

INFLUÊNCIA DA FORÇA IÔNICA SOBRE O COMPORTAMENTO REOLÓGICO DE SOLUÇÕES DE QUITOSANA

Marcos Luiz Melo Chaves Fontes¹, Izabelly Larissa Lucena², Zilvam Melo dos Santos³

Resumo: A quitosana é um biopolímero, especificamente da classe dos polissacarídeos, obtido através da desacetilação da quitina, a qual encontra-se em abundância no exoesqueleto dos crustáceos e insetos. Nesse sentido, a quitosana apresenta ampla versatilidade em suas aplicações devido às suas propriedades biológicas: atóxica, bioativa e biocompatível. Neste trabalho foi realizado um estudo reológico da quitosana em solução de ácido acético a 2 % (m/v) sob diferentes condições de força iônica (0 a 0,3 mol L⁻¹ de NaCl). Conforme relatado na literatura, polímeros polieletrólitos, em solução, sobre a ação de sais inorgânicos podem apresentar uma redução em sua viscosidade causado pela minimização das repulsões (blindagem) intramoleculares dos polieletrólitos devido aos contra íons oriundos do sal utilizado. Tal efeito é chamado efeito polieletrólítico. Além disso, foi avaliado o comportamento termodinâmico dos sistemas ao estudar a influência da temperatura (30 – 70 °C) no comportamento reológico das soluções supracitadas. É bastante conhecido que a viscosidade de um determinado composto é afetada pela sua temperatura, onde o aumento da temperatura aumenta a energia cinética das moléculas o que pode provocar na diminuição nos entrelaçamentos macromoleculares e, consigo, a diminuir a viscosidade do meio. Neste trabalho, os dados experimentais se ajustaram ao modelo reológico de Herschel-Bulkley, onde foi possível avaliar o índice de comportamento (*n*) das soluções poliméricas nas diferentes situações, o qual aumentou com tanto com o aumento da força iônica quanto com o aumento da temperatura. Por fim, foi possível avaliar a influência da força iônica frente a entalpia de ativação de fluxo viscoso (H_A) para os sistemas avaliados neste trabalho, onde foi possível evidenciar que S_A aumenta até a força iônica de 0,2 mol L⁻¹. Após este limite, o H_A diminuiu; isso pode estar relacionado a uma mudança de regime de escoamento. Nestas condições, é possível estar ocorrendo um escoamento turbulento, o qual apresenta grande dissipação de energia, fazendo que ocorra redução em H_A .

Palavras-chave: Quitosana, força iônica, taxa de cisalhamento, viscosidade, gradiente de temperatura, energia de ativação

1. INTRODUÇÃO

A quitosana é um biopolímero conhecido no dia a dia das pessoas, sendo este utilizado com várias finalidades diferentes, desde auxiliar no emagrecimento absorvendo menos a gordura dos alimentos, a base de medicamentos para cicatrização, fabricação de biomateriais, conservante natural e liberação de fármacos. Nesse contexto, além de versátil, a quitosana possui propriedades consideráveis, sendo um composto polieletrólítico não tóxico, biodegradável e biocompatível. Dentre essas características, a quitosana é hidrofóbica, ou seja, necessita ser dissolvida por outros solventes, na qual ácidos orgânicos e inorgânicos diluídos, como o ácido acético, desempenham este papel de dissolução da quitosana. Sendo assim, na presença de soluções de ácidos diluídos, este comporta-se como um polieletrólito catiônico, por causa do ataque dos íons H⁺ (proveniente do ácido) ao composto de quitosana [1].

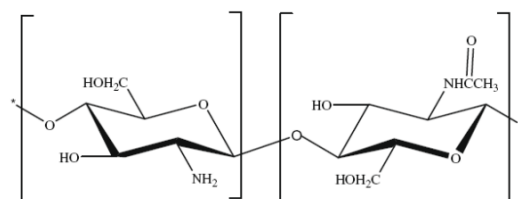


Figura 1. Estrutura química da quitosana. [1]

A utilização da quitosana vem crescendo a cada ano, por ser sintetizada a partir da desacetilação da quitina, e esta ser um dos biopolímeros mais abundante do mundo, atrás apenas da celulose. Sendo assim, a quitina é obtida primordialmente a partir de carapaças de camarões e de caranguejos, devido ao resíduo da indústria pesqueira, na qual a recuperação da quitina nestes exoesqueletos é de 5-7 % em camarões e 15-20 % em caranguejos [2]. Em razão das toneladas de resíduos produzidos da atividade pesqueira, o descarte torna-se um problema, podendo gerar impactos ambientais como a eutrofização de rios e lagos, consequentemente reduzindo os seres bióticos do local afetado [3].

O papel do ácido acético nas soluções, permite estudar as variações físico-químicas no composto de quitosana protonado, como a própria viscosidade. A força iônica entra como um dos pilares para entender essas alterações físico-químicas da solução de quitosana, devido à interação eletrostática com a solução protonada e o íon catiônico de sódio do NaCl. Este será responsável pelo gradiente da força iônica do sistema estudado. Dessa forma, como o sal entra em solução, é comum que haja um desequilíbrio no sistema, e dependendo da variação da concentração deste sal, um aumento ou diminuição da força iônica. Isso se dá, devido a repulsão eletrostática entre a solução protonada de quitosana e o íon de sódio, de forma que a quitosana, em seu estado natural, estaria totalmente emaranhada com suas longas cadeias, então com o aumento da força iônica do sistema, a tendência seria que essas cadeias comecem a linearizar devido a repulsão das cargas positivas da solução e do sal [4].

A temperatura é o principal parâmetro quando se trata de estudos sobre a viscosidade de um composto. Como mencionado anteriormente, podemos associar as cadeias de quitosana como emaranhados de fios, esse sistema não apresenta, em termos de volume, uma certa facilidade para escoar, já que o composto está mais condensado o que atrapalha o seu fluxo. De maneira que, quando ocorre variação nesta temperatura, de forma que ela aumente periodicamente, a tendência é que as cadeias emaranhadas de quitosana vão quebrando essas resistências e, no mesmo processo da repulsão eletrostática, comecem a alinhar, assim facilitando o escoamento do fluido [4].

O estudo reológico de um fluido analisa a deformação exercida no fluido pelo seu fluxo de matéria [1]. Dessa forma, esse fluxo representa a taxa de cisalhamento, na qual o emaranhado de fio tenta resistir a essa variação de deformação por um período. Então, quanto maior a taxa de cisalhamento em um fluido, menor a viscosidade deste fluido, como os fios estão compactados, significa que a taxa de cisalhamento é praticamente nula, pois as moléculas e átomos presentes no fio não estão sofrendo uma taxa de deformação mensurável.

Ao observar o comportamento dos materiais, é comum aplicar modelos reológicos aos dados experimentais, que são equações matemáticas que descrevem o comportamento de escoamento da amostra analisada. Na qual, escolhe-se o melhor modelo que se adequa aos dados coletados. Dentre os vários modelos existentes está o de Herschel-Bulkley (Equação 1), o qual é útil para prever como materiais viscoelásticos, especialmente fluidos não newtonianos, se comportam sob diferentes condições de cisalhamento e pode ser usado para otimizar processos industriais, como o bombeamento de fluidos espessos, a mistura de materiais ou a formulação de produtos alimentícios [5].

$$\tau = \tau_o + K\dot{\gamma}^n \quad (1)$$

Onde: τ é o cisalhamento ou tensão de cisalhamento, τ_o é a tensão de cisalhamento limite (ou tensão de cisalhamento de escoamento), K é o índice de consistência, $\dot{\gamma}$ é a taxa de cisalhamento, n é o índice de comportamento plástico.

O índice de consistência (K) e o índice de comportamento plástico (n) são parâmetros que dependem das propriedades do material e das condições de aplicação. A figura 2 mostra as relações entre os parâmetros do modelo de Herschel-Bulkley e o comportamento do fluido juntamente com alguns exemplos de aplicações.

Modelos	Parâmetros			Exemplos
	k	n	τ_o	
Newtoniano	> 0	1	0	Água, suco de fruta, leite, mel
Pseudoplástico	> 0	$0 < n < 1$	0	Purê de banana, suco de fruta concentrado
Dilatante	> 0	$1 < n < \infty$	0	Alguns tipos de mel
Fluido de Bingham	> 0	1	> 0	Pasta de tomate
Herschel-Bulkley	> 0	$0 < n < \infty$	> 0	Pasta de uva passa, pasta de peixe picado

Figura 2. Parâmetros e modelos para diferentes tipos de fluidos. [6]

A entalpia de ativação de fluxo viscoso (ΔH_A), muitas vezes chamada de energia de ativação, refere-se à quantidade mínima de energia necessária para superar a resistência à deformação de um fluido viscoso. Em outras palavras é a energia necessária para que as moléculas de um fluido se movam o suficiente para permitir

que a deformação ocorra. É um conceito importante na física e na ciência dos materiais para entender como os líquidos fluem e se deformam. A entalpia de ativação de fluxo viscoso está relacionada à temperatura e à viscosidade do fluido. Quanto maior a viscosidade e/ou a temperatura, maior será a entalpia de ativação necessária para permitir que o fluido flua mais facilmente [7].

Na Equação 2 é possível constatar que a entalpia de ativação do fluxo viscoso denota a susceptibilidade da viscosidade a variações de temperatura. Quanto maior a entalpia de ativação do fluxo viscoso, mais pronunciado é o efeito da temperatura [8].

$$\eta = \eta_o e^{\left(\frac{H_A}{RT}\right)} \quad (2)$$

Em que, η representa a viscosidade absoluta do fluido, η_o é o fator pré-exponencial, ΔH_A é a entalpia de ativação de fluxo, R constante dos gases perfeitos e T é a temperatura absoluta.

2. METODOLOGIA

2.1 Material

Foi utilizado uma quitosana comercial em pó com 88,9 % de pureza, na qual foi diluída em ácido acético com 99,7 % de pureza. O sal usado para controle da força iônica foi NaCl com 99 % de pureza. Todos os dados foram obtidos utilizando um reômetro rotacional (RM200 LAMYRHEOLOGY), spindle (modelo C), e geometria de cilindros concêntricos, disponibilizado pelo laboratório de termodinâmica, da Universidade Federal Rural do Semi-Árido (UFERSA). O reômetro é integrado a um sistema eletrônico que possibilita o controle da temperatura da amostra durante o teste. Além disso, ele possui um software incorporado chamado RHEOMATIC-P, que coleta diretamente os valores de taxa de cisalhamento, tensão de cisalhamento e viscosidade.

2.2 Método

Uma solução de quitosana foi preparada ao se dissolver uma dada massa deste polieletrólito em solução de ácido acético a 2 % (v/v), de forma a se obter uma concentração de quitosana fixa em 2 % (m/v). Esta foi submetida a diferentes concentrações de NaCl (1,0; 1,5; 2,0; e 2,5 mol L⁻¹). Os ensaios reológicos foram realizados para cada concentração variando-se a taxa de cisalhamento (0 a 600 s⁻¹). A temperatura foi variada para todas as concentrações analisadas neste trabalho (30, 40, 50, 60, e 70 °C). Essas leituras foram realizadas de forma a se obter uma rampa ascendente e descendente na taxa de cisalhamento, com o objetivo de observar a ocorrência do fenômeno de histerese.

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1 Efeito da histerese

A Figura 3 mostra o comportamento reológico comum a todas as amostras de quitosana estudada, onde não é observado o fenômeno da histerese, ou seja, o fluido não sofre alteração em sua viscosidade com o passar do tempo. Este fenômeno é bastante comum em soluções de quitosana e foi também encontrado por outros pesquisadores [1].

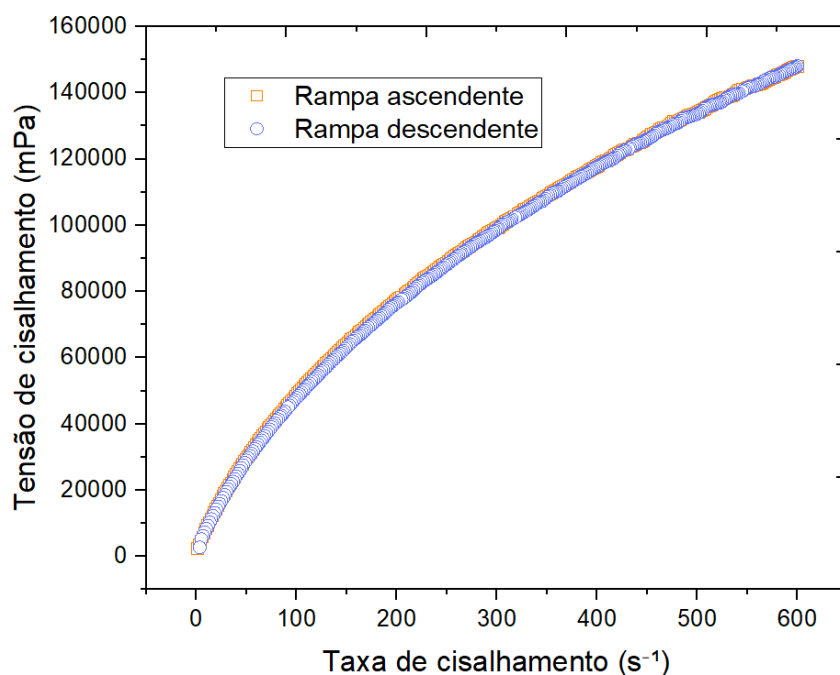


Figura 3. Rampas ascendentes e descendentes da taxa de cisalhamento (fenômeno da histerese). (autoria própria)

3.2 Efeito da força iônica

A Figura 4 mostra a correlação da viscosidade com a taxa de cisalhamento para os sistemas estudados neste trabalho. É possível observar que, em todas as situações, a viscosidade diminui com o aumento da taxa de cisalhamento. Isso é atribuído a um desentrelaçamento das cadeias macromoleculares (emaranhamentos) e/ou alinhamento destas com o fluxo.

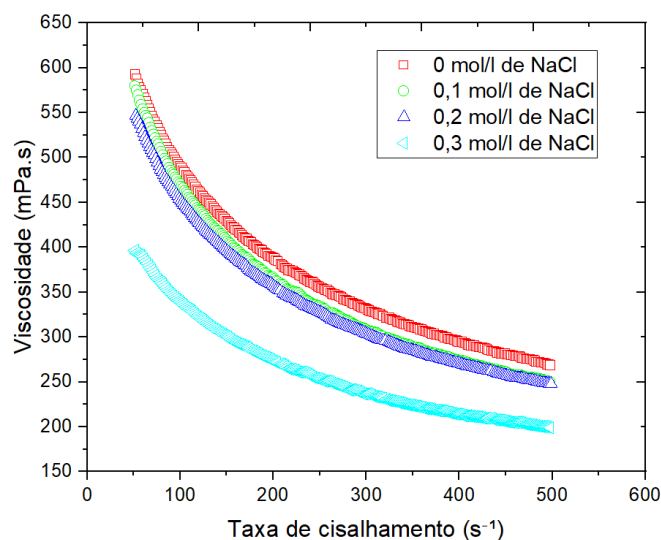


Figura 4. Viscosidade em função da taxa de cisalhamento a diferentes concentrações. (autoria própria)

Ao observar uma taxa de cisalhamento fixa (por exemplo a 100 s^{-1}), é possível observar que o aumento da força iônica provoca uma diminuição na viscosidade para os sistemas estudados. Isso é devido ao fenômeno retratado na literatura como efeito blindagem. Este ocorre quando polímeros polieletrólitos estão submetidos a íons de carga oposta. A quitosana em solução apresenta grupamentos amino protonados ($-\text{NH}_3^+$) e, estes, interagem fortemente com os íons cloreto (Cl^-) do NaCl. Isto tem o efeito de diminuir as repulsões entre cargas positivas das cadeias poliméricas da quitosana e, conseqüentemente, diminui o volume hidrodinâmico, que por sua vez, diminui a viscosidade do meio.

3.3 Efeito da temperatura

Já na Figura 5 retrata os mesmos parâmetros de estudo, mas analisando o comportamento do fluido com a variação de temperatura.

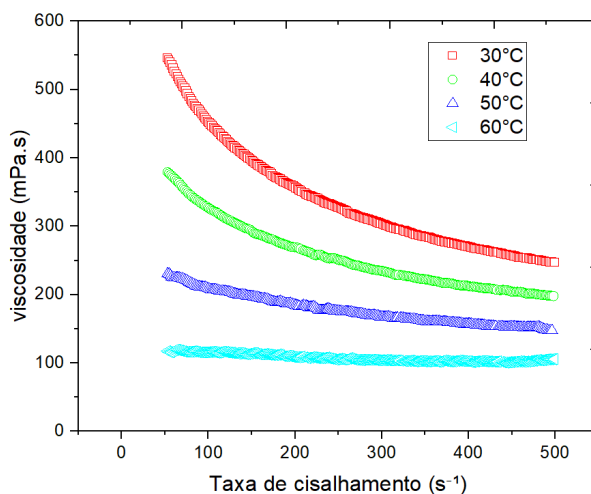


Figura 5. Viscosidade em função da taxa de cisalhamento a diferentes temperaturas. (autoria própria)

O aumento da temperatura tende a diminuir a viscosidade de um fluido, pois aumenta-se a energia cinética das moléculas; o que pode também propiciar o desentrelaçamento das cadeias macromoleculares. Uma vez que a viscosidade pode ser entendida como uma resistência entre o atrito interno das moléculas, uma diminuição dos emaranhamentos reflete numa diminuição do atrito interno, que por sua vez tende a diminuir a viscosidade do fluido.

3.4 Modelo reológico de Herschel-Bulkley

Dentre os modelos reológicos testados o de Herschel-Bulkley (Equação 1) foi o que melhor se ajustou aos dados experimentais obtidos neste trabalho. Nele pôde-se extrair o índice de comportamento de um fluido (n), o qual é de grande importância no estudo reológico. A Figura 6 ilustra o índice de comportamento em diferentes concentrações de força iônica e temperatura. É possível notar que os valores de n aumentam ligeiramente quando a temperatura e a força iônica aumentam (o que acentua a inclinação da curva de pseudoplasticidade, como pode-se ver nas Figuras 3 e 4), diminuindo consigo a viscosidade do fluido. Como já foi apresentado, a viscosidade de um fluido diminui à medida que tanto a temperatura como a força iônica aumentam. Porém, para os sistemas a 70 °C percebe-se que n aumenta de forma mais pronunciada que os demais. Parece que nesta temperatura um fenômeno anômalo deva estar ocorrendo. Este fenômeno será melhor explicado em seções mais adiante.

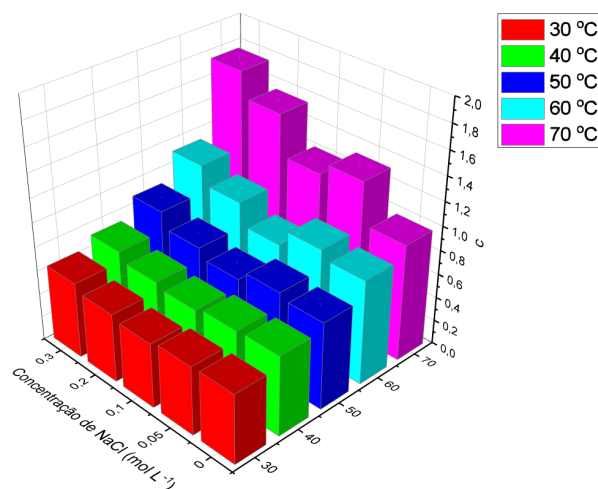


Figura 6. Comportamento em 3 dimensões de n em função da força iônica e temperatura. (autoria própria)

3.5 Estudo termodinâmico

Na Figura 7 exibe a relação entre o logaritmo da viscosidade e a temperatura para uma das soluções analisadas neste trabalho. Tal como já foi observado em diferentes sistemas poliméricos, podemos notar que o gráfico apresenta uma tendência linear. Isso sugere que o fluxo é controlado por um processo de ativação do tipo Arrhenius. Assim, a Equação 3 mostra a forma linearizada da Equação 2 de Arrhenius [8].

$$\ln \ln \eta = \ln \ln \eta_o + \left(\frac{H_A}{R} \right) \frac{1}{T} \quad (3)$$

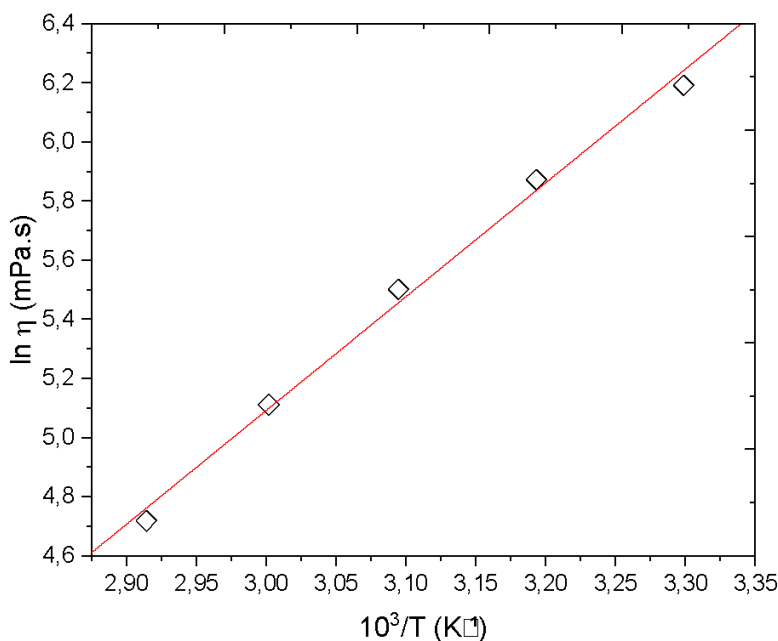


Figura 7. Viscosidade em função da temperatura para obtenção dos parâmetros termodinâmicos. (autoria própria)

A teoria de Eyring, também conhecida como a teoria da transição estatística de estados de transição, é uma teoria na área da cinética química que descreve o processo de ativação em reações químicas em sistemas fluidos, como líquidos viscosos. Foi desenvolvida por Henry Eyring na década de 1930.

Segundo essa teoria, a taxa de uma reação química em um meio viscoso é determinada pela velocidade de formação de um complexo ativado, também conhecido como estado de transição. A teoria de Eyring postula que a energia de ativação é a principal barreira que deve ser superada para que uma reação ocorra. Portanto, o processo de ativação de fluxo viscoso é a etapa em que as moléculas reagentes passam do estado inicial para o estado de transição, e isso é influenciado pela viscosidade do meio [9].

A teoria de Eyring fornece uma base teórica para entender como a viscosidade de um líquido afeta a cinética das reações químicas. Ela é amplamente utilizada na química para explicar as taxas de reações em diferentes condições e tem sido aplicada em diversas áreas da química e da físico-química.

De acordo com a teoria de Eyring o fator pré-exponencial da Equação 3 é descrito como [10]:

$$\eta_o = \frac{N_0 h}{V} e^{-\frac{S_A}{RT}} \quad (4)$$

Onde, N_0 é o número de Avogadro, h é a constante de Planck, V é o volume molar líquido e S_A é a entropia de ativação de fluxo.

As Figuras 8 e 9 mostram a dependência dos parâmetros relacionados à Equação 3 e a força iônica (concentração de NaCl) para as soluções utilizadas neste trabalho. Observa-se, na Figura 8, que ΔH_A aumentou consideravelmente com o aumento da força iônica até 0,2 mol L⁻¹. Isto pode ser explicado em virtude da diminuição da viscosidade com o aumento da força iônica, pois numa menor viscosidade a energia necessária para que o fluxo se inicie é menor. Contudo, após esta concentração ΔH_A diminuiu. Isto pode ser em decorrência

de uma possível mudança no regime do fluxo do fluido, tendo em vista que as concentrações iniciais estariam em regime laminar. Em outras palavras, a partir desta concentração a viscosidade do fluido caiu ao ponto de o regime laminar não conseguir se manter gerando um regime de fluxo caótico (turbulento), o que por sua vez, reflete um aumento da entropia de ativação de fluxo do sistema.

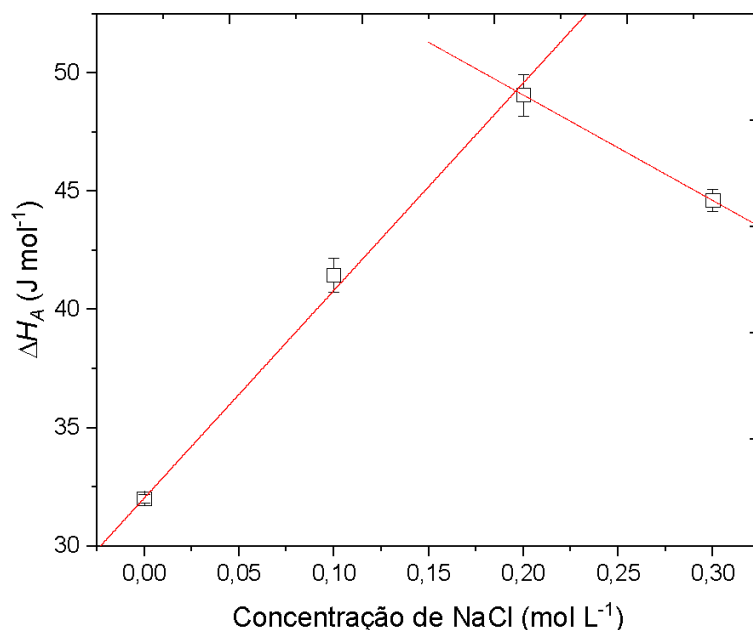


Figura 8. Valores de energia de ativação de fluxo viscoso (ΔH_A) encontrados em função da força iônica (Concentração de NaCl). (autoria própria)

Na Figura 9 é possível observar a relação entre o fator pré-exponencial de Arrhenius e a força iônica (concentração de NaCl). É bastante notório que η_0 diminui com o aumento da concentração salina. Vasconcelos e seus colaboradores [8] observaram comportamento semelhante ao estudar o efeito de diferentes concentrações de LiCl (sal usado para ajustar a força iônica) em soluções de quitina. Estes autores pontuaram que existe uma relação inversamente proporcional de η_0 com o volume molar líquido (V) e também com a entropia de ativação de fluxo viscoso (S_A), como pode-se ver na Equação 4. Contudo, como a concentração de LiCl era baixa, provavelmente não afetaria o molar volume líquido na mesma extensão e que afeta S_A . Ou seja, perceberam que a entropia de ativação (S_A) de fluxo apresenta papel mais importante que o volume molar líquido no comportamento de fluxo. Deste modo, este comportamento concorda com nossa explicação em nosso estudo, pois em concentrações superiores a 0,2 mol L⁻¹ um sistema turbulento foi instaurado e, este, por sua vez, deve apresentar maior S_A . Como η_0 e S_A são inversamente proporcional é coerente inferir que η_0 diminua com o aumento de NaCl.

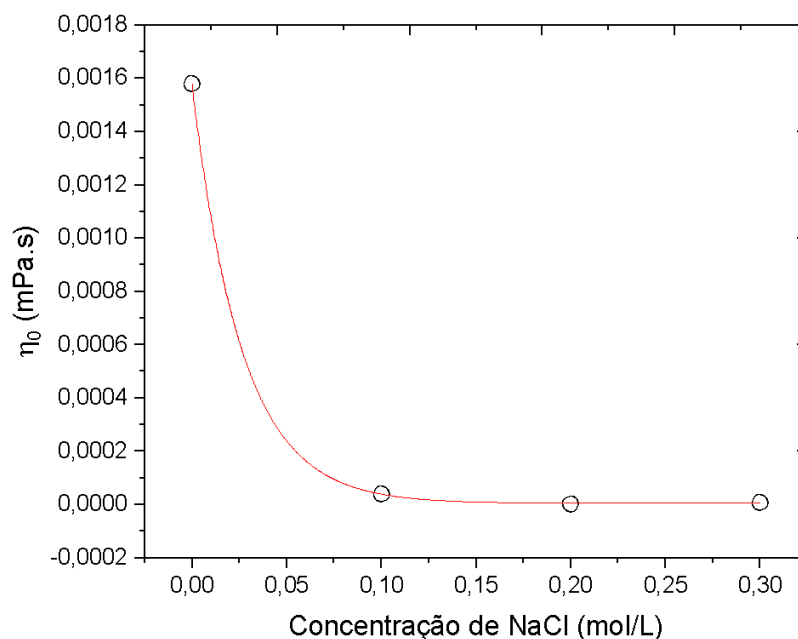


Figura 9. Fator pré-exponencial da Equação de Arrhenius (η_0) em função da força iônica (NaCl).
(autoria própria)

4. CONCLUSÃO

O NaCl e sua influência na força iônica de um sistema, principalmente nas áreas da cinética química, porém a carência de valores experimentais nos estudos reológicos da quitosana com a força iônica não permitiu abranger áreas de aplicação deste material, tendo em vista que o trabalho é mais voltado para a parte experimental e de análise, na qual poderá servir de suporte para futuras aplicações da quitosana juntamente com o NaCl.

Por fim, percebe-se a influência da força iônica na viscosidade da amostra de quitosana, como também o fenômeno da repulsão eletrostática facilitando o escoamento da amostra, ordinariamente bons resultados no comportamento da viscosidade com o aumento da temperatura. O modelo de Herschel-Bulkley ajustou-se bem com os dados experimentais, como também permitiu o estudo do índice de comportamento de fluxo, na qual teve um aumento significativo com os parâmetros analisados (temperatura e força iônica). E por último, os pontos relacionados a energia de ativação aumentaram conforme a concentração da força iônica também aumentava, sendo assim, corresponderam com a equação de Arrhenius apresentada, com um contraponto na concentração de 0,2 mol/L, porém devido o fluido encontrar-se em escoamento turbulento é normal que ocorra perda na energia de ativação devido a dissipação de energia.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] SANTOS, Z. M. Estudos das interações de quitosana/CTAB/C12E8.2013. Disponível em: <<https://repositorio.ufm.br/handle/123456789/17775>>.
- [2] BESSA-JUNIOR, et al. Análises econômica e produtiva da quitosana extraída do exoesqueleto de camarão. Acta Of Fisheries and Aquatic Resources, 2013. Disponível em: <<https://periodicos.ufs.br/ActaFish/article/view/1589>>.
- [3] BONINI, R. S. Carcinicultura-problemas de saneamento que podem desestabilizar a atividade: estudo de caso no Rio Grande do Norte. 2006. Disponível em: <<https://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/18/18138/tde-21102008-103123/en.php>>.
- [4] LIMA, Bruna V. de et al. Hydrolysis of polyacrylamide containing associative hydrophobic groups: effect of the degree of hydrolysis and ionic strength on the viscosity in aqueous medium. 2009. Disponível em: <https://inis.iaea.org/collection/NCLCollectionStore/_Public/41/120/41120143.pdf?r=1>.
- [5] YENENEH, A. M. et al. Effects of temperature, polymer dose, and solid concentration on the rheological characteristics and dewaterability of digested sludge of wastewater treatment plant (WWTP). Water, Air, & Soil Pollution. 2016. Disponível em: <<https://link.springer.com/article/10.1007/s11270-016-2820-4>>.
- [6] OLIVEIRA, Katherine Helena et al. Caracterização reológica de diferentes tipos de sorvete. 2005. Disponível em: <<https://repositorio.ufsc.br/handle/123456789/102670>>.

- [7] SILVA, E. M. M. et al. Efeito dos parâmetros de extrusão nas características de viscosidade de pasta e índice de absorção de água de macarrões pré-cozidos elaborados a partir de farinha mista de arroz integral e milho obtidos por extrusão. 2008. Disponível em: <<https://pesquisa.bvsalud.org/portal/resource/pt/lil-522570>>.
- [8] DE VASCONCELOS, C. L. et al. Viscosity-temperature behavior of chitin solutions using lithium chloride/DMA as solvent. Carbohydrate research. 2011. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0008621510005409>>.
- [9] EYRING, H. The activated complex in chemical reactions. The Journal of Chemical Physics. 1935. Disponível em: <<https://pubs.aip.org/aip/jcp/article-abstract/3/2/107/203352/The-Activated-Complex-in-Chemical-Reactions>>.
- [10] GUPTA, K.; YASEEN, M. Viscosity-temperature relationship of dilute solution of poly (vinyl chloride) in cyclohexanone and in its blends with xylene. Journal of applied polymer science. 1997. Disponível em: <[https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/\(SICI\)1097-4628\(19970926\)65:13%3C2749::AID-APP18%3E3.0.CO;2-S](https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/(SICI)1097-4628(19970926)65:13%3C2749::AID-APP18%3E3.0.CO;2-S)>.