

2.1 REOLOGIA

Prof. Dr. Wanderley Pereira de Oliveira



San Juan de Gaztelugatxe – País Basco - ES

2.1 REOLOGIA

Conteúdo

1. Introdução
2. Definições básicas
3. Comportamentos reológicos de fluidos
4. Efeito da temperatura nas propriedades reológicas
5. Tixotropia e reopexia
6. Bibliografia

APLICAÇÕES FARMACÊUTICAS DA REOLOGIA:

1) Fluidos

- Agitação e mistura de fluidos
- Passagem através de orifícios
- Transferência de fluidos
- Estabilidade física de sistemas dispersos.
- Escoamento de sangue

2) Loções, pastas e pomadas

- Espalhamento e aderência do produto na pele
- Remoção de frascos ou extrusão de tubos
- Capacidade de mistura de sólidos com fluidos imiscíveis
- Liberação de princípios ativos.

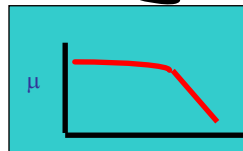
3) Sólidos

- Escoamento de pós em máquinas de compressão e encapsulação
- Propriedades de empacotamento de sólidos granulares ou pulverulentos

4) Processamento

- Capacidade de produção dos equipamentos,
- Eficiência dos processos (ex. confecção de cápsulas gelatinosas moles, creme dental,...).

Ex. produtos farmacêuticos

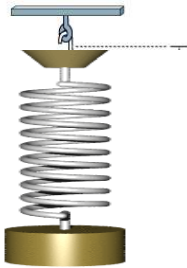


REOLOGIA

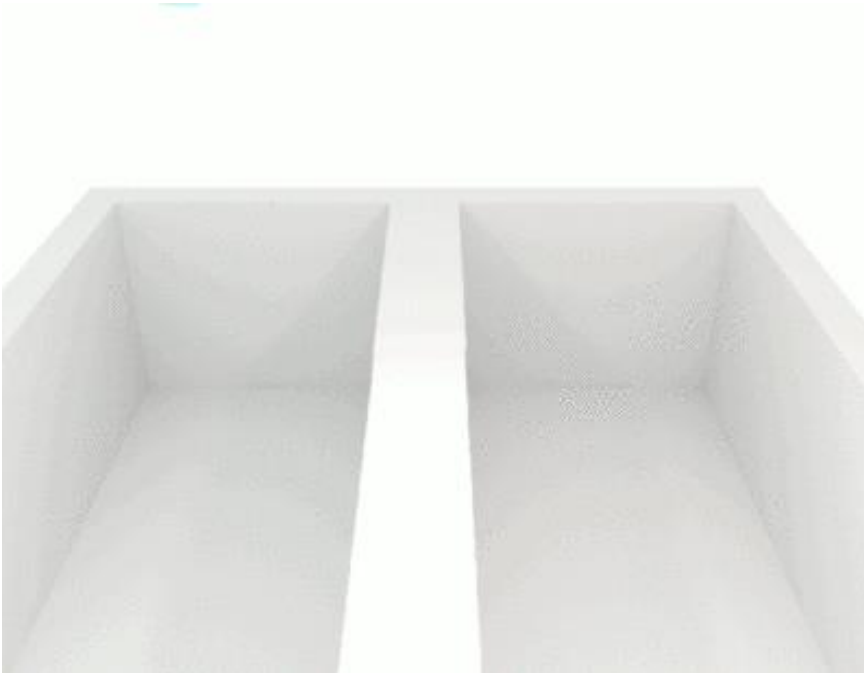
Ciência multidisciplinar que estuda a deformação e escoamento da matéria, em condições especificadas.

Tipos de deformações:

a) elásticas ou reversíveis



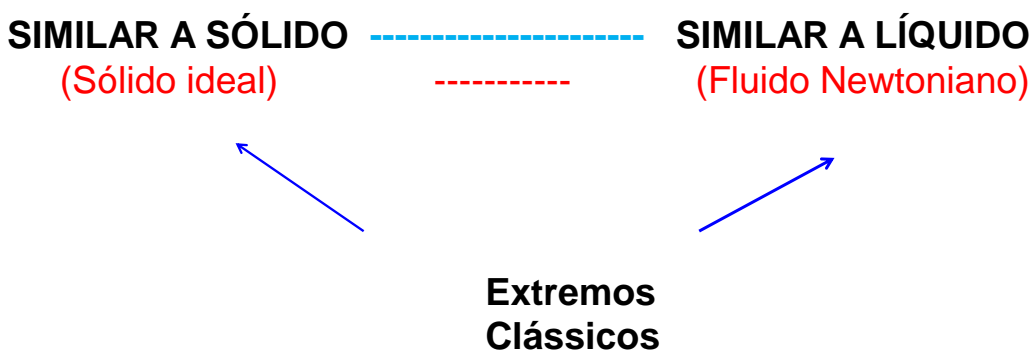
b) Permanentes ou irreversíveis



- **Reometria** - a determinação experimental do comportamento de reológico e propriedades viscoelásticas de materiais.



TIPOS DE COMPORTAMENTOS DA MATÉRIA



Existem materiais que exibem simultaneamente propriedades de sólidos elásticos e de fluidos viscosos, os materiais **viscoelásticos**.

Parâmetros reológicos

Extremos Clássicos

SÓLIDO (HOOKE)--(Força Externa)-- FLUIDO (NEWTON)

Aço Inoxidável
Estrutura Forte
Rigidez
Deformação
Mantém/Recupera Forma
Armazena Energia
(Elástico)
Elasticidade
Módulo de Armazenamento

Água
Estrutura fraca
Fluidez
Escoamento
Perde a forma
Dissipa energia
(Viscoso)
Viscosidade
Módulo de perda

Comportamento Real

Semisólido

Semi-fluido

materiais *viscoelásticos*

Extremos Clássicos: Elasticidade

Robert Hooke – 1678 - “*True Theory of Elasticity*”.

$$\tau = F/A = G \cdot \gamma \quad \text{ou} \quad (\text{Tensão} = G \times \text{deformação})$$

G = módulo de cisalhamento ou de Rigidez

Unidades SI ??????

- Tensão, deformação e taxa de cisalhamento ou de deformação

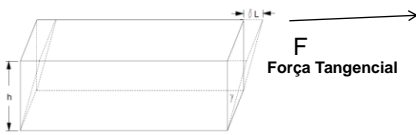
Stress (Resistência ou tensão) é igual a Força por unidade de área, possuindo mesma unidade da pressão. Varia com a direção e superfície que atua, por ex. Tensão: atua no sentido de “esticar” um material, enquanto “compressão” atua no sentido de reduzir o material.

Resistência ou tensão de cisalhamento: Resistência que atua em direção paralela à superfície.

Strain (deformação):

Relaciona a deformação que um objeto experimenta em relação a seu tamanho e forma original quando submetido a stress (compressão ou extensão). Ex.

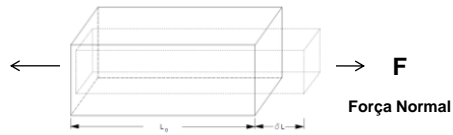
Shear strain: Deformação devido ao cisalhamento;



$$\tau = F/A = G \cdot \gamma$$

$$\gamma \cong \sigma L/h$$

G = módulo de cisalhamento ou de Rigidez - [] SI = ???



$$\sigma = F/A = E \cdot \varepsilon$$

$$\varepsilon = \sigma L/L_0$$

E = módulo de Young (elasticidade) - [] SI = ???

Extremos Clássicos: Fluidos Newtonianos

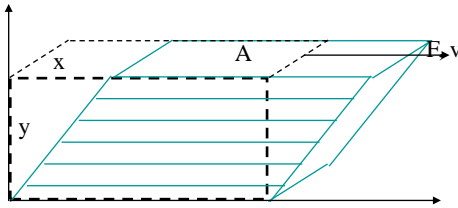
1687 – Isaac Newton – “Principia”

“A resistência originada pela falta de escorregamento de parcelas do fluido, mantida constantes outras variáveis, é proporcional à velocidade relativa de movimento de partes do fluido”

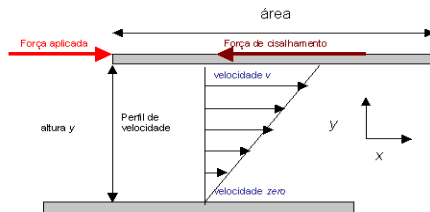
$$\tau = F/A = \mu \cdot \dot{\gamma} = \text{Lei de Newton da Viscosidad e}$$

O conceito de Viscosidade de Newton

A aplicação de uma força de cisalhamento a um fluido ou gás, em geral provoca seu escoamento, já que fluidos não são capazes de resistir à deformação por um longo período de tempo.



$$F \propto \mu \cdot A \cdot \frac{u}{h} \equiv \mu \cdot A \cdot \frac{du}{dy}$$



Escoamento "Couette" – Placas planas baixas velocidades

Taxa de deformação ou gradiente de cisalhamento : $\dot{\gamma} = \frac{dv}{dy}$

Tensão de cisalhamento : $\tau = \frac{F}{A}$

ISAAC NEWTON : $\tau = \mu \cdot \dot{\gamma}$

Dimensões de viscosidade no S.I.

$$[\mu] = \left[\frac{\tau}{\dot{\gamma}} \right] = \frac{F/A}{dv/dx} = \frac{kg \cdot m/s^2 / m^2}{m/s/m} = kg/m \cdot s = N \cdot s/m^2 = Pa \cdot s$$

CGS: $[\mu] = \text{dina} \cdot \text{s}/\text{cm}^2 = \text{g}/\text{cm} \cdot \text{s} = \text{Poise} = \text{P}$

Fluidos baixa viscosidade – Centipoise (cP) = 1 P/100

Fluidez: $f = 1/\mu$

Viscosidade cinemática: $\nu = \mu/\rho$,

$[\nu]$ é o stoke (s) = $[\text{cm}^2/\text{s}]$

centi-stokes (cs) = 1 s/100

DEFINIÇÕES DERIVADAS

Viscosidade relativa = viscosidade solução/viscosidade do sistema solvente:

$$\mu_{\text{rel}} = \frac{\mu}{\mu_{\text{sol}}}$$

Viscosidade específica = Aumento da viscosidade causada por material disperso:

$$\mu_{\text{esp}} = \frac{\mu - \mu_{\text{sol}}}{\mu_{\text{sol}}} = \mu_{\text{rel}} - 1$$

Viscosidade reduzida = viscosidade específica/concentração do material disperso (em geral c, é dado em g/100 cm³ de solução)

$$\mu_{\text{red}} = \frac{\mu_{\text{esp}}}{c}$$

Viscosidade inerente:
$$\mu_{\text{in}} = \left(\frac{\ln(\mu_{\text{rel}})}{c} \right)$$

Viscosidade intrínseca: Importante na determinação do peso molecular de polímeros em solução.

$$[\mu] = \lim_{c \rightarrow 0} \left(\frac{\mu_{\text{esp}}}{c} \right)$$

$[\mu] = K \cdot \bar{M}^a$ – Equação de Mark-Houwink

K e **a** constantes específicas para o sistema polímero-solvente, devendo ser obtido experimentalmente.

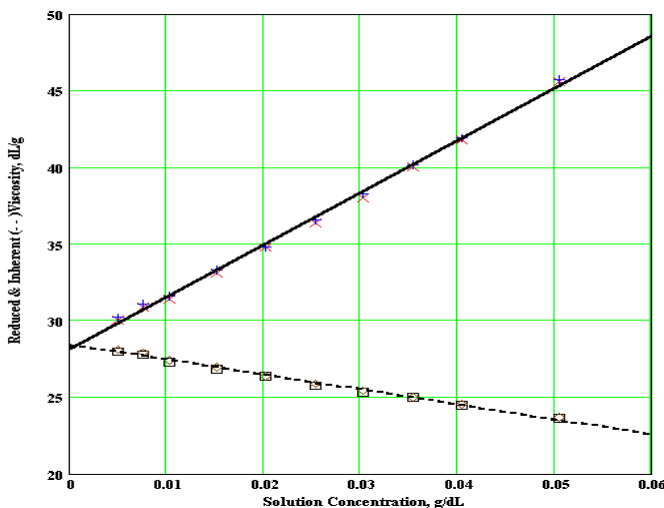


Table 4.6 Selected Values of Parameters for Mark–Houwink Equation

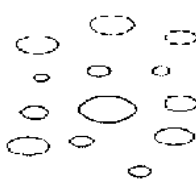
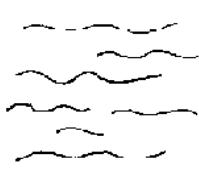
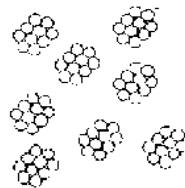
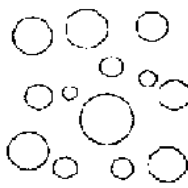
Polymer	Solvent	Temperature (°C)	$K' \times 10^5$	a
Cellulose triacetate	Acetone	25	8.97	0.90
SBR rubber	Benzene	25	54	0.66
Natural rubber	Benzene	30	18.5	0.74
Polyacrylamide	<i>n</i> -Propyl ketone	14.5	119	0.50
	Water	30	68	0.66
Polyacrylonitrile	Dimethyl formamide	25	23.3	0.75
Poly(dimethylsiloxane)	Toluene	20	20.0	0.66
Polyethylene	Decalin	135	62	0.70
Polyisobutylene	Benzene	24	107	0.50
	Benzene	40	43	0.60
	Cyclohexane	30	27.6	0.69
Poly(methyl methacrylate)	Toluene	25	7.1	0.73
Polystyrene	Toluene	30	11.0	0.725
		30	10.6	0.725
Poly(vinyl acetate)	Benzene	30	22	0.65
	Ethyl <i>n</i> -butyl ketone	29	92.9	0.50
Poly(vinyl chloride)	Tetrahydrofuran	20	3.63	0.92

Source: F. Rodriguez, *Principles of Polymer Systems*, 2nd ed. Copyright © 1982 by McGraw-Hill Book Company.

Viscosidade de fluidos Newtonianos a 20 °C.

Líquido	Viscosidade (cP)
Óleo de Rícino	1000
Clorofórmio	0,563
Álcool etílico	1,19
Glicerina	400
Óleo de oliva	100
Água	1,019

QUAL É O EFEITO DO CISALHAMENTO?



Orientação

Estiramento

Deformação

Destr. de Agregados

Fluidos independentes do tempo: A taxa de deformação num ponto depende apenas da tensão de cisalhamento instantânea aplicada. Também denominados de fluidos puramente viscosos.

A) Independentes do Cisalhamento

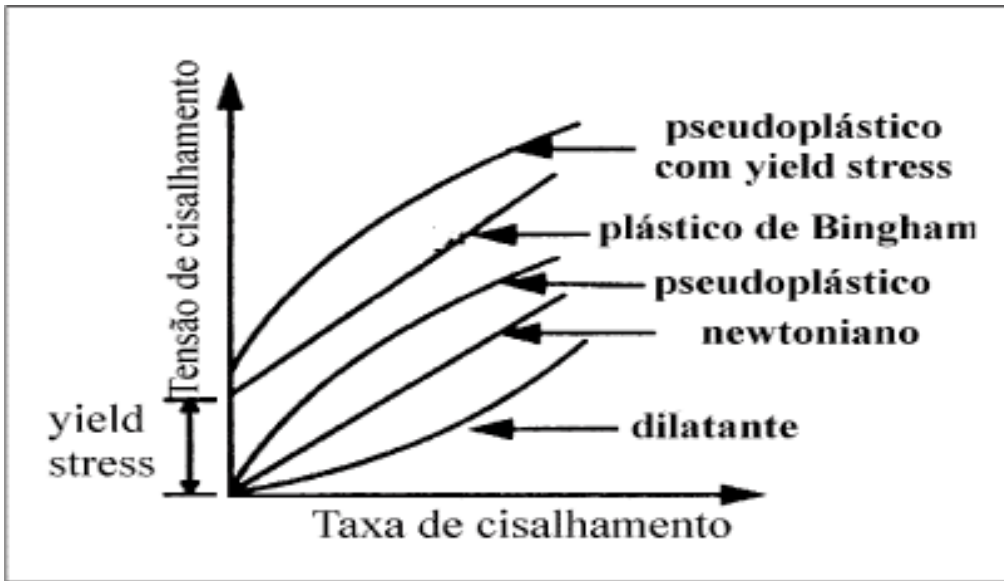
- Newtonianos
- Plásticos de Bingham

B) Dependentes do cisalhamento

- Pseudoplásticos
- Dilatantes

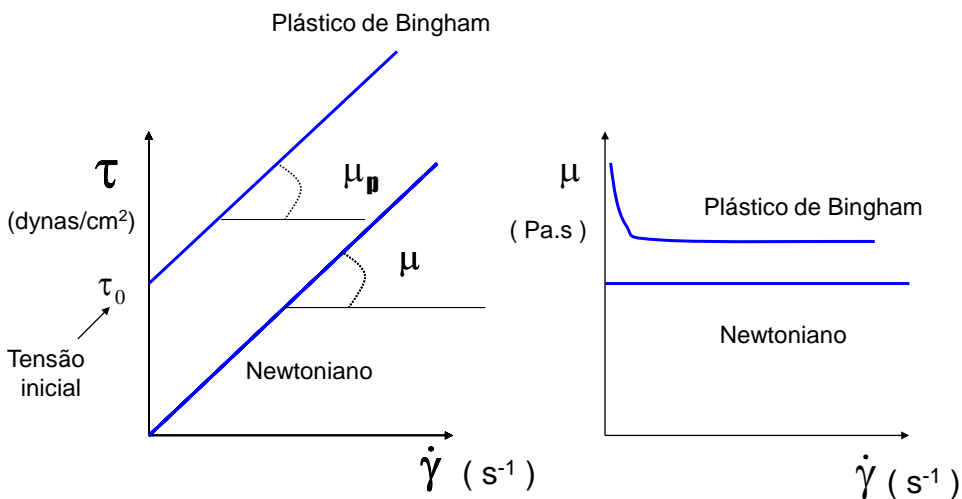
Fluidos dependentes do tempo:

- Tixotrópicos
- Reopéticos



Fluidos independentes do tempo

Fluidos Newtonianos e plásticos de Bingham



Em geral: Líquidos de baixo peso molecular:
Ex. Óleo mineral, soluções aquosas diluídas, gases em geral, exibem **comportamento Newtoniano**.

O **comportamento plástico** é geralmente encontrado em dispersões apresentando estruturas moleculares com elevadas forças atrativas, como por exemplo suspensões floculadas, catchup, creme dental.

$$\mu = A \cdot e^{E_v/R.T}$$

T = temperatura absoluta (K)

E_v = Energia de ativação para mover duas camadas molec.

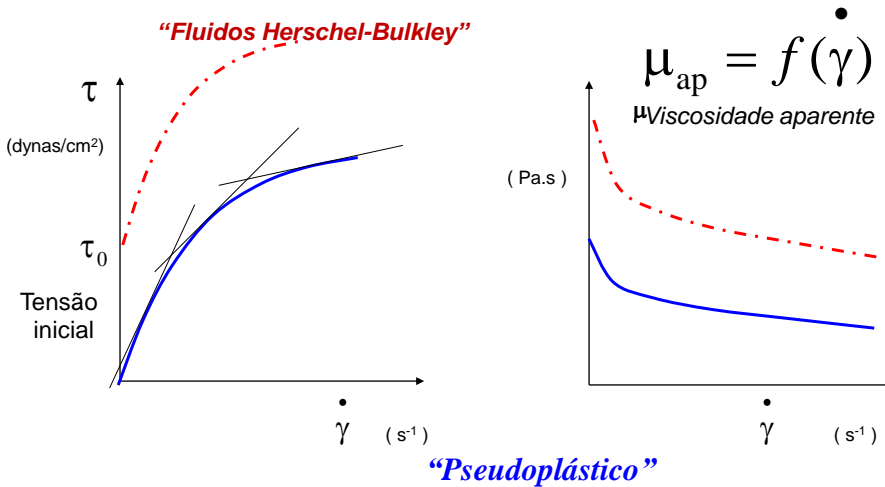
R = Constante universal dos gases

De uma forma geral:

Líquidos: T ↑ μ ↓ P ↑ μ ↑

Gases: T ↑ μ ↑ P ↑ μ ↑

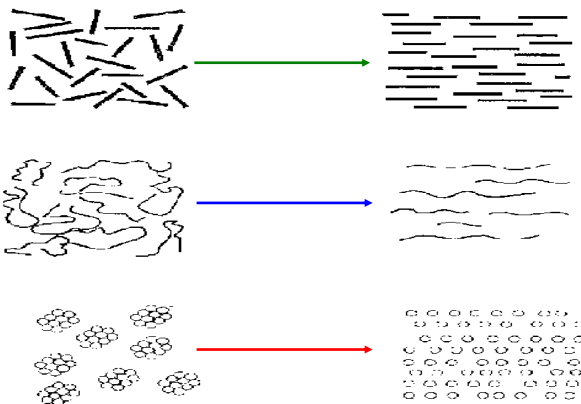
FLUIDOS PSEUDOPLÁSTICOS



$$\tau = K \cdot (\dot{\gamma})^n \rightarrow \tau = K \cdot (\dot{\gamma})^{n-1} \cdot (\dot{\gamma}) \quad \therefore \mu_{ap} = K \cdot (\dot{\gamma})^{n-1}$$

Exemplos: Soluções Poliméricas (CMC), suspensões de amido, fluidos biológicos em geral, maionese, loções dermocosméticas.

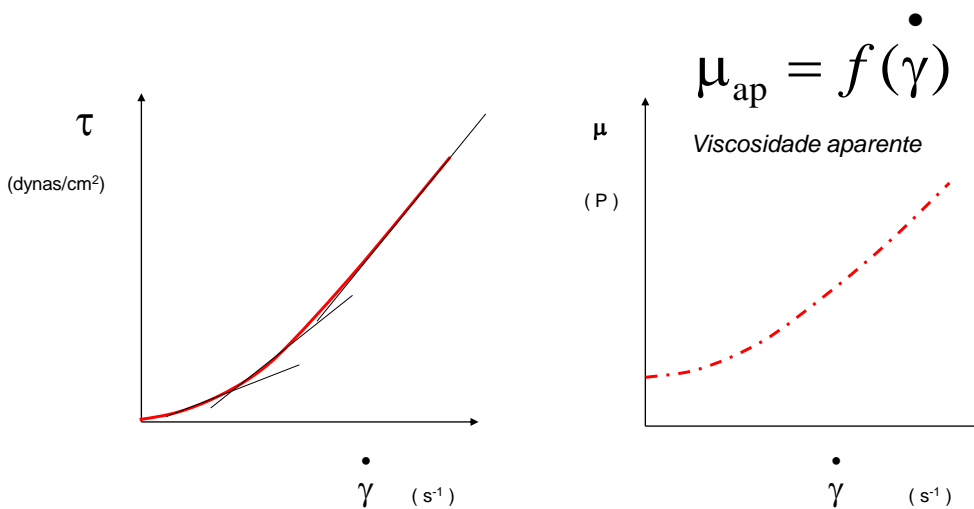
Causas: Entrelaçamento de moléculas assimétricas, que tendem a se alinhar em consequência do cisalhamento.



Grande importância na área farmacêutica

- Estabilidade de sistemas dispersos (sedimentação ou separação de fases, homogeneização + fácil e rápida)
- Injetáveis: aplicação por meio de agulhas finas e controle da liberação no organismo
- aplicação e desenvolvimento de cosméticos na pele
- esvaziamento de recipientes sem necessidade de pressões elevadas
- aspecto visual, aparentando maior consistência quando em repouso
- etc

FLUIDOS DILATANTES



Escoamento dilatante

Causa: Mudanças bruscas de estado de porosidade local em suspensões

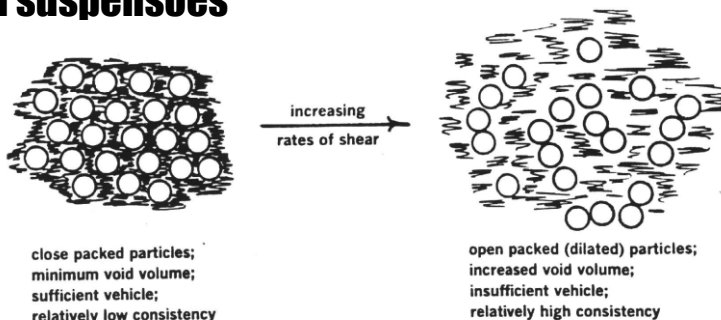


FIG. 18-3. Explanation of dilatant flow behavior.

Exemplo: Goma arábica em água, pó de grafite em água, pós, suspensões concentradas.

Em geral são **inadequados** para formulações farmacêuticas.

Modelos Reológicos

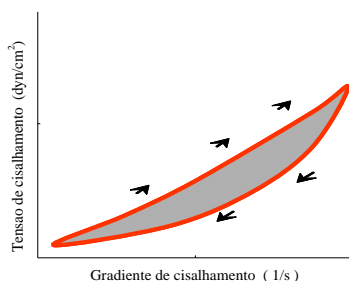
Modelo	Equação	Parâmetros	Obs.
Newton	$\tau = \mu \cdot \dot{\gamma}$	μ	Constante
Plásticos	$\tau - \tau_0 = \mu_p \cdot \dot{\gamma}$	τ_0, μ_p	τ_0 = tensão inicial μ_p = viscosidade plástica
Lei da Potência (Oswald de Wale)	$\tau = K \cdot \dot{\gamma}^n$	K, n	K = índice de consistência n = índice de fluxo - Pseudoplásticos: $n < 1$ - Dilatantes: $n > 1$ - Newtonianos $n = 1$
Herschel-Bulkey	$\tau = \tau_0 + K \cdot \dot{\gamma}^n$	τ_0, K, n	K = índice de consistência n = índice de fluxo τ_0 = tensão inicial

Outros modelos: Casson, etc.

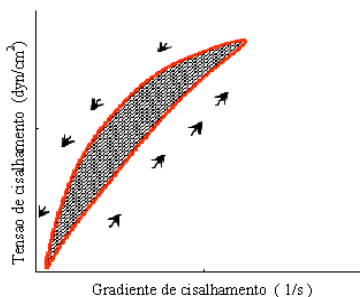
Gradiente de cisalhamento típicos

Situação	Faixa típica (s ⁻¹)	Aplicação
➤ Sedimentação de finos	10 ⁻⁶ – 10 ⁻⁴	Medicamentos, pintura
➤ Nivelamento devido à tensão superficial	10 ⁻² – 10 ⁻¹	Tintas, inclusive impressão
➤ Escoamento sob ação da gravidade	10 ⁻¹ – 10 ¹	Produtos de limpeza
➤ Mistura e agitação	10 ¹ – 10 ³	Manufatura líquidos
➤ Escoamento em tubos	10 ⁰ – 10 ³	Fluxo sanguíneo, bombeamento
➤ Atomização e brushing	10 ³ – 10 ⁴	Spray drying, injeção combustível
➤ Rubbing	10 ⁴ – 10 ⁵	Aplicação cremes e loções na pele
➤ Lubrificação	10 ³ – 10 ⁷	Motores gasolina/álcool

FLUIDOS DEPENDENTES DO TEMPO



Fluido Tixotrópico



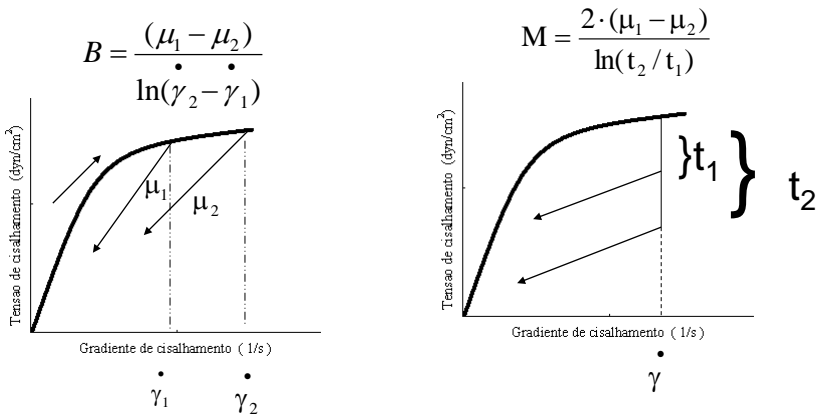
Fluido Reopético (anti-tixotrópico)

Tixotropia: loções, cremes, pastas, formulações dermo-cosméticas, graxas, lamas, sucos

Reopexia ou anti-tixotropia: Ex. Emulsões altamente concentradas

MEDIDAS DE TIXOTROPIA

- 1) Área de histerese, **A**
- 2) Coeficiente de tixotropia à deformação crescente, **B**
- 3) Coeficiente de tixotropia à deformação constante, **M**



Tixotropia é uma característica desejável na formulação farmacêutica

-Formulações de uso tópico com caráter tixotrópico são desejáveis, pois elas apresentam uma Redução na consistência durante a aplicação, recuperando lentamente após o término, evitando que se escorra pela pele.

Sugestões :

Assistir ao filme:

1) Rheological Behaviour of fluids em:

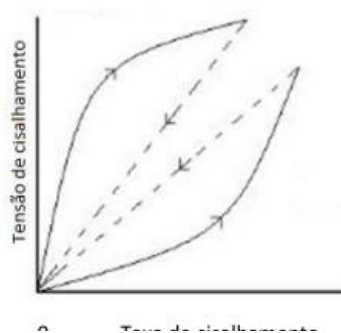
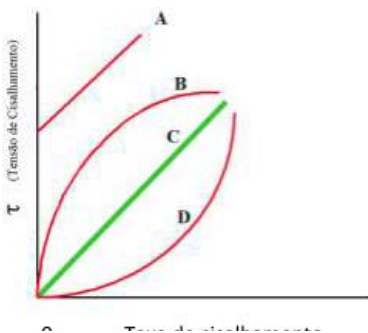
<http://web.mit.edu/fluids/www/Shapiro/ncfmf.html>

2) Viscosity definitions (Viscosidade relativa, viscosidade específica, viscosidade reduzida, viscosidade intrínseca, e laboratório virtual:

<http://plc.cwru.edu/tutorial/enhanced/lab/visco/intro/intro.htm>

ATIVIDADE FIXAÇÃO

1) A Reologia dos fluidos é um ramo da ciência que estuda a deformação dos fluidos sob a ação de tensões de cisalhamento. Fluidos podem ser classificados como: **a)** independentes do tempo e do cisalhamento; **b)** independentes do tempo e dependentes do cisalhamento; e **c)** fluidos dependentes do tempo. Com base nos gráficos a seguir, classifique os fluidos segundo essa classificação, justificando sua resposta em termos de viscosidade e comportamento frente ao cisalhamento, classificando-os em **newtoniano**, **plástico (Bingham)**, **pseudoplástico**, **dilatante**, **tixotrópico** e **reopético**.



ATIVIDADES DE FIXAÇÃO

- 1) O que é reologia?
- 2) Dê exemplos da aplicação da reologia na farmácia. Quais as faixas típicas de cisalhamento encontradas?
- 3) Como podemos classificar o comportamento reológico dos fluidos? Cite exemplos de fluidos?
- 4) O que tixotropia? Como ela pode ser quantificada”?
- 5) O que são e para que se aplicam os modelos reológicos?
- 6) Na sua opinião, que tipo de fluido é o mais indicado para uma formulação dermo-cosmética? Por que?
- 7) Como pode ser descrito o efeito da temperatura na viscosidade?