

INFLUÊNCIA DA FORÇA IÔNICA SOBRE O COMPORTAMENTO REOLÓGICO DE SOLUÇÕES DE QUITOSANA SOB A AÇÃO DE DIFERENTES SAIS INORGÂNICOS (NaCl, MgCl₂ e AlCl₃)

Guilherme A. G. Cândido¹, Zilvam M. dos Santos², Izabelly L. Lucena³, Klismeryane C. de Melo⁴

^{1,2,3} Universidade Federal Rural do Semi-Árido (UFERSA), Campus Mossoró; ⁴ Instituto Federal do Rio Grande do Norte (IFRN), Campus Natal.

Palavras-Chave: Força iônica, ensaio reológico, polissacarídeo.

Introdução

A quitosana, um biopolímero derivado da quitina, tem ganhado destaque em diversas áreas, incluindo farmacêutica, alimentícia e cosmética, devido às suas propriedades únicas, como biocompatibilidade e biodegradabilidade. A caracterização do comportamento reológico das soluções de quitosana é fundamental para garantir a qualidade desses produtos. A reologia, que estuda o fluxo e a deformação de materiais, fornece informações cruciais sobre como as soluções de quitosana se comportam sob diferentes condições, permitindo prever seu desempenho em aplicações específicas (Damian, 2005).

A literatura aponta que a reologia das soluções de quitosana é influenciada por fatores como a concentração do polímero, a temperatura e a presença de sais inorgânicos. A força iônica desempenha um papel significativo no controle do comportamento reológico, afetando a viscosidade e a estrutura das soluções. Estudos demonstraram que a adição de sais pode alterar as interações moleculares, resultando em mudanças nas propriedades viscoelásticas das soluções (Santos, 2013). A energia de ativação de fluxo, que está relacionada à energia necessária para iniciar o movimento das moléculas em um fluido, é um parâmetro crítico para entender os processos de fluxo e deformação (Machado, 2003).

Diante desse contexto, o presente trabalho investiga a influência da força iônica em soluções de quitosana, utilizando diferentes sais inorgânicos e variando a temperatura. A pesquisa busca avaliar o comportamento reológico das soluções e identificar o modelo matemático que melhor descreve os dados experimentais. A relevância deste estudo reside na possibilidade de otimizar processos de fabricação e formulação de produtos à base de quitosana, contribuindo para a melhoria da qualidade e eficiência dos produtos finais. A compreensão das propriedades reológicas das soluções de quitosana pode fornecer insights valiosos sobre as interações moleculares e as mudanças estruturais que ocorrem, servindo como base para futuras pesquisas (Damian, 2005; Santos, 2013).

Portanto, este trabalho tem como objetivo esclarecer a influência da força iônica no comportamento reológico das soluções de quitosana, ressaltando a importância desse estudo para a otimização de processos e o desenvolvimento de novos produtos. Além disso, reafirma a relevância da quitosana como um material promissor em diversas aplicações (Damian, 2005; Santos, 2013).

Material e Métodos

Para a condução dos experimentos, empregou-se quitosana comercial, obtida da POLYMAR, a qual passou por um processo de purificação por filtração antes de sua utilização. Esta foi diluída em ácido acético (Êxodo científica) (P.A.) com pureza de 99,7%. Os sais

inorgânicos utilizados foram NaCl (Êxodo científica), $MgCl_2$ (Perfyl Tech) e $AlCl_3$ (Vetec), com pureza de 99 %, 99,6 % e 99,5 %, respectivamente. Para a obtenção dos dados reológicos utilizou-se Reômetro rotacional (modelo RM200 LAMYRHEOLOGY), acoplado a um spindle (sensor) do tipo C e geometria de cilindros concêntricos e o software RHEOMATIC-P, o qual possibilita a aquisição de dados de taxa de cisalhamento, tensão de cisalhamento e viscosidade. O Reômetro é acoplado a um sistema eletrônico que possibilita o controle da temperatura da amostra durante o ensaio com precisão de 0,1 °C.

Um total de quatro composições foram preparadas, onde a primeira continha a quitosana. Já as demais, foram preparadas utilizando um determinado sal inorgânico ($NaCl$, $MgCl_2$ e $AlCl_3$). Assim, a quitosana e um dado sal inorgânico foram pesados a fim de preparar cada composição e, posteriormente, foi dissolvida em solução de ácido acético em água (2 % v/v), de forma que manteve-se constante a concentração de quitosana em 3 % (m/v) e a concentração dos sais em 0,2 mol L⁻¹ em todas as formulações. Cada composição foi deixada sob agitação por 24 h. Passado este tempo cada amostra foi filtrada para a eliminação de impurezas. Os ensaios reológicos foram realizados para cada composição de forma que as configurações das leituras foram ajustadas de modo a registrar duas rampas distintas de taxa de cisalhamento: uma ascendente (de 1 a 500 s⁻¹) e outra descendente (de 500 a 1 s⁻¹). Tal procedimento permitiu uma análise minuciosa para determinar a eventual ocorrência de fenômenos de histerese nas amostras estudadas. Além disso, o efeito da temperatura foi investigado ao variar sua faixa para todas as composições (30, 35, 40, 45 e 50 °C).

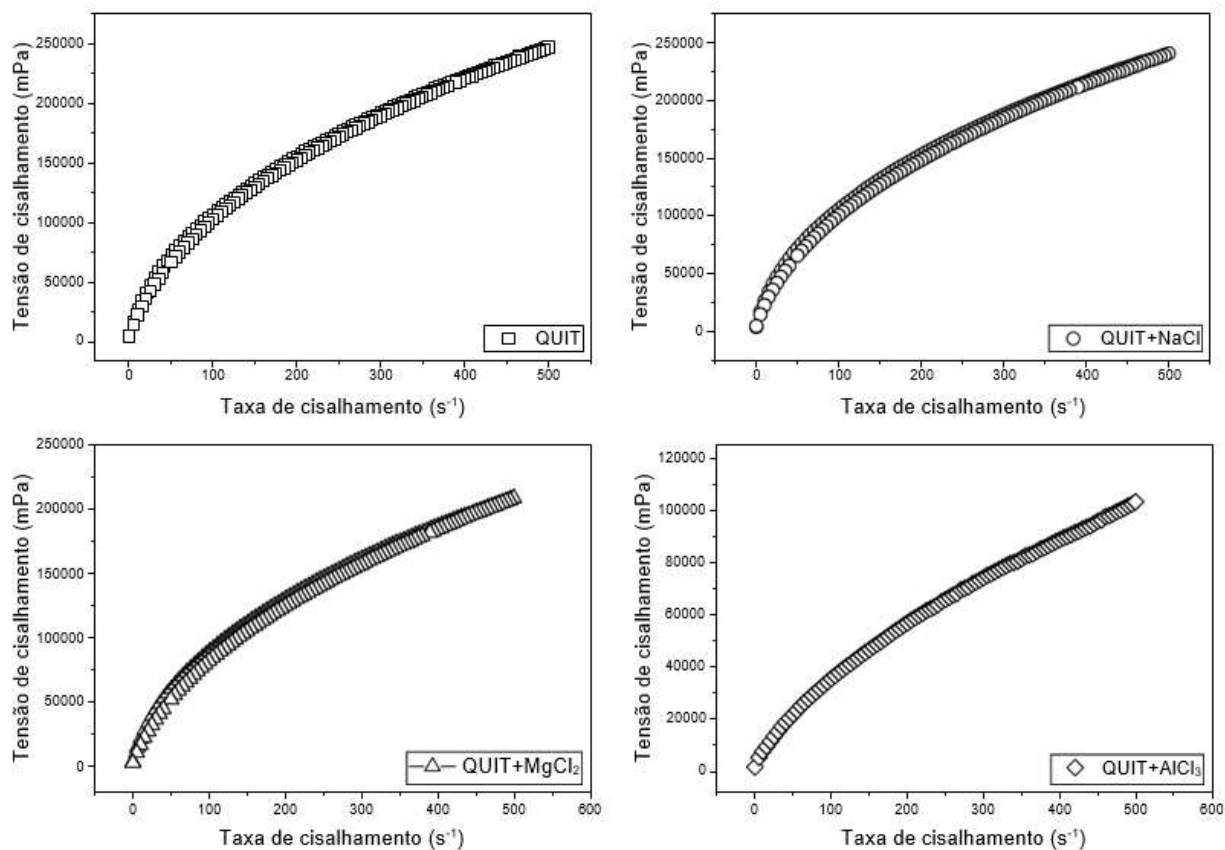
Resultados e Discussão

Efeito da histerese

Uma grande variedade de fluidos tem a propriedade de mudar a viscosidade em função do tempo, para uma mesma taxa de cisalhamento, tais fluidos classificam-se em dois grupos: tixotrópicos e reopéticos. Em fluidos tixotrópicos a viscosidade diminui com o passar do tempo. Já os fluidos conhecidos como reopéticos, a viscosidade aumenta com o passar do tempo (Santos, 2013)

A Figura 1 ilustra o comportamento da tensão de cisalhamento, observado em todas as amostras analisadas neste trabalho; onde cada amostra foi submetida a uma rampa ascendente e outra descende de taxa de cisalhamento. O fenômeno da histerese é caracterizado pela diferença entre as curvas de fluxo ascendente e descendente, é um indicativo da tixotropia, causada pela ruptura da rede de gel. A magnitude da histerese, medida pela área entre as curvas, revela a intensidade do efeito tixotrópico (Mathias et al; 2013). Tal fenômeno não foi evidenciado em nenhuma das amostras estudadas neste trabalho, o qual é caracterizado pela ausência de alteração na viscosidade dos fluidos com as rampas de taxa de cisalhamento. Em outras palavras, as microestruturas dos fluidos estudados neste trabalho apresentaram uma configuração estável quando expostas por período de tempo a taxa de cisalhamento constante. Tal estabilidade é resultado do equilíbrio entre as taxas de reestruturação e quebra da microestrutura.

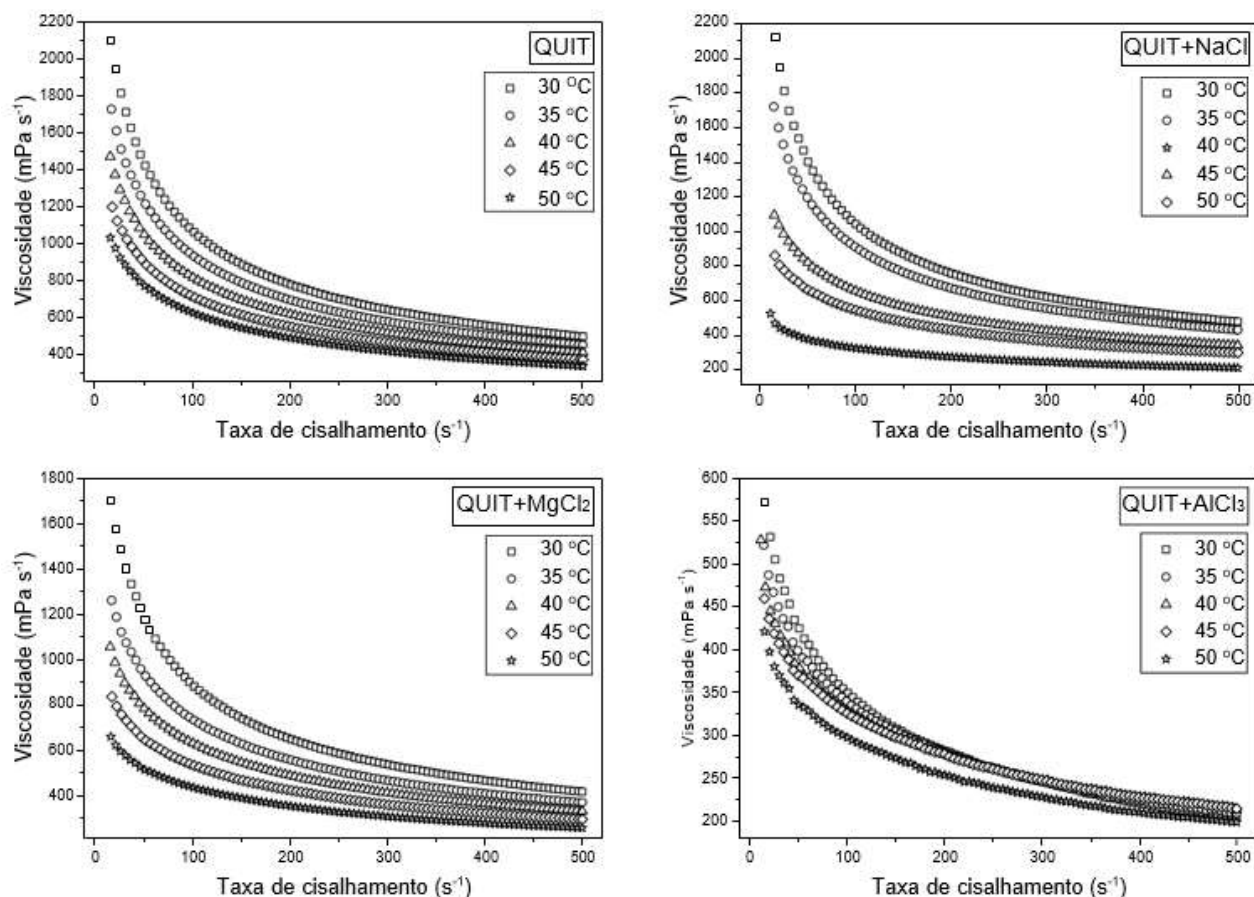
Figura 1 - Rampas ascendentes e descendentes da taxa de cisalhamento à 30 °C (Autoria Própria, 2024)



Efeito da temperatura

É claramente possível observar na Figura 2 que a viscosidade decai com o aumento da taxa de cisalhamento, para todas as amostras estudadas neste trabalho, sendo esta uma característica de fluidos pseudoplásticos. Além disso, percebe-se que o aumento da temperatura provoca uma diminuição da viscosidade das amostras. Isso é consistente com a literatura, pois ao aumentar a temperatura 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 ao atrito interno das moléculas, uma diminuição dos emaranhamentos poliméricos reflete numa diminuição do atrito interno que, por sua vez, causa a diminuição a viscosidade do fluido.

Figura 2 - Viscosidade em função da taxa de cisalhamento à diferentes temperaturas. (Autoria Própria, 2024)



Modelo reológico de Ostwald-de Waele (Lei da Potência)

Devido à constatação da pseudoplasticidade das amostras estudadas neste trabalho, foi aplicado o modelo reológico da Lei da Potência, de forma a se obter o índice de comportamento de escoamento (n) visando obter uma caracterização do comportamento das amostras (Navarro, 2002).

Ao observar a Tabela 1 constata-se que o modelo apresentou bom ajuste aos dados experimentais visto que os coeficientes de correlação (R^2) apresentaram valores sempre acima de 0,99 e qui-quadrado (χ^2) próximos a zero. Nesta tabela observa-se ainda que os valores do índice de consistência (K) decresceram com o aumento da temperatura. Este resultado é consistente com a literatura, pois o índice de consistência se torna igual a viscosidade absoluta para $n = 1$. Assim, como K está intimamente relacionada com a viscosidade e está diretamente afetada pela temperatura, onde tende a diminuir com o aumento da temperatura. Segundo Steffe (1996) para K maior que zero e n entre $0 < n < 1$, o fluido é considerado não-newtoniano e pseudoplástico.

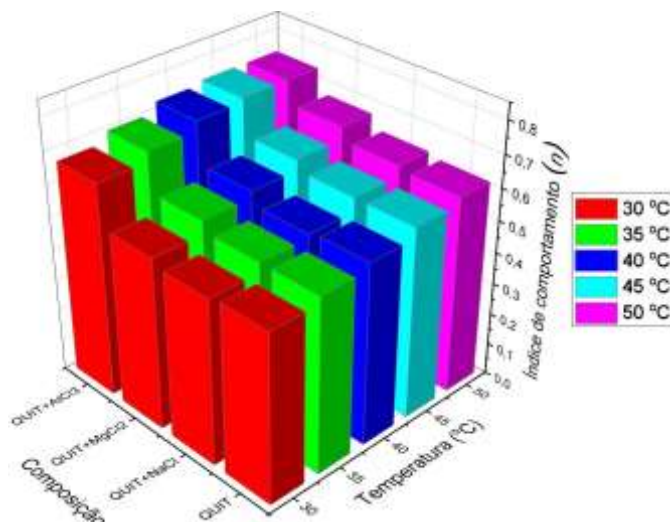
Tabela 1 – (Autoria própria, 2024).

Amostra	Parâmetros	Temperaturas (°C)				
		30	35	40	45	50
<i>Quitosana</i>	K	9182,4 ± 123,3	7297,1 ± 112,2	5764,8 ± 89,1	4507,4 ± 67,6	3656,6 ± 59,20
	n	0,53 ± 0,0023	0,55 ± 0,0027	0,57496 ± 0,00267	0,59921 ± 0,00259	0,61643 ± 0,0028
	X ²	3,92 x 10 ⁻⁶	3,98 x 10 ⁻⁶	3,13 x 10 ⁻⁶	2,24 x 10 ⁻⁶	2,06 x 10 ⁻⁶
	R ²	0,99899	0,99879	0,99889	0,99904	0,99897
<i>Quitosana + NaCl</i>	K	9456,2 ± 133,4	7426,5 ± 126,5	5936,23 ± 98,20	4207,1 ± 71,30	3029,3 ± 50,9
	n	0,52 ± 0,0024	0,55 ± 0,0029	0,56 ± 0,0029	0,60 ± 0,0030	0,63 ± 0,0029
	X ²	4,23 x 10 ⁻⁶	4,75 x 10 ⁻⁶	3,40 x 10 ⁻⁶	2,52 x 10 ⁻⁶	1,72 x 10 ⁻⁶
	R ²	0,99884	0,99848	0,99867	0,99879	0,99894
<i>Quitosana + MgCl₂</i>	K	7467,2 ± 101,1	5186,50 ± 88,70	3929,5 ± 66,4	2939,6 ± 47,6	1981,9 ± 27,30
	n	0,54 ± 0,0024	0,58 ± 0,003	0,60402 ± 0,00292	0,63 ± 0,0028	0,67 ± 0,0023
	X ²	2,80 x 10 ⁻⁶	3,11 x 10 ⁻⁶	2,29 x 10 ⁻⁶	1,52 x 10 ⁻⁶	7,50 x 10 ⁻⁵
	R ²	0,99899	0,99865	0,99882	0,99902	0,99939
<i>Quitosana + AlCl₃</i>	K	1646,9 ± 17,5	1368,5 ± 14,9	1130,5 ± 10,8	1100,3 ± 12,2	970,8 ± 10,3
	n	0,67 ± 0,0018	0,70 ± 0,0019	0,73 ± 0,0016	0,74 ± 0,0019	0,74 ± 0,0018
	X ²	2,86 x 10 ⁻⁵	2,93 x 10 ⁻⁵	2,12 x 10 ⁻⁵	2,86 x 10 ⁻⁵	2,21 x 10 ⁻⁵
	R ²	0,99962	0,99965	0,99976	0,99968	0,99971

Efeito da força iônica

A análise da Figura 3 mostra que os valores de n não sofreram grande relação com a temperatura. Porém, n sofreu uma influência mais pronunciada pela presença do sal (força iônica) na composição da solução de quitosana. Uma vez que, a força iônica influencia a espessura da dupla camada elétrica que envolve os polímeros em soluções aquosas. Íons de carga oposta à do polímero se acumulam próximos à sua superfície, formando a dupla camada elétrica. Assim, o aumento da força iônica comprime essa camada, diminuindo a repulsão eletrostática entre as cadeias poliméricas. Isto acarreta numa diminuição da viscosidade que, por sua vez, aumenta o valor de n. Este fenômeno é comumente chamado de efeito blindagem de polímeros polieletrólíticos. Dentre as amostras estudadas neste trabalho, as que contém o AlCl₃ como modificador de força iônica são as que apresenta o maior número de mols do contra-íon cloreto por mol de sal. Este, por sua vez, terá a maior capacidade de diminuir a repulsão eletrostática nos grupamentos aminos protonados das cadeias quitosana (-NH⁺), proporcionando uma diminuição da viscosidade mais pronunciada, quando comparado aos outros sais estudados neste trabalho. Isto, por sua vez, tende a aumentar o valor de n ao aproximar a viscosidade da solução de quitosana à de um fluido newtoniano.

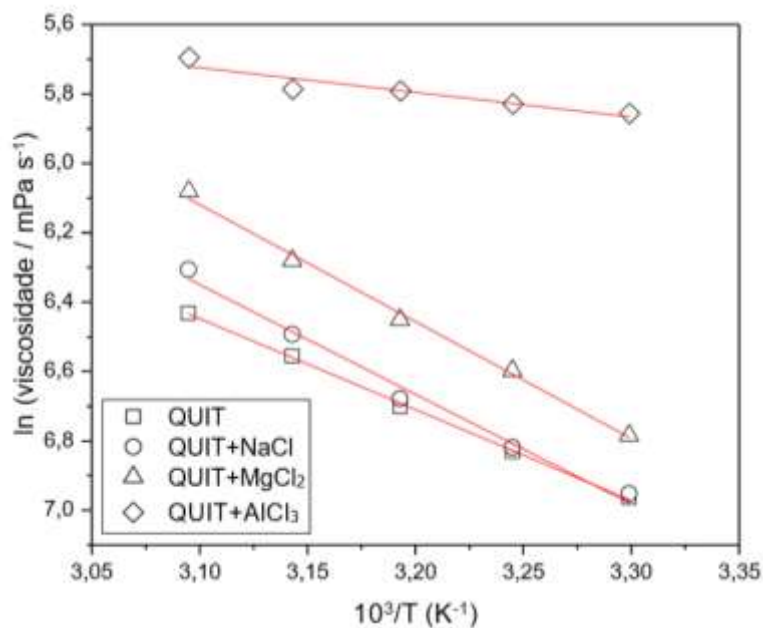
Figura 3. Índice de comportamento do fluido, à diferentes composições e temperaturas. (Autoria Própria, 2024).



Estudo termodinâmico

A Figura 4 exibe a relação entre o logaritmo da viscosidade e o inverso 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.

Figura 4. Logaritmo da viscosidade em função do inverso da temperatura. (Autoria própria, 2024)



A Teoria de Eyring, também conhecida como Teoria da Transição Estatística de Estados de Transição, essa é uma teoria revolucionária levou a uma compreensão profunda do papel da

viscosidade na dinâmica das reações. O cerne desta teoria reside a ideia de que a taxa de uma reação química em um meio viscoso é ditada pela velocidade de formação de um complexo ativado, também chamado de estado de transição. Essa estrutura efêmera representa um ponto crucial na transformação das moléculas dos reagentes, onde elas se aproximam o suficiente para romper suas ligações e, posteriormente formar novas ligações químicas, gerando os produtos. A teoria postula que a energia de ativação atua como um obstáculo principal que precisa ser superado para que a reação ocorra. O processo de ativação em fluxo viscoso envolve as moléculas reagentes transpassando seu estado inicial e alcançando o estado de transição, um processo altamente influenciado pela viscosidade do meio (Matos et al; 2014). Um componente crucial da Equação de Eyring é o fator pré-exponencial, representado por η_0 . Essa magnitude intrigante reflete a frequência com que as moléculas reagentes colidem na orientação correta para formar o complexo ativado, levando à reação.

Através da Figura 6, pode-se observar a energia de ativação de fluxo viscoso (E_a) em relação a cada composição. Percebe-se uma drástica diminuição em E_a para a composição contendo $AlCl_3$. Com os resultados experimentais obtidos são possíveis propor duas hipóteses distintas e conflitantes para a interação da quitosana com os sais utilizados neste trabalho. Na primeira hipótese, tomando como base que é bastante relatado na literatura a forte interação da quitosana com íons metálicos; pode-se inferir que a presença de diferentes cátions com diferentes cargas (Na^+ , Mg^{2+} e Al^{3+}) interagem com grupamentos amina não protonados da quitosana ($-NH_2$) e hidroxila ($-OH$). Essa interação pode levar à reticulação física, o que provoca o aumento da viscosidade. WANG e seus colaboradores (2005) propuseram um modelo no qual o cátion metálico atua como um receptor de elétrons, formando uma espécie de ponte interligando uma ou mais cadeias de quitosana por meio das interações dos grupos amina e hidroxilas (Wang, 2005), conforme ilustrado na Figura 6. Nesta linha de raciocínio, possivelmente, o aumento da carga do metal potencializaria tal efeito de reticulação aumentando consigo a viscosidade do fluido.

Figura 5. Energia de ativação de fluxo viscoso (E_a) em função da composição.
(Autoria própria, 2024).

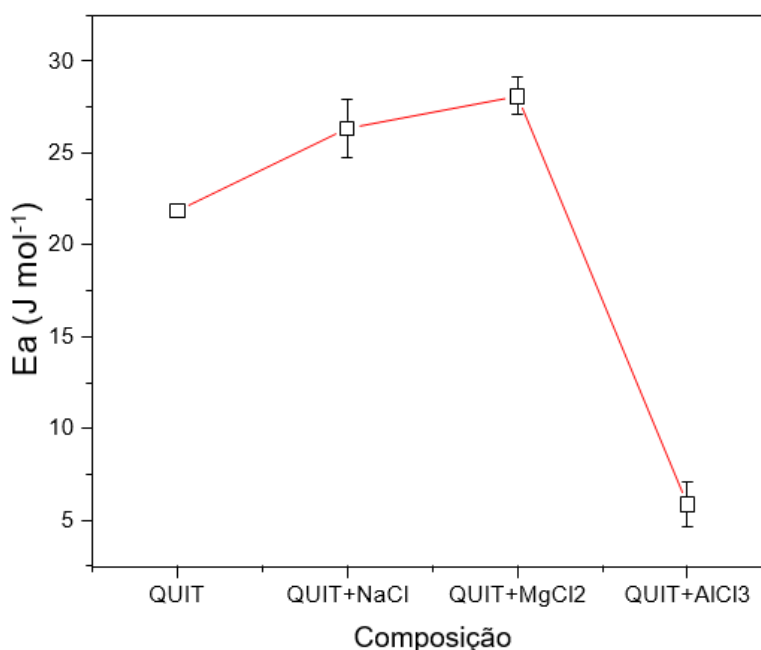
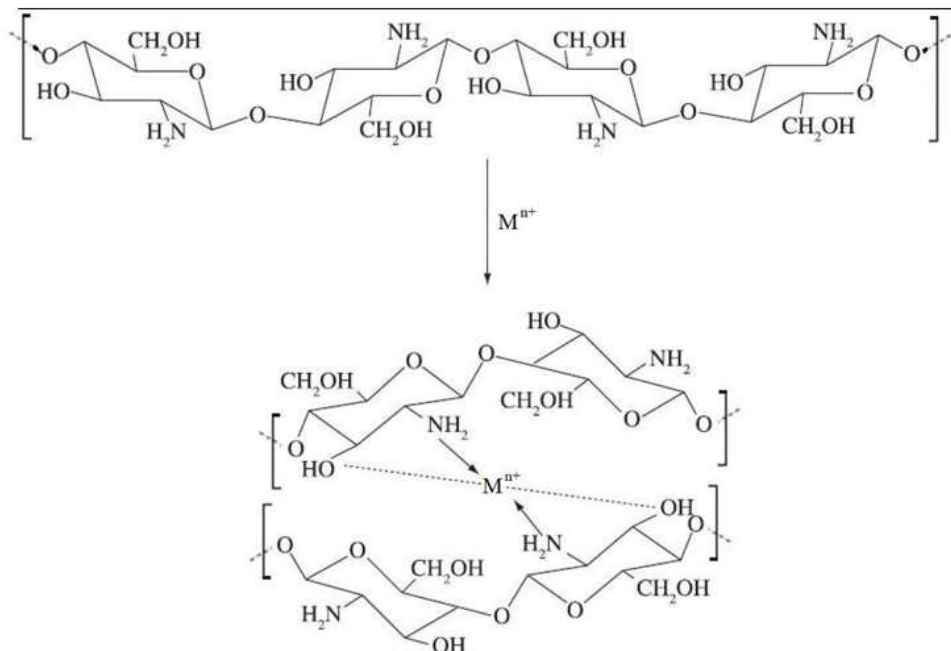
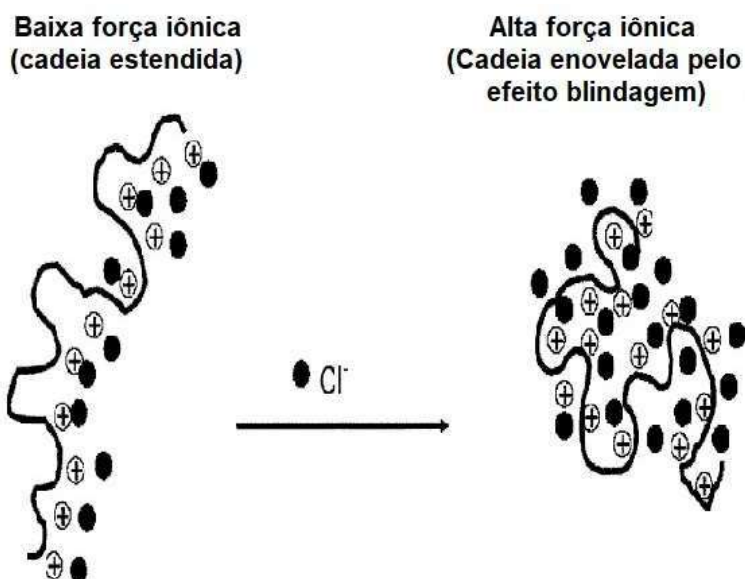


Figura 6. Possível estrutura molecular ilustrando a interação de complexos de quitosana e metais. Onde M^{n+} representa um determinado cátion metálico e sua respectiva carga. (Adaptado de WANG, X. et al., 2005 [8]).



Já na segunda hipótese, é possível considerar que a introdução de diferentes sais com teores crescentes de íons cloreto por mol de sal resultaria em um efeito de polieletrólito mais pronunciado, o qual reduz a viscosidade forma mais intensa (De Vasconcelos et al; 2011). Uma vez que o efeito polieletrólítico é a redução da viscosidade de um polieletrólito após a diminuição das repulsões eletrostáticas intermoleculares (blindagem), devido a presença de íons de carga oposta à do polieletrólito. Estes, por sua vez, provocam um maior enovelamento das cadeias poliméricas, diminuindo o volume hidrodinâmico e, consigo, diminui a viscosidade (De Vasconcelos, 2007). Na Figura 8 ilustra o efeito polieletrólítico, onde as cargas de uma cadeia de um polieletrólito interagem quando se aumenta a força iônica (aumento da concentração do íon de carga oposta à do polieletrólito) e, consigo, diminui as dimensões macromoleculares (Yang et al; 2012).



Conclusões

Concluiu-se que a força iônica e a temperatura exercem uma influência significativa sobre o comportamento reológico das soluções de quitosana, conforme os objetivos estabelecidos na pesquisa. A análise dos dados revelou que a adição de sais inorgânicos, especialmente o cloreto de alumínio (AlCl_3), resultou em uma redução acentuada da viscosidade das soluções, corroborando a hipótese de que a interação iônica é um fator determinante na modulação das propriedades reológicas (Cho, 2006). Os resultados mostraram que o aumento da temperatura leva a uma diminuição da viscosidade, o que está alinhado com a literatura existente sobre o comportamento de fluidos poliméricos (Mathias et al; 2013). A pesquisa também confirmou que o modelo de Ostwald-de Waele se ajustou adequadamente aos dados experimentais, evidenciando que todas as soluções apresentaram comportamento pseudoplástico (Santos, 2013).

Com base nos resultados obtidos, a segunda hipótese, relacionada ao efeito de blindagem, parece ser mais preponderante; uma vez que se constatou que à medida que se aumenta a concentração de íons cloretos por mol de sal ($\text{NaCl} < \text{MgCl}_2 < \text{AlCl}_3$) a viscosidade do fluido diminui. Isso pode ser atribuído ao efeito polieletrólítico da quitosana originado pelo aumento das interações dos grupos amino protonados da quitosana ($-\text{NH}^+$) e íons cloretos provenientes de cada sal. Onde o AlCl_3 apresentou o efeito mais pronunciado, para as composições avaliadas neste trabalho, por apresentar a maior concentração de íons cloretos por mol de sal.

Essas conclusões são relevantes para aplicações práticas, pois indicam que a manipulação da força iônica e da temperatura pode ser utilizada para otimizar as propriedades reológicas das soluções de quitosana em diversas indústrias, como a farmacêutica e alimentícia (Machado, 2003).

Referências

CHO, J et al. Viscoelastic properties of chitosan solutions: Effect of concentration and ionic strength. *Journal of Food Engineering*. Volume 74, Issue 4, Pag. 500-515. Junho 2006.

DAMIAN, C et al. Quitosana: Um amino polissacarídeo com características funcionais. *Alim. Nutr. Araraquara* v. 16, n. 2, p. 195-205, abr./jun. 2005. Disponível em:
https://www.academia.edu/download/45095686/QUITOSANA_UM_AMINO_POLISSACARDIO_COM_CAR_20160426-10893-19s9q21.pdf.

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>.

DE VASCONCELOS, C. L. Obtenção de dispersões de complexos polieletrólíticos à base de quitosana e poli(ácido metacrílico) e análise de adsorção de albumina bovina sérica. Tese de Doutorado. Universidade Federal do Rio Grande do Norte – UFRN, 2007. Disponível em:
<https://repositorio.ufrn.br/bitstream/123456789/17800/1/ClaudioLV.pdf>.

MACHADO, A et al. Influência da temperatura na reologia das soluções de quitosana, xantana e blenda. *Anais*, 2003.

MATHIAS, T. R. S; ANDRADE, K. C. S; ROSA, C. L. S; SILVA, B. A. Avaliação do comportamento

reológico de diferentes iogurtes comerciais. *Brazilian Journal of Food Technology*. Campinas, v. 16, n. 1, p. 12- 20, jan./mar. 2013. Disponível em:
<https://www.scielo.br/bjft/a/rkXkmkYX9LjQPrp3kxfhzDS/?lang=pt&format=pdf>.

MATOS, I et al. Cálculo de viscosidade de líquidos com a ede cubic-plus-association incorporada ao modelo eyring. XX Congresso Brasileiro de Engenharia Química. Out. 2014. Disponível em:
<https://pdfs.semanticscholar.org/ea25/02fe5d44860d2de934582c43a9c0f84131f3.pdf>.

NAVARRO, R. Aplicação de um Modelo Reológico Não-Linear em Sistemas Poliméricos Dilatantes. Departamento de Engenharia de Materiais, CCT, UFPB. 2002. Disponível em:
<https://www.scielo.br/j/po/a/NffWnhWMJTdn9qP8WBQCs4S/>.

SANTOS, Z. M. Estudos das interações de quitosana. CTAB/C12E8. 2013. Disponível em:
<<https://repositorio.ufrn.br/handle/123456789/17775>>.

STEFFE, J.F. *Rheological methods in food process engineering*. 2.ed. Michigan: Freeman Press, 1996. 418p.

WANG, X. Chitosan- metal complexes as antimicrobial agent: Synthesis, characterization and Structure-activity study. *Polymer Bulletin* 55, 105–113, 2005. Disponível em:
<http://www.revistapolimeros.org.br/article/10.1590/S0104-14282009000300013/pdf/polimeros-19-3-241.pdf>.

YANG, H et al.. New insight into “polyelectrolyte effect”. *Colloids and surfaces. A, Physicochemical and engineering aspects*, 2012, Vol.407, p.1-8. Disponível em:
<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0927775712003676>.