20 (b), 60/40 (c), 40/60 (e), 20/80 (f)