

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS  
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA



ÁREA DE CONCENTRAÇÃO  
DESENVOLVIMENTO DE PROCESSOS BIOTECNOLÓGICOS

PROPRIEDADES VISCOSAS E VISCOELÁSTICAS DE  
SOLUÇÕES E GÉIS DE QUITOSANA

**Autor : Marco Antonio Torres**

**Orientador : Cesar Costapinto Santana**

Dissertação de Mestrado apresentada à Faculdade de Engenharia Química,  
como parte dos requisitos exigidos para a obtenção do título de Mestre em  
Engenharia Química.

Campinas – São Paulo

Setembro de 2001

UNIDADE	BC
N.º CHAMADA:	I/UNICAMP
	T636P
V.	
TORRES	47638
PREC.	837/02
C	
PREC.	R\$ 11,00
DATA	07-02-02
N.º CPD	

CM00163697-7

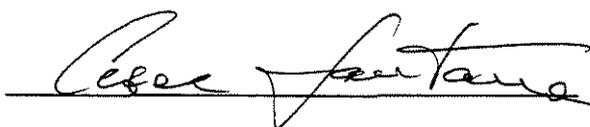
FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA  
BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA - BAE - UNICAMP

T636p Torres, Marco Antonio  
Propriedades viscosas e viscoelásticas de soluções e géis de quitosana / Marco Antonio Torres.--Campinas, SP: [s.n.], 2001.

Orientador: César Costapinto Santana.  
Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

1. Quitosana. 2. Biopolímeros. 3. Viscoelasticidade. 4. Viscosidade. I. Santana, César Costapinto. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Química. III. Título.

Este exemplar corresponde à redação final da Dissertação de Mestrado em Engenharia Química defendida por Marco Antonio Torres e aprovada pela comissão julgadora em 26 de setembro de 2001.

A handwritten signature in black ink, reading "Cesar Costapinto Santana", written over a horizontal line.

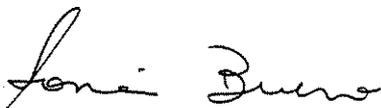
Prof. Dr. Cesar Costapinto Santana

## Folha de Aprovação

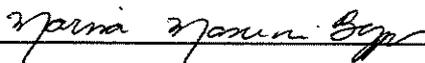
Tese de Mestrado defendida por Marco Antonio Torres e aprovada em 26 de setembro de 2001 pela banca examinadora constituída pelos doutores:



Prof. Dr. Cesar C. Santana - Orientador



Profa. Dra. Sônia Maria Alves Bueno



Dra Marisa Masumi Beppu

**Dedico esse trabalho à minha  
família.**

**“ Um cientista em seu laboratório não é somente um técnico, é também uma criança colocada diante de fenômenos naturais que a impressionam como um conto de fadas”.**

**Marie Curie ( 1867 – 1934 )**

## AGRADECIMENTOS

Agradeço aos meus pais e a minha irmã pela apoio recebido a vida inteira;

À Alessandra pela importância na minha vida e pela ajuda na realização deste trabalho;

Ao Prof. César C. Santana pelo total apoio e confiança em todos os momentos;

Ao brilhante profissional Luiz Benedicto Pompeo Neto pelas dúvidas resolvidas de todas as horas;

Ao Prof. Dr. Eduardo José Arruda pelas conversas e ajuda nas horas importantes;

À banca formada pela professora doutora Sônia Maria Alves Bueno e pela doutora Marisa Masumi Beppu pelas críticas e elogios que ajudaram em pontos importantes do trabalho;

Aos professores e colegas do DPB que através de incentivos e contribuições ajudaram na realização deste trabalho;

À CAPES pelo financiamento deste trabalho.

## RESUMO

O biopolímero denominado quitosana vem sendo reconhecido como uma importante fonte de matrizes para adsorventes em processos de recuperação e purificação de bioprodutos, com novas aplicações em várias áreas do conhecimento como a biotecnologia. Uma importante vantagem nessa utilização é a disponibilidade da quitina na natureza, podendo ser encontrada facilmente na carapaça de crustáceos. A flexibilidade apresentada por essas matrizes se deve principalmente à compatibilidade adsorbato/adsorvente e à possibilidade de modificações estruturais de modo a atender a características diversificadas de interação química e de resistência mecânica.

No presente trabalho foi realizada a caracterização reológica de soluções e géis de quitosana, com a determinação das propriedades viscosas e viscoelásticas. As soluções concentradas foram obtidas por dissolução da quitosana em solução de ácido acético e os géis foram obtidos através de modificações da quitosana com a utilização do glutaraldeído, nas concentrações de 2,5g/100ml, 3,0g/100ml e 3,5g/100ml e nas temperaturas de 10°C, 30°C e 50°C.

As propriedades viscosas e viscoelásticas das amostras de quitosana foram obtidas com a utilização do reômetro Haake CV20. Esse equipamento pode ser programado para trabalhar em dois métodos de obtenção de dados experimentais. No método de cisalhamento permanente, as propriedades obtidas são representativas do comportamento viscoso das amostras, através da obtenção das seguintes variáveis: tensão de cisalhamento, taxa de cisalhamento e viscosidade de cisalhamento. No método de cisalhamento oscilatório, as propriedades determinadas são representativas do comportamento viscoelástico das amostras, através da obtenção das seguintes variáveis: módulo de rigidez, módulo de dissipação e viscosidade complexa.

Foi realizada a interpretação da correlação estrutura - propriedade apresentada pela quitosana e pelos géis modificados através da reticulação com

glutaraldeído. Foram atribuídos modelos específicos para o comportamento reológico das soluções e géis de quitosana. A determinação dos parâmetros nas diversas faixas estudadas permite concluir que é possível preparar e caracterizar a quitosana na forma de soluções concentradas e na forma de géis de acordo com a concentração e o grau de reticulação das amostras analisadas.

Palavras-chave: Quitosana, reticulação, viscoelasticidade, biopolímeros.

## ABSTRACT

The chitosan biopolymer has recently being appointed as an important source of matrices used as adsorbents in processes for the recovery and purification of bioproducts, with new applications in areas such as biotechnology. An important advantage is that chitin occurs naturally and is commonly found in crustacean shells. The flexibility exhibited by these matrices became from the compatibility adsorbate/adsorbent and the possibility of structural modifications to satisfy diversified characteristics of chemical interaction and mechanical strength.

In this work, the rheological characterization of chitosan solutions and gels was carried out in order to investigate viscosity and viscoelasticity properties. The concentrated solutions were prepared by dissolving chitosan with acid acetic solution and the gels were prepared by adding glutaraldehyde, solutions at different concentrations of 2,5g/100ml, 3,0g/100ml and 3,5g/100ml and temperatures of 10°C, 30°C and 50°C.

The viscosity and viscoelasticity properties of chitosan samples were measured with a rheometer (model Haake CV20). The equipment can be operated in two different ways in order to obtain the experimental data. The first one is the steady shear rheological measurement, where the viscosity properties are described through values for shear stress, shear rate and shear viscosity. The second is the oscillatory shear rheological measurement, where the viscoelasticity properties are described through values for storage modulus, loss modulus and complex viscosity.

The correlation between structure and properties exhibited by chitosan samples and gels modified by crosslinking with glutaraldehyde were studied. Rheological specific models were adjusted to the experimental data in order to describe the behavior of chitosan solutions and gels.

The parameter determinations allow concluding that is possible to prepare and characterize chitosan samples as concentrated solutions and gels depending only on the concentration and the degree of crosslinking of the sample studied.

Key words: Chitosan, crosslinking, viscoelasticity, biopolymers.

## NOMENCLATURA E UNIDADES

F	Força (N)
v	Velocidade (m/s)
A	Área de contato (m <sup>2</sup> )
A <sub>0</sub>	Área seccional (m <sup>2</sup> )
σ <sub>0</sub>	Tensão mínima de escoamento (Pa)
ΔL	Elongação (m)
l <sub>0</sub>	Comprimento inicial (m)
l	Comprimento final (m)
G	Constante elástica (Pa)
T	Temperatura absoluta (°K)
γ <sub>0</sub>	Amplitude máxima de deformação (m)
τ <sub>0</sub>	Amplitude máxima de tensão (Pa)
t	Tempo (s)
η'	Viscosidade de dissipação (Pa.s)
η''	Viscosidade de rigidez (Pa.s)
G*	Módulo complexo (Pa)
λ	Tempo de relaxação (s)
a	índice de consistência
n	índice de escoamento
τ	tensão de cisalhamento (Pa)
γ̇	taxa de cisalhamento (s <sup>-1</sup> )

## SUMÁRIO

1. Introdução	1
2. Objetivos	3
3. Revisão da literatura	4
3.1 Reologia	4
3.2 Modelagem matemática	18
3.3 Quitosana	27
4. Materiais e métodos	34
4.1 Preparação das amostras de quitosana não reticulada	34
4.2 Preparação das amostras de quitosana reticulada	34
4.3 Caracterização das amostras de quitosana não reticulada e reticulada	35
5. Resultados e discussão	39
5.1 Amostras de quitosana não reticulada: caracterização pelo método de cisalhamento permanente	39
5.2 Amostras de quitosana reticulada: caracterização pelo método de cisalhamento permanente	48
5.3 Amostras de quitosana não reticulada e reticulada: caracterização pelo método dinâmico de cisalhamento oscilatório	53
5.4 Propriedades dinâmicas de viscoelasticidade linear	62
5.5 Comparações entre viscosidade de cisalhamento e viscosidade complexa	65
6. Conclusões	71
7. Recomendações para os próximos trabalhos	73
8. Referências bibliográficas	74

## 1. INTRODUÇÃO

O termo biopolímero é definido como um agrupamento de macromoléculas de origem biológica. Entre os diversos biopolímeros, os polissacarídeos se destacam devido ao atual interesse que estas estruturas despertam na área da biotecnologia. Por trás desse interesse estão algumas particularidades que os polissacarídeos possuem, como a facilidade com que são encontrados na natureza e de forma abundante, a sua diversidade estrutural e versatilidade funcional (Atkins, 1985). A demanda por novos e revolucionários produtos tem contribuído para que avanços consideráveis nas técnicas para caracterização, modificação e entendimento das relações entre estruturas e propriedades ocorram. Atualmente esses estudos tem sido realizados utilizando vários caminhos por pesquisadores de diferentes áreas.

Um desses caminhos é o da bioreologia. Segundo Barnes et al., 1989, a bioreologia estuda o escoamento e a deformação de materiais de origem biológica, ou seja, biomateriais. O estudo se baseia na análise da estrutura molecular quando a mesma é submetida a uma ou mais forças mecânicas.

Um desses importantes biomateriais é conhecido como quitina. O nome quitina tem origem na palavra grega "chiton" que significa armadura, foi descrita pela primeira vez por Bradconnot em 1811. A quitina e seus derivados possuem elevado interesse econômico, sendo a quitina o segundo polissacarídeo mais encontrado na face da Terra. Sua estrutura química é similar a da celulose, mas bem menos conhecida. A quitina está presente em vários organismos incluindo fungos, algas, protozoários e artrópodes (Braek et al., 1989).

Um de seus derivados é a quitosana. A quitosana é um biopolímero natural com potencial para aplicações médicas e farmacêuticas, com características não tóxicas, biocompatíveis, biodegradáveis e com atividades biológicas importantes ( Muzzarelli et al., 1977 ).

Até a poucos anos atrás a quitosana era utilizada como agente floculante no tratamento de resíduos industriais no Japão. Hoje em dia já é fabricada em escala comercial em alguns países desenvolvidos.

Com o objetivo de caracterizar reologicamente a quitosana através de seu comportamento viscoso e viscoelástico, as amostras previamente adquiridas da Sigma, foram dissolvidas em solução de ácido acético e modificadas ou não com glutaraldeído para posterior análise no reômetro. Com os resultados obtidos tivemos a oportunidade de ampliar o nosso conhecimento sobre esse importante biopolímero.

## **2. OBJETIVOS**

Os objetivos desse trabalho são :

I – Determinação das características viscosas e viscoelásticas das amostras de quitosana.

II – Interpretação da correlação estrutura – propriedade apresentada pela quitosana.

III – Análise das influências que modificações físico-químicas do tipo reticulação podem provocar sobre o comportamento da quitosana.

IV – Atribuir modelos específicos para o comportamento reológico da quitosana.

### 3. REVISÃO DA LITERATURA

Este capítulo contém informações e conceitos fundamentais presentes na literatura sobre reologia.

#### 3.1 Reologia

O termo reologia foi primeiramente citado pelo professor Bingham no começo do século XX. Ciência que estuda a deformação e o escoamento da matéria, teve sua definição aceita somente com a fundação da Sociedade Americana de Reologia em 1929.

A reologia se preocupa com as propriedades dos materiais, analisando como eles se comportam quando submetidos a um sistema de forças externas (Barnes et al., 1989). Para descrever os fenômenos reológicos é necessário a utilização de uma linguagem própria conhecida como matemática dos meios contínuos, que permite o equacionamento dos dados obtidos experimentalmente.

##### 3.1.1 Viscosidade

A viscosidade é uma importante propriedade dos líquidos. Qualquer estudo seja ele de caráter prático ou teórico sobre um determinado líquido, tem na viscosidade um importante aliado no entendimento de como o material se comporta. Sinônimo de fricção interna, a viscosidade é definida fisicamente como a propriedade que os líquidos possuem de resistir ao escoamento (Darby, 1976).

As determinações matemáticas foram feitas considerando um material contido entre duas placas paralelas, sendo uma estacionária e a outra em movimento longitudinal ao sistema após a aplicação de uma força ( $F$ ) paralelamente a placa, sistema representado na figura 3.1.1-A. Temos como resultado o aparecimento da tensão de cisalhamento ( $\tau$ ) no sistema. Com a tensão variando uniformemente ao longo do tempo, é possível fazer um balanço das forças que atuam sobre o material que está em contato com a parte superior da placa.

O movimento da parte superior da placa em relação à parte estacionária resulta em um deslocamento relativo de todos os elementos presentes no sistema na direção  $x$  ao plano, ocorrendo então deformação. As propriedades mecânicas do material definem uma única relação entre tensão e deformação, com a distribuição homogênea de ambas. Para materiais homogêneos essas propriedades são independentes da posição. Quando temos um fluido, a variação da deformação na unidade de tempo é definida como taxa de cisalhamento ( $\dot{\gamma}$ ), ou seja, quando um ponto qualquer presente no meio contínuo sofrer um deslocamento com gradiente de velocidade, estará caracterizado a presença da taxa de cisalhamento no sistema.

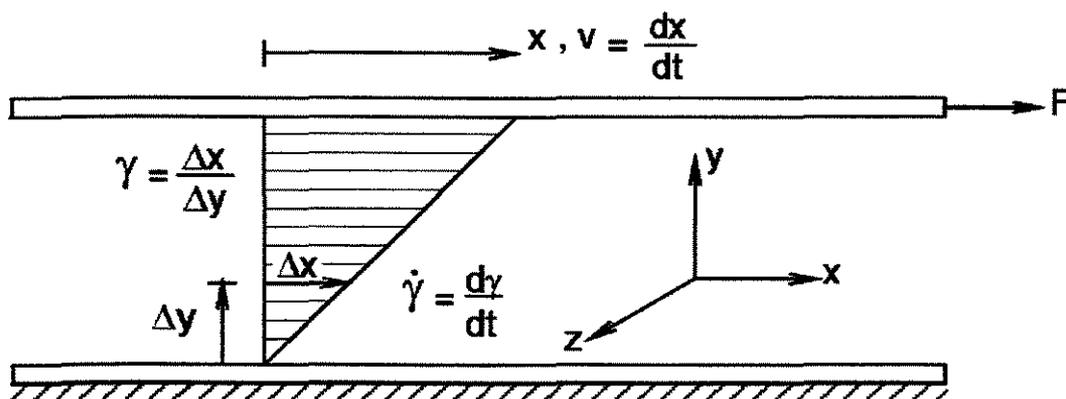


Figura 3.1.1-A: Escoamento de um fluido newtoniano com cisalhamento simples.

No sistema quando se aplica uma força ( $F$ ), verifica-se o aparecimento de uma força de resistência ( $f$ ), de mesma intensidade e com direção contrária ao movimento da placa adjacente à camada de líquido. Essa força, representada na equação (1), é proporcional a área de contato ( $A$ ) e ao perfil de velocidade na direção  $y$ .

$$f = \eta \cdot A \cdot \left( \frac{dv_x}{dy} \right) \quad (1)$$

Onde:  $\eta$  = viscosidade ;  $dv_x$  = gradiente de velocidade.

A viscosidade de cisalhamento ou simplesmente viscosidade é uma propriedade do material independente da sua geometria.

Através da relação descrita acima se obtém a equação de Newton, equação (2), publicada em seu trabalho de 1687 denominado “Princípios”, que relaciona tensão de cisalhamento e taxa de cisalhamento no caso de escoamentos simples .

$$\tau = \eta \cdot \dot{\gamma} \quad (2)$$

A lei de Newton para escoamentos foi aceita inicialmente para qualquer líquido, mais tarde verificou-se suas limitações. Atualmente só é válida para os chamados líquidos newtonianos. Nessa relação a tensão de cisalhamento é resultado de uma única força atuante no sistema, desaparecendo imediatamente quando essa força é interrompida. A viscosidade comporta-se como uma constante dependente do líquido, mas independente da geometria do sistema, da taxa de cisalhamento e do tempo de cisalhamento.

Já os líquidos que possuem algum desvio dessas condições “ideais”, são classificados como líquidos não-newtonianos, sendo a grande maioria.

Como substâncias não-newtonianas nós temos as substâncias pseudoplásticas, que são caracterizadas pela diminuição da viscosidade com o aumento da taxa de cisalhamento. Esse comportamento pode ser visualizado na orientação das partículas que compõe o líquido na direção do escoamento, conforme figura 3.1.1-B, através do desembaraçamento e posterior alinhamento das cadeias moleculares paralelamente à direção da força que atua no sistema. As camadas do solvente que envolvem as partículas são parcialmente afastadas,

causando uma diminuição das interações intermoleculares também responsáveis pela resistência inicial da substância ao escoamento.

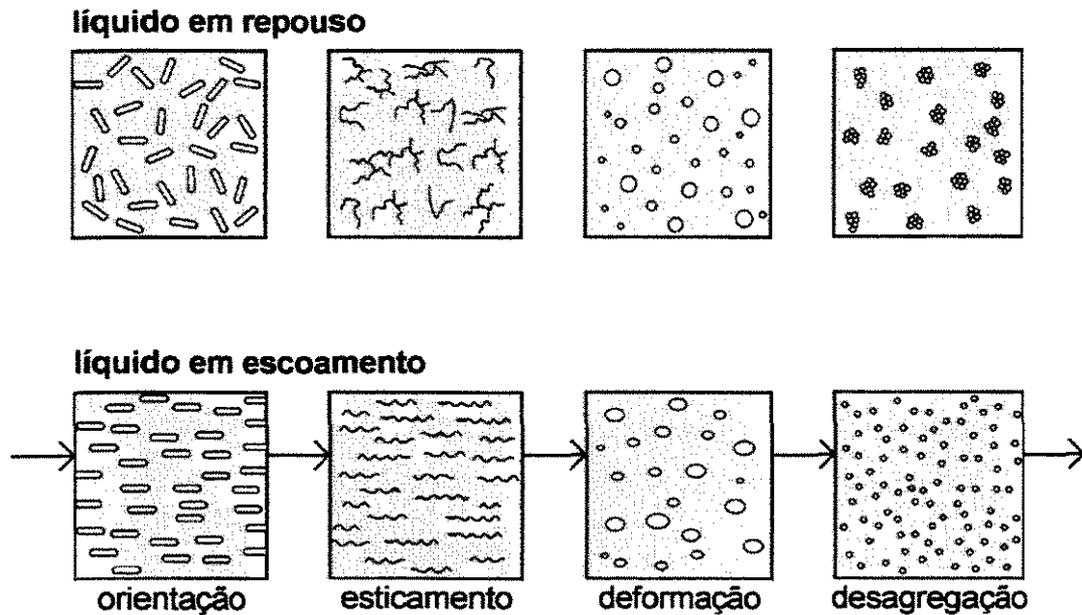


Figura 3.1.1-B : Comportamento de um líquido em repouso e em escoamento.

Já nas substâncias dilatantes a viscosidade aumenta com o aumento da taxa de cisalhamento. Nessas substâncias, compostas na maioria das vezes por suspensões altamente concentradas, as macromoléculas comportam-se como se fossem pacotes densos, reduzindo ao mínimo a existência de qualquer espaçamento entre as mesmas, com isso após a aplicação de uma força externa ao sistema a taxa de cisalhamento aumentará e o embaraçamento entre as partículas também, aumentando a resistência ao escoamento.

No caso das substâncias pseudoplásticas com tensão mínima de escoamento ( $\sigma_0$ ), substâncias também classificadas como não-newtonianas, o comportamento é semelhante ao das substâncias pseudoplásticas, mas com uma resistência inicial maior ao escoamento. Essas macromoléculas quando em repouso possuem fortes ligações entre si através da formação de redes, esses

sistemas reticulados se mantêm principalmente devido a ligações de van der Waals e a forças polares. Essa restrição ao deslocamento é tão intensa que a faz possuir inicialmente características de sólido. Quando as forças que atuam externamente forem maiores que as forças envolvidas na reticulação, as redes começam a alinhar-se na direção do escoamento, e a substância perde seu caráter sólido e passa a comportar-se como um líquido.

Algumas importantes correlações entre tensão de cisalhamento, taxa de cisalhamento e viscosidade permitem o entendimento das características fundamentais do comportamento do fluido. Essas correlações são mais bem visualizadas graficamente através das curvas de escoamento e das curvas de viscosidade, mostradas na figura 3.1.1-C.

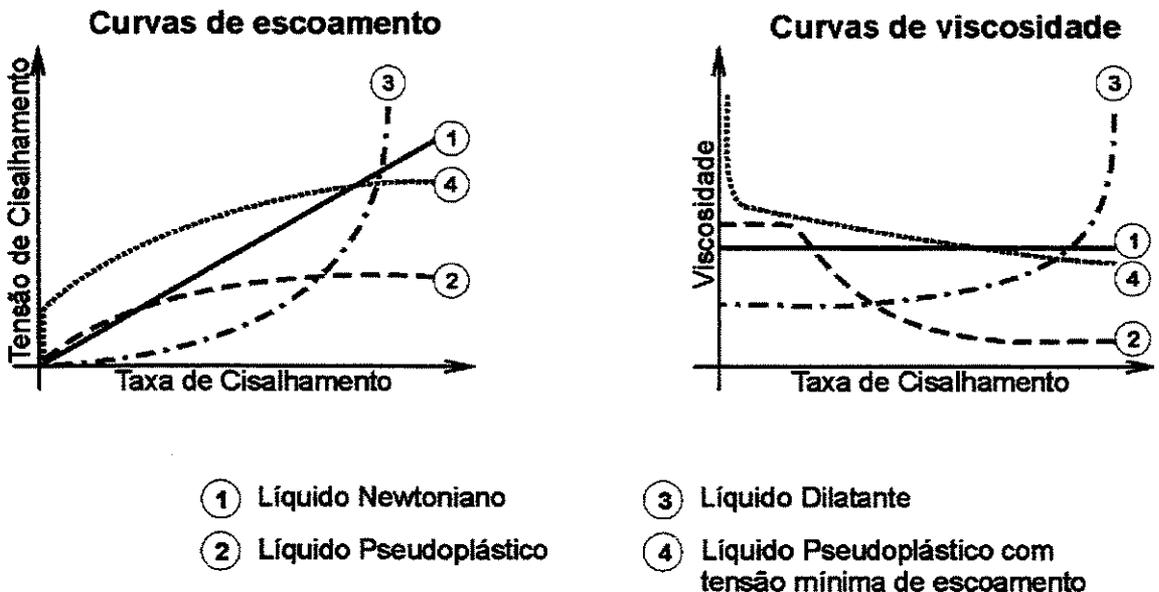


Figura 3.1.1-C: Classificação dos fluidos puramente viscosos.

A viscosidade pode ser afetada com intensidade variável principalmente pela temperatura, pressão, tempo de cisalhamento e taxa de cisalhamento.

Quando se estuda o comportamento da viscosidade em função da temperatura, têm-se duas possibilidades. A primeira para líquidos newtonianos, a

viscosidade diminui com o aumento da temperatura, através da equação de Arrhenius, representada na equação (3).

$$\eta = A \cdot e^{\left(\frac{B}{T}\right)} \quad (3)$$

Onde:  $T$  = temperatura absoluta;  $A$  e  $B$  = constantes do líquido.

A segunda para líquidos não-newtonianos, a viscosidade pode diminuir ou aumentar dependendo da classificação do líquido.

A pressão, responsável pela compressão dos fluídos, causa maior proximidade entre as moléculas, e entre moléculas e solventes presentes no sistema, aumentando, na maioria dos casos, a resistência ao escoamento.

A descrição do comportamento de fluídos puramente viscosos é baseada no entendimento da estrutura das moléculas presentes nesses fluídos. Com o estudo de novos materiais, de maior interesse e também de complexidade maior, além da teoria sobre a estrutura molecular é necessário à aplicação de modelos matemáticos para que possamos descrever com maior rigor o comportamento real dessas estruturas.

### 3.1.2 Elasticidade

A elasticidade é uma propriedade importante no estudo dos sólidos . Um material que possua propriedades elásticas sofre deformação quando submetido a uma força qualquer. Quando a força atuante no sistema for removida, a deformação será removida, não existindo deformação permanente para um corpo elástico "ideal".

As determinações matemáticas foram feitas considerando um corpo sólido, mostrado na figura 3.1.2-A.. Ao aplicar-se uma força ( $f$ ) paralelamente ao sistema, uma alongação ( $\Delta L$ ) e uma deformação ( $\gamma$ ) são obtidas como resultado da alteração do comprimento inicial que o corpo possuía.

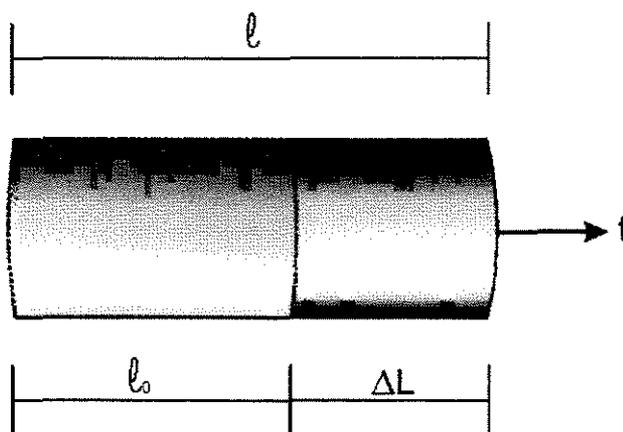


Figura 3.1.2-A: Elongação de um corpo elástico ideal.

A elongação depende da intensidade da força ( $f$ ) aplicada, essa proporcionalidade é definida por uma constante, chamada constante elástica, propriedade do material e também da geometria do sistema. Para transformar a constante de proporcionalidade em um parâmetro material, independente da geometria é necessário envolver no equacionamento as variáveis dimensionais, com a determinação da área seccional do corpo ( $A_0$ ) e do seu comprimento inicial ( $l_0$ ).

A força, representada na equação (4), fica então proporcional à área seccional e a deformação.

$$f = \frac{G \cdot A_0 \cdot \Delta L}{l_0} \quad (4)$$

Onde:  $G$  = constante elástica do material.

Através da relação representada na equação (4) obtém-se a equação de Hooke publicada em 1678 em seu trabalho denominado “A Verdadeira Teoria da Elasticidade”, que relaciona tensão de cisalhamento e deformação para sólidos “ideais”, equação (5).

$$\tau = G \cdot \gamma \quad (5)$$

A constante de proporcionalidade  $G$ , também chamada módulo elástico é agora uma propriedade do material.

Tanto o comportamento viscoso como o comportamento elástico possuem tratamento matemático análogo nas suas equações constitutivas, apesar de representarem comportamento reológico oposto, situação que pode ser observada resumidamente através da tabela 3.1.2-A.

Tabela 3.1.2-A: Tabela comparativa das equações constitutivas dos dois casos extremos.

$f = \frac{G \cdot A_0 \cdot \Delta L}{l_0}$	$f = \eta \cdot A \cdot \left( \frac{dv_x}{dy} \right)$
$\frac{f}{A_0} = \frac{G \cdot \Delta L}{l_0}$	$\frac{f}{A} = \eta \cdot \left( \frac{dv_x}{dy} \right)$
$\tau = G \cdot \gamma$	$\tau = \eta \cdot \dot{\gamma}$

### 3.1.3 Viscoelasticidade Linear

Na ciência estamos sempre tentando explicar os fenômenos naturais através da matemática e suas equações constitutivas. Os conceitos descritos até agora podem ser estendidos ao equacionamento de comportamentos no qual um material possui simultaneamente propriedades viscosas e elásticas, ou seja, a caracterização do comportamento viscoelástico de materiais “reais”.

Quando se trabalha com viscoelasticidade linear trabalha-se também com analogias a modelos mecânicos.

Utilizando essa abordagem, quando trabalhamos com materiais de comportamento puramente elástico a analogia feita é com o modelo da mola, envolvendo a equação (5) de Hooke.

No esquema, a mola é deslocada da posição A para a posição B através da aplicação de uma força ( $f$ ). Toda a energia investida é armazenada e devolvida pelo sistema.

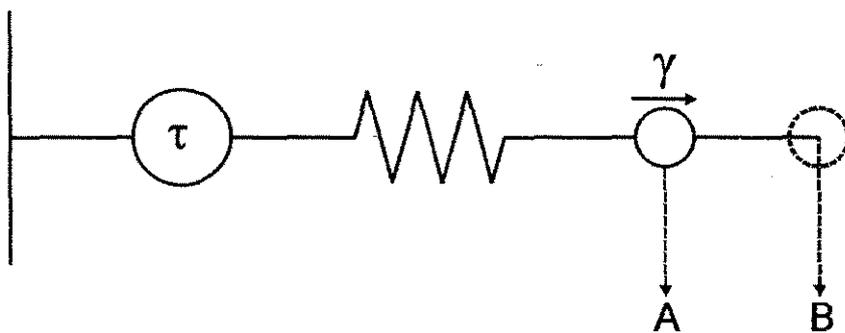


Figura 3.1.3-A: Esquema simplificado de uma mola.

Quando trabalhamos com materiais puramente viscosos a analogia feita é com o modelo do amortecedor, envolvendo a equação (2) de Newton.

No esquema o êmbolo é deslocado da posição A para a posição B devido à aplicação de uma força ( $f$ ). Toda energia investida é dissipada pelo sistema, na forma de calor.

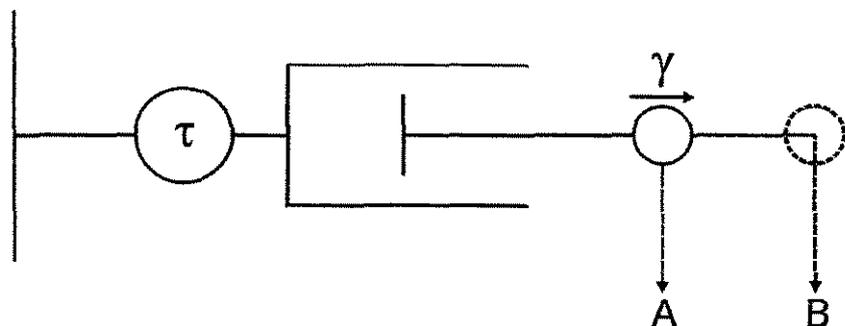


Figura 3.1.3-B: Esquema simplificado de um amortecedor.

Quando esses elementos “ideais”, caracterizados pela mola e pelo amortecedor estão sob condições dinâmicas, outros parâmetros devem ser definidos. Quando essa condição dinâmica envolve deformações com variações de sentido, algumas relações descritas nas equações (6), (7) e (8) tornam-se possíveis tanto para o modelo mola como para o modelo amortecedor.

$$\gamma = \gamma_0 \cdot \sin(\omega \cdot t) \quad (6)$$

Onde:  $\gamma_0$  = amplitude máxima de deformação;  $\omega$  = velocidade angular;  $t$  = tempo.

Substituindo (6) em (5) temos:

$$\tau = G \cdot \gamma_0 \cdot \sin(\omega \cdot t) \quad (7)$$

Substituindo a derivada da equação (6) em (2) temos:

$$\tau = \eta \cdot \omega \cdot \gamma_0 \cdot \cos(\omega \cdot t) \quad (8)$$

Quando o sistema está sob condições dinâmicas, nós podemos definir ângulo de defasagem ( $\delta$ ), como sendo o ângulo entre as respostas obtidas da deformação e da tensão. O ângulo de defasagem é zero quando no sistema mola é aplicada uma deformação, e as respostas obtidas indicam que a deformação e a tensão estão em fase, resultados encontrados em sistemas puramente elásticos. Para o sistema amortecedor as respostas obtidas da tensão em relação a deformação são defasadas em  $90^\circ$ , caracterizando sistemas puramente viscosos. No caso dos sistemas viscoelásticos, os ângulos de defasagem estão compreendidos entre os dois casos acima citados, ou seja, entre a ausência de

defasagem e a defasagem de 90°, e são observáveis em condições experimentais conforme figura 3.1.3-C.

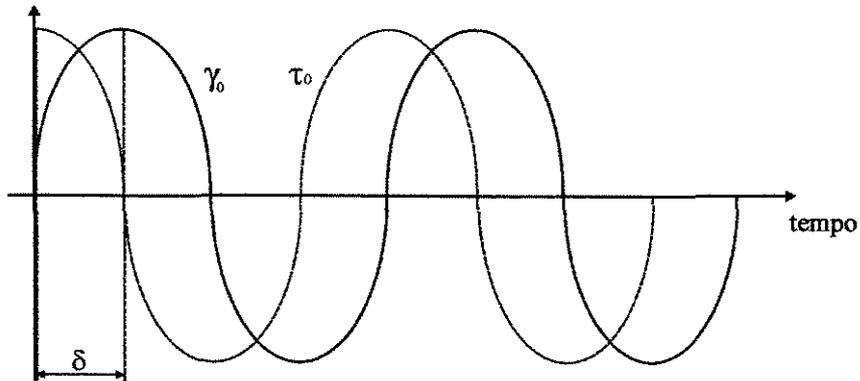


Figura 3.1.3-C: Esquema com os possíveis ângulos de defasagem.

Quando condições dinâmicas envolvem ângulos de defasagem, a relação (9) torna-se possível tanto para o modelo mola como para o modelo amortecedor.

$$\tau = \tau_0 \cdot \sin(\omega \cdot t + \delta) \quad (9)$$

Onde:  $\tau_0$  = amplitude máxima de tensão.

Com um tratamento matemático adequado, utilizando a linguagem trigonométrica, obtemos a contribuição elástica e viscosa de qualquer substância viscoelástica através da equação (10).

$$\tau = \tau_0 \cdot [\cos \delta \cdot \sin(\omega \cdot t) + \sin \delta \cdot \cos(\omega \cdot t)] \quad (10)$$

A relação entre a amplitude máxima de tensão e a amplitude máxima de deformação define o módulo complexo  $IG^*$ , que fornece informações sobre as propriedades viscoelásticas de qualquer substância através de suas duas componentes. A componente elástica definida em  $G'$ , chamada módulo de rigidez,

é a medida da energia armazenada e devolvida pelo material. A componente viscosa definida em  $G''$ , chamada módulo de dissipação, é a medida da energia dissipada pelo material, normalmente na forma de calor.

Tanto o módulo de rigidez como o módulo de dissipação podem ser calculados com a utilização das identidades trigonométricas (11) e (12).

$$G' = |G^*| \cdot \cos \delta \quad (11)$$

$$G'' = |G^*| \cdot \sin \delta \quad (12)$$

As equações trigonométricas (13) e (14) relacionam a viscosidade complexa  $\eta^*$ , outra propriedade viscoelástica, com suas componentes, definidas através da resposta elástica do material  $\eta''$  e da resposta viscosa do material  $\eta'$ .

$$\eta' = \eta^* \cdot \sin \delta \quad (13)$$

$$\eta'' = \eta^* \cdot \cos \delta \quad (14)$$

Onde:  $\eta'$  = viscosidade de dissipação;  $\eta''$  = viscosidade de rigidez.

O módulo complexo e a viscosidade complexa relacionam-se entre si através da velocidade angular ou frequência angular, equação (15).

$$|G^*| = \omega \cdot \eta^* \quad (15)$$

Duas equações importantes, (16) e (17), relacionam o comportamento viscoelástico com os módulos  $G'$  e  $G''$  e com as viscosidades  $\eta'$  e  $\eta''$ .

$$\tau = G' \cdot \gamma_0 \cdot \sin(\omega \cdot t) + G'' \cdot \gamma_0 \cdot \cos(\omega \cdot t) \quad (16)$$

$$\tau = \eta'' \cdot \gamma_0 \cdot \omega \cdot \sin(\omega \cdot t) + \eta' \cdot \gamma_0 \cdot \omega \cdot \cos(\omega \cdot t) \quad (17)$$

Uma outra relação importante, equação (18), é chamada tangente de dissipação ( $\tan\delta$ ), que também indica o quanto um material é mais caracteristicamente elástico ou viscoso, obedecendo as seguintes condições.

→ para valores de  $\tan\delta > 1$  indicando soluções poliméricas diluídas.

→ para valores de  $\tan\delta > 1$  e  $\tan\delta < 1$  indicando soluções poliméricas concentradas.

→ para valores de  $\tan\delta < 1$  indicando géis poliméricos.

$$\tan \delta = \frac{G''}{G'} \quad (18)$$

Quando se trabalha com viscoelasticidade linear trabalha-se também com a estrutura molecular da cadeia polimérica e suas respectivas conformações. São vários os fatores que podem influenciar as propriedades viscoelásticas e suas respectivas funções. Alguns deles são: o comprimento, o número e o volume ocupado pelas cadeias poliméricas, as interações existentes entre as cadeias do mesmo biopolímero, ou entre outras cadeias poliméricas, e finalmente, interações das cadeias poliméricas com o solvente presente no sistema.

A figura 3.1.3-D mostra de forma genérica um espectro viscoelástico amplo, com as diversas possibilidades existentes de inter relacionamento entre propriedades viscoelásticas e as três estruturas coloidais relacionadas, segundo literatura consagrada de Morris, 1990 e Steffe, 1996.

- Estruturas poliméricas na forma de gel, normalmente caracterizadas por vários tipos de ligações envolvendo os resíduos laterais presentes na cadeia polimérica, assim como associações entre as cadeias do biopolímero.
- Estruturas na forma de soluções poliméricas concentradas, normalmente envolvendo entrelaçamento entre as cadeias do biopolímero.
- Estruturas na forma de soluções poliméricas diluídas, normalmente caracterizadas pelo isolamento das cadeias que formam o biopolímero.

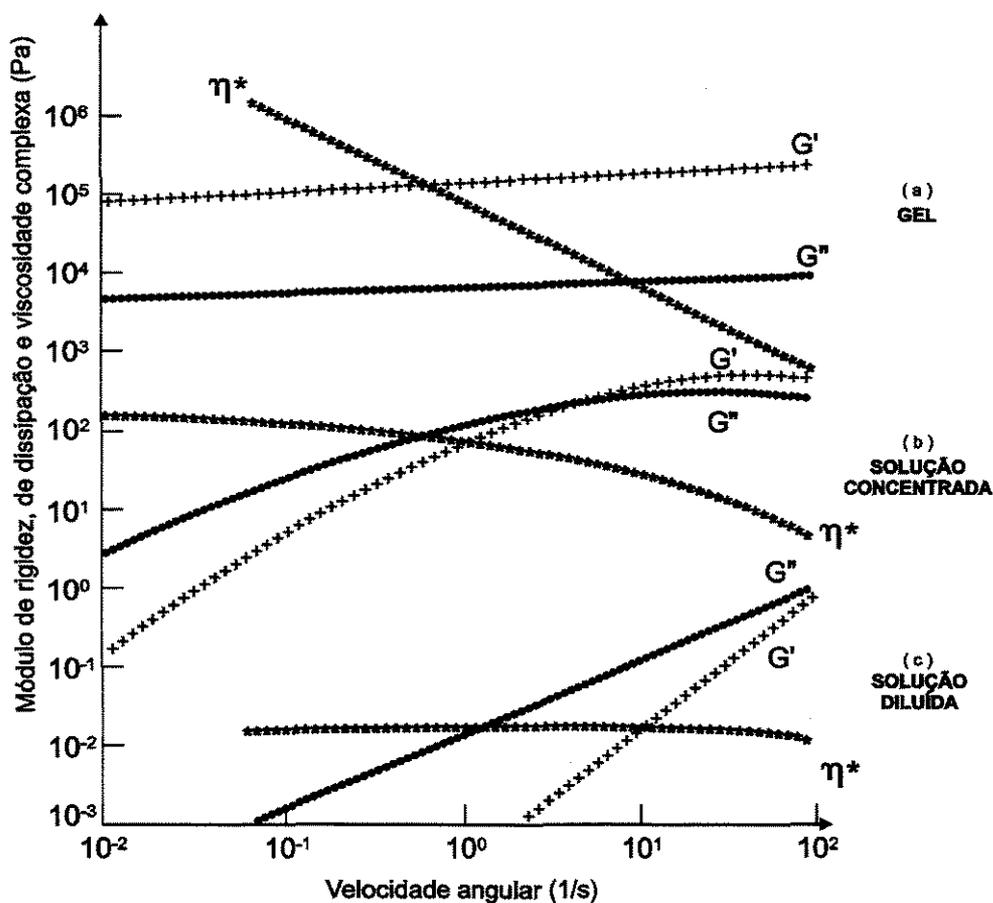


Figura 3.1.3-D: Espectro viscoelástico genérico envolvendo  $G''$  (●●●),  $G'$  (+++ e  $\eta^*$  (---) de estruturas coloidais típicas, nas formas de: a) gel; b) solução concentrada; c) solução diluída.

### 3.2 Modelagem matemática

Atualmente as observações empíricas são analisadas matematicamente com maior precisão através de modelos estatísticos.

#### 3.2.1 Modelagem por superfície de resposta

O primeiro modelo estudado foi o de Ostwald-deWaele, para fluidos puramente viscosos, onde estão presentes os parâmetros reológicos ( $a$ ) e ( $n$ ) conforme descrição detalhada no item 3.2.2. A modelagem por superfície de resposta teve no nosso caso o objetivo de caracterizar a influência da temperatura e da concentração nos resultados dos índices ( $a$ ), de consistência da amostra e ( $n$ ), de escoamento da amostra, obtidos com a utilização do método de escoamento permanente, aplicado na caracterização das amostras de quitosana não reticulada conforme descrição realizada no tópico materiais e métodos.

Para traçar um diagrama causa-efeito, foi utilizado um planejamento fatorial  $2^2$  com ponto central ( Barros Neto et al., 1996).

A modelagem foi feita utilizando os níveis e as variáveis da tabela 3.2.1-A e os resultados experimentais mostrados na tabela 3.2.1-B.

Tabela 3.2.1-A: Dados com os níveis e as variáveis do plano fatorial usado na modelagem por superfície de resposta.

Níveis	Variáveis	
	Concentração(g/100ml)	Temperatura(°C)
-1,414	2,5	10
0	3	30
1,414	3,5	50

Tabela 3.2.1-B: Plano fatorial usado na modelagem por superfície de resposta.

Conjunto	Variáveis independentes		Variáveis dependentes	
	Concentração	Temperatura	a	n
1	-1,414	0	45,7	0,5334
2	0	1,414	50,58	0,5597
3	1,414	0	120,2	0,4797
4	0	-1,414	145,4	0,4094
5	0	0	64,39	0,5251
6	0	0	68,89	0,5234
7	0	0	71,22	0,5173

A análise dos efeitos foi feita utilizando o programa Statistica, a validação do modelo proposto a partir da análise dos efeitos foi feita através da análise de variância ANOVA.

### 3.2.2 Modelos matemáticos para fluidos puramente viscosos

É bastante usual a descrição do comportamento dos fluidos não-newtonianos através de modelos. Esse caminho obtém resultados mais satisfatórios quando comparados à aplicação de teorias que tentam descrever o comportamento dos fluidos através de sua estrutura molecular. Essa dificuldade está relacionada a extrema complexidade que a maioria dos materiais mais recentes possuem.

Os modelos mais amplamente utilizados na observação e entendimento do comportamento dos fluidos não-newtonianos mostrados na figura 3.2.2-A são: Ostwald-deWaele, Reiner-Philippoff, Power Law Truncado, Ellis, Meter e Cross.

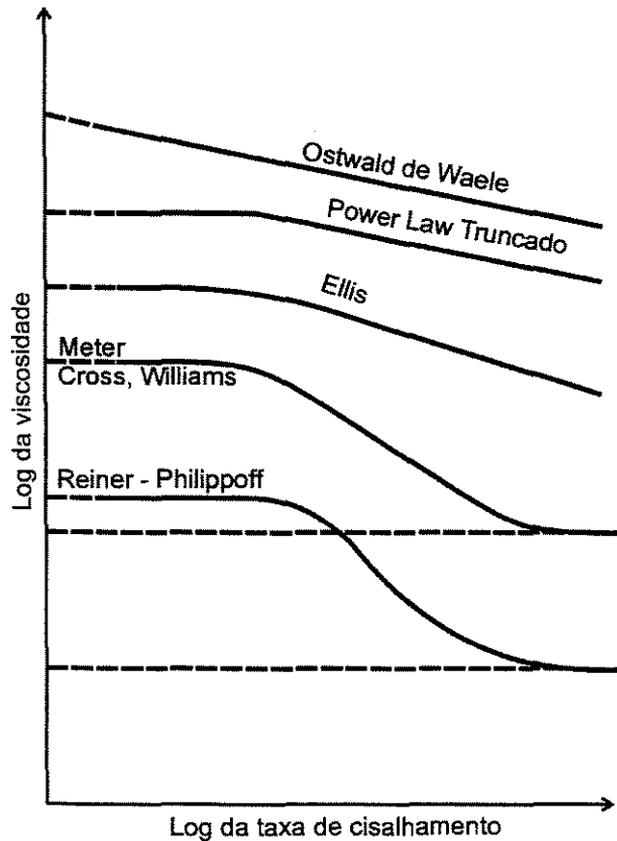


Figura 3.2.2-A: Representação de alguns modelos para fluidos não-newtonianos.

O modelo de Ostwald-deWaele, é amplamente utilizado por possuir algumas características:

- Consegue representar matematicamente muitas soluções poliméricas que são classificadas como não-newtonianas.
- É relativamente fácil para incorporar soluções analíticas a problemas de escoamento.
- Possui poucas limitações, só em condições de altas taxas de cisalhamento.

O modelo de Ostwald-deWaele relaciona a tensão de cisalhamento com a taxa de cisalhamento a partir de dois parâmetros representativos da solução em estudo, de acordo com a equação (19).

$$\tau = a \cdot (\dot{\gamma})^n \quad (19)$$

O parâmetro (n), conhecido como índice de escoamento é um indicativo do quanto à solução estudada desvia-se do comportamento “ideal”, representado por solução genérica que siga as relações newtonianas. O valor de (n) pode assumir três faixas:

→ para valores de  $n > 1$  característicos de substâncias dilatantes.

→ para valores de  $n = 1$  característicos de substâncias newtonianas (sem desvio).

→ para valores de  $n < 1$  característicos de substâncias pseudoplásticas.

O parâmetro (a), conhecido como índice de consistência é um indicativo da estrutura interna presente na solução, permitindo avaliar como as partículas estão ligadas, e como estão dispostas no meio.

### 3.2.3 Modelagem matemática para fluidos viscoelásticos

Quando se trabalha com viscoelasticidade linear trabalha-se também com o princípio da sobreposição de modelos matemáticos.

Esses modelos mecânicos propostos são formados por associações entre molas e amortecedores. As molas são representativas do comportamento puramente elástico e os amortecedores representativos do comportamento puramente viscoso. Os elementos mecânicos utilizados geralmente são representações aproximadas do comportamento real dos materiais em regiões de viscoelasticidade linear, permitindo uma visão do comportamento do material através das variáveis reológicas. Os dois modelos clássicos mais conhecidos são de Kelvin-Voight e de Maxwell.

O modelo de Kelvin-Voight é resultado da associação em paralelo dos elementos mola e amortecedor. A mola possui o módulo elástico constante e o amortecedor possui a viscosidade constante. No modelo a deformação aplicada ao sistema resulta na mesma deformação presente nos dois elementos. E a tensão aplicada ao sistema é igual a somatória das tensões nos dois elementos.

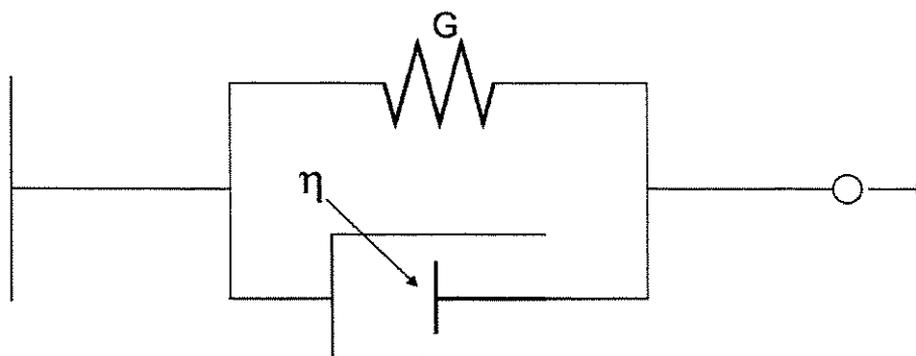


Figura 3.2.3-A: Esquema representando o modelo de Kelvin-Voight.

As equações reológicas (20) e (21) representam matematicamente o modelo:

$$\gamma = \gamma_m = \gamma_a \quad (20)$$

Onde:  $\gamma_m$  = deformação na mola;  $\gamma_a$  = deformação no amortecedor.

$$\tau = \tau_m + \tau_a \quad (21)$$

Onde:  $\tau_m$  = tensão na mola;  $\tau_a$  = tensão no amortecedor.

Substituindo (2) e (5) em (21) temos a equação (22) do modelo de Kelvin-Voight:

$$\tau = G \cdot \gamma_m + \eta \cdot \left( \frac{d\gamma_a}{dt} \right) \quad (22)$$

Substituindo-se (7) e (8) em (21) temos uma equação reológica (23) onde a tensão de cisalhamento e suas componentes variam com o sentido do escoamento.

$$\tau = G \cdot \gamma_0 \cdot \sin(\omega \cdot t) + \eta \cdot \omega \cdot \gamma_0 \cdot \cos(\omega \cdot t) \quad (23)$$

No modelo de Kelvin-Voight respostas puramente elásticas são obtidas com  $G \gg \eta$  e respostas puramente viscosas com  $\eta \gg G$ . Os módulos de rigidez e dissipação assumem de maneira aproximada as identidades (24) e (25):

$$G' = G \quad (24)$$

$$G'' = \eta \cdot \omega \quad (25)$$

Os materiais que se ajustam ao modelo de Kelvin-Voight, sofrem deformação de forma não permanente, as substâncias que são caracterizadas por esse comportamento são chamadas de sólidos viscoelásticos. Os sólidos viscoelásticos possuem memória reológica, definida como o tempo necessário para que a substância deformada volte a sua posição de equilíbrio, também conhecido como tempo de relaxação do material. O tempo de relaxação é definido pela relação (26) entre viscosidade e módulo elástico.

$$\lambda = \frac{\eta}{G} \quad (26)$$

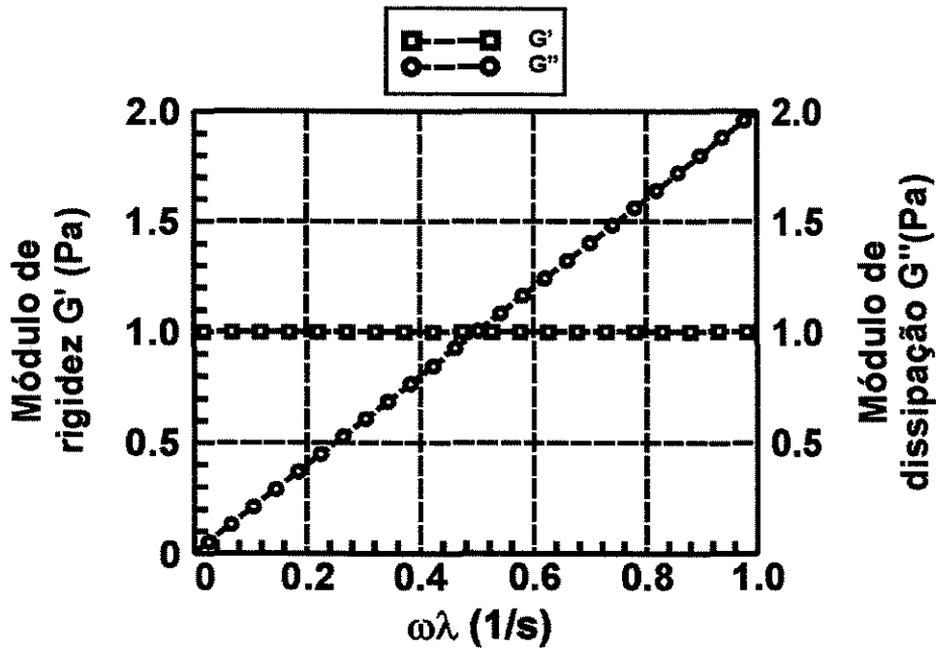


Figura 3.2.3-B: Comportamento do modelo de Kelvin-Voigt.

O modelo de Maxwell é resultado da associação em série dos elementos mola e amortecedor. A mola possui o módulo elástico constante e o amortecedor possui a viscosidade constante. No modelo a tensão aplicada ao sistema resulta na mesma tensão presente nos dois elementos. E a deformação aplicada ao sistema é igual a somatória das deformações nos dois elementos.

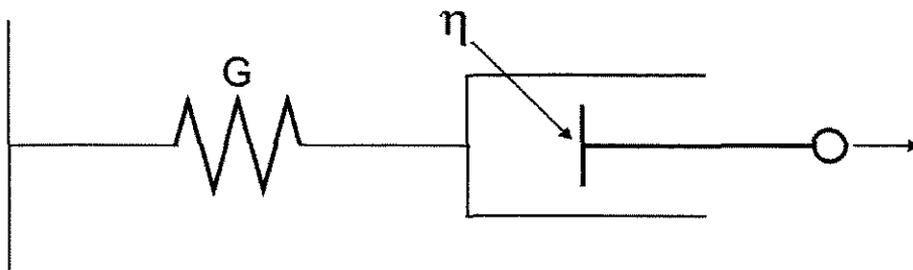


Figura 3.2.3-C: Esquema representando o modelo de Maxwell.

As equações reológicas (27) e (28) representam matematicamente o modelo:

$$\tau = \tau_m = \tau_a \quad (27)$$

$$\gamma = \gamma_m + \gamma_a \quad (28)$$

Derivando a equação (28) em relação ao tempo, obtemos a equação (29):

$$\dot{\gamma} = \dot{\gamma}_m + \dot{\gamma}_a \quad (29)$$

Substituindo (2) e (5) em (29) temos a equação (30) do modelo de Maxwell:

$$\dot{\gamma} = \left( \frac{\dot{\tau}}{G} \right) + \left( \frac{\tau}{\eta} \right) \quad (30)$$

Substituindo-se a derivada da equação (6) em (30) temos a equação reológica (31) onde a tensão de cisalhamento e suas componentes variam com o sentido do escoamento.

$$\left( \frac{\dot{\tau}}{G} \right) + \left( \frac{\tau}{\eta} \right) = w \cdot \gamma_0 \cdot \cos(w \cdot t) \quad (31)$$

A solução da equação diferencial é mostrada na equação (32):

$$\tau = \left\{ \frac{G \cdot (\lambda \cdot \omega)^2 \cdot \gamma_0}{[1 + (\lambda \cdot \omega)^2]} \right\} \cdot \sin(\omega \cdot t) + \left\{ \frac{G \cdot \lambda \cdot \omega \cdot \gamma_0}{[1 + (\lambda \cdot \omega)^2]} \right\} \cdot \cos(\omega \cdot t) \quad (32)$$

No modelo de Maxwell respostas puramente viscosas são obtidas com  $G \gg \eta$  e respostas puramente elásticas com  $\eta \gg G$ . Os módulos de rigidez e dissipação assumem de maneira aproximada as identidades (33) e (34):

$$G' = \frac{G \cdot (\lambda \cdot \omega)^2}{[1 + (\lambda \cdot \omega)^2]} \quad (33)$$

$$G'' = \frac{G \cdot \lambda \cdot \omega}{[1 + (\lambda \cdot \omega)^2]} \quad (34)$$

Os materiais que se ajustam ao modelo de Maxwell, sofrem deformação de forma permanente, as substâncias que são caracterizadas por esse comportamento são chamadas de líquidos viscoelásticos. Os líquidos viscoelásticos não possuem memória reológica.

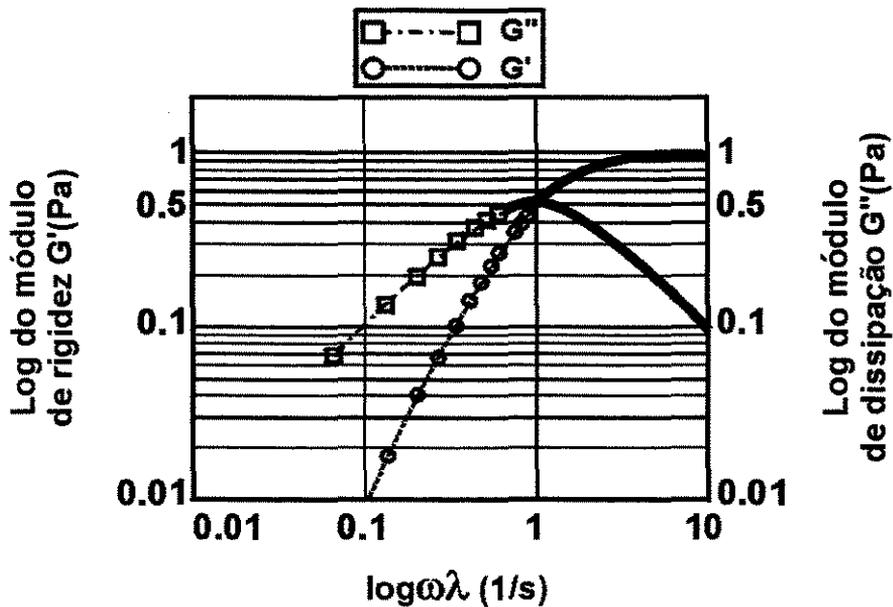


Figura 3.2.3-D: Comportamento do modelo de Maxwell.

### 3.3 Quitosana

A quitosana é resultado da desacetilação da quitina em diferentes graus, sua natureza química é composta da estrutura 2-amino 2-desoxi- $\beta$ -D-glicose (poli(D-glicosamina)).

A quitina é um polissacarídeo encontrado com facilidade na natureza, sua constituição química é formada pela estrutura 2-acetamida 2-desoxi- $\beta$ -D-glicose (N-acetil-D-glicosamina), sendo similar à celulose. Encontrada nas formas  $\alpha$  onde a estrutura é formada por cadeias antiparalelas,  $\beta$  por cadeias paralelas e  $\gamma$  por cadeias paralelas e antiparalelas, todas encontradas na natureza.

A quitina, matéria-prima da quitosana, atualmente é obtida principalmente do exoesqueleto de crustáceos, como o caranguejo e o camarão, que até a pouco tempo atrás eram tratados como resíduo descartável da indústria pesqueira. No exoesqueleto de crustáceos além da quitina existem quantidades de carbonato de cálcio, carbonato de magnésio, pigmentos e proteínas. O processo de obtenção da quitosana está esquematizado na figura 3.3-A.

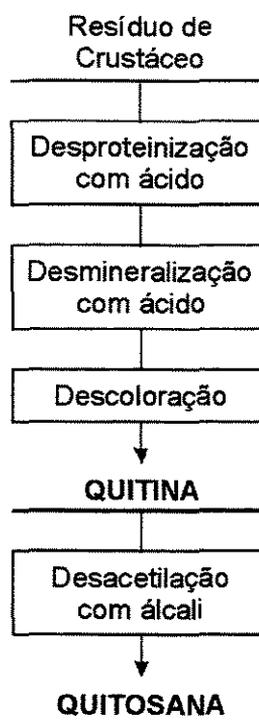


Figura 3.3-A: Esquema simplificado do processo de obtenção da quitina e quitosana, segundo Braek, 1989.

A quitina, a quitosana e a celulose estão representadas na figura 3.3-B.

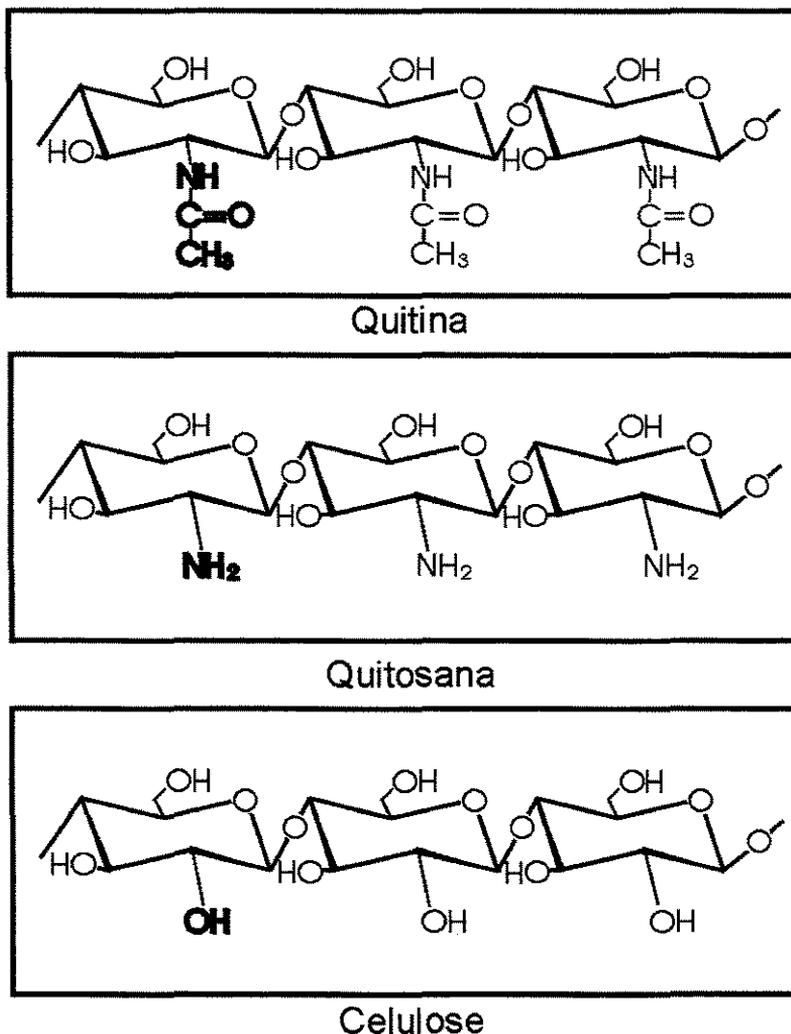


Figura 3.3-B: Estrutura química da quitina, da quitosana e da celulose.

A quitosana possui os grupos funcionais amino, hidroxila primária e secundária nas posições C-1, C-3 e C-6. Modificações químicas envolvendo esses grupos funcionais têm sido feitas com a expectativa da obtenção de novos e importantes materiais em diferentes áreas.

A estrutura físico-química da quitina tem a sua investigação limitada, pois é insolúvel em solução aquosa e em solventes orgânicos, devido a sua alta cristalinidade. Entretanto a solubilidade, a reatividade e o processamento da quitina aumentam consideravelmente com modificações químicas (Lapasin e Prici, 1995), como demonstrado na figura 3.3-C.

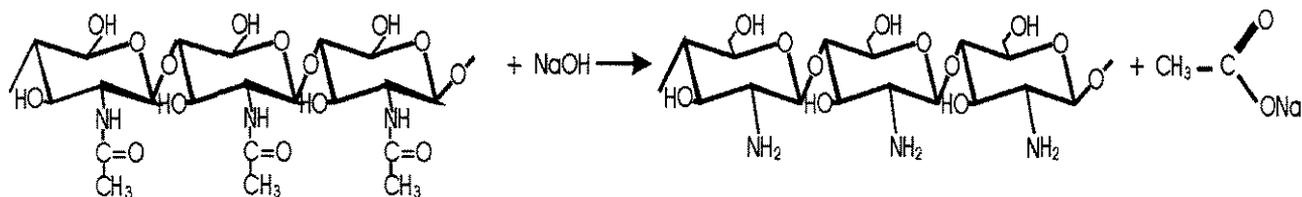


Figura 3.3-C: Reação de desacetilação da quitina formando a quitosana.

Já a quitosana, diferentemente da quitina, apresenta solubilidade em soluções ácidas, permitindo o estudo de seus grupos reativos, como o grupo amino, responsável por sua natureza policatiónica, devido a sua protonação quando em contato com soluções ácidas. A massa molecular das cadeias poliméricas da quitosana, com grau de desacetilação em torno de 85%, foi determinada utilizando o método de viscosimetria por Beppu, 1999, obtendo valores de 65KDa.

Através de técnicas desenvolvidas nos últimos anos, é possível conhecer a estrutura e a funcionalidade da quitosana com a possibilidade de alterá-la quimicamente, com o intuito de modificar suas características iniciais para um determinado propósito. Esses estudos que estão sendo realizados, principalmente na área da biotecnologia, têm a seu favor o fato da quitosana ser uma fonte renovável, principalmente em países com extenso litoral como é o caso do Brasil, e também por ser um material biodegradável. Algumas de suas aplicações são destacadas a seguir.

- ❖ Em aplicações médicas como agente hemostático, agente de liberação controlada de drogas (por exemplo, anticâncer), agente hipocolestêmico, etc;
- ❖ Em diversos produtos na área de cosméticos;
- ❖ Na agricultura no revestimento de sementes;
- ❖ Na área de alimentos através de aditivos, produtos dietéticos e antifúngicas;
- ❖ Na clarificação da água e no tratamento de resíduos orgânicos.

Algumas de suas propriedades físico-químicas e biológicas, descritas abaixo, permitem esse amplo espectro de aplicações.

- ◆ Natural, não tóxica, biocompatível;
- ◆ Moldável na forma de gel, membrana, fibras, sprays, etc;
- ◆ Capacidade de adsorção;
- ◆ Propriedades bioadesivas.

A quitosana em solução ou na forma de gel possui arranjo conformacional variado, na forma esférica, fibrilar e espiralada, conforme representação na figura 3.3-D. O arranjo estrutural é influenciado pela temperatura, pH, distribuição média das massas moleculares, e grau de desacetilação. A distribuição dos grupos acetilados e desacetilados, ou seja, dos grupos N-acetil e amino presentes na cadeia polimérica ocorre de forma randômica.

Os géis de quitosana, obtidos através de procedimentos simples de solubilização e reticulação, normalmente possuem características hidrofóbicas. Essas interações hidrofóbicas diferem de outros tipos de interações como as eletrostáticas, pontes de hidrogênio e de van der Waals por não serem resultados de interações coesivas entre as moléculas, mas sim pela estabilização dos resíduos laterais presentes na cadeia polimérica que devem ser resguardados do contato com moléculas de água. Desbrières e colaboradores, 1996, estudaram as interações hidrofóbicas envolvidas na estabilização das estruturas reticuladas. Essas interações são influenciadas pelo grau de desacetilação da quitosana, através da distribuição dos grupos N-acetil e amino, aumento da concentração do reticulado, aumento da temperatura da amostra, pH do meio, com a ionização do grupo amino quando em solução ácida, grau de reticulação, com a reação do grupo amino de características hidrofílicas com o grupo aldeído formando base de Schiff com características hidrofóbicas, entre outros fatores.

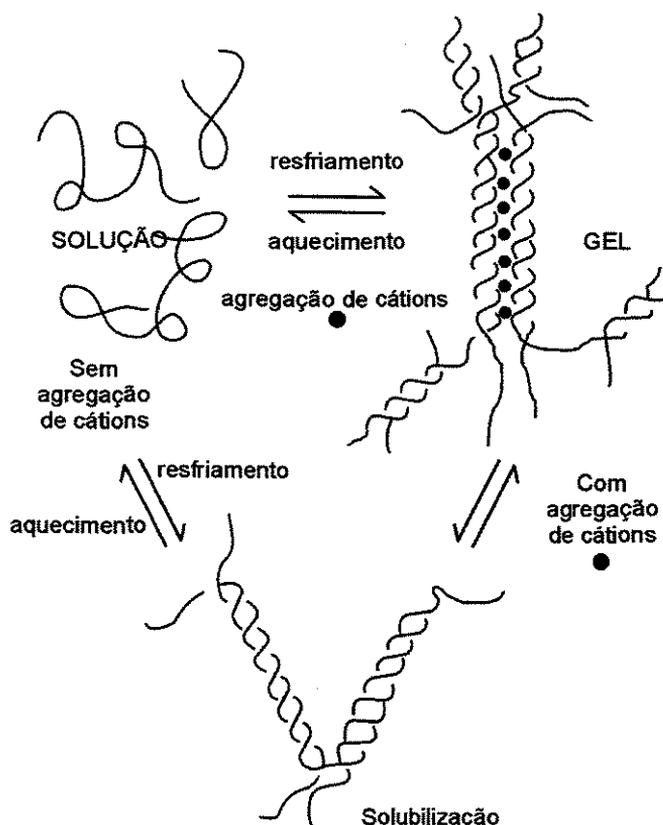


Figura 3.3-D: Esquema figurado de um biopolímero em solução e na forma de gel.

### 3.3.1 Reticulação com Glutaraldeído

A quitosana pode ser reticulada utilizando o glutaraldeído (Muzzarelli, et al., 1977). O glutaraldeído ou 1,5 pentanodiol ( $\text{HOC}-(\text{CH}_2)_3-\text{COH}$ ) é um reticulante que pode ser utilizado para modificar quimicamente a quitosana, com o objetivo de obter géis de quitosana resistentes termicamente e mecanicamente, para isso é realizado o bloqueio dos grupos amino presentes na cadeia polimérica por grupos aldeído presentes no agente reticulante.

O glutaraldeído é um agente bifuncional largamente utilizado para a reticulação e imobilização de proteínas. Monsan et al., 1975, estudaram o mecanismo de interação do glutaraldeído com as proteínas e verificaram a ocorrência da reação do grupo amino com o grupo aldeído, formando um grupo imino muito rapidamente. No caso da quitosana, durante a reação com o

glutaraldeído ocorre interações intra e inter moleculares através de ligações covalentes entre esses grupos.

Entretanto, os mecanismos de reação e conseqüente formação desses produtos na forma de redes tridimensionais são pouco conhecidos, sendo sugeridas algumas hipóteses de acordo com a figura 3.3.1-A . A primeira através da polimerização do glutaraldeído em um sítio aminado da cadeia e propagação da reação com reticulação de grupos amino; a segunda com reticulação formada entre uma molécula de aldeído com seus dois grupos funcionais e duas moléculas de amino resultando em bases de Schiff; e a terceira através da formação de base de Schiff apenas com um grupo funcional do aldeído sendo que o outro grupo permanece livre.

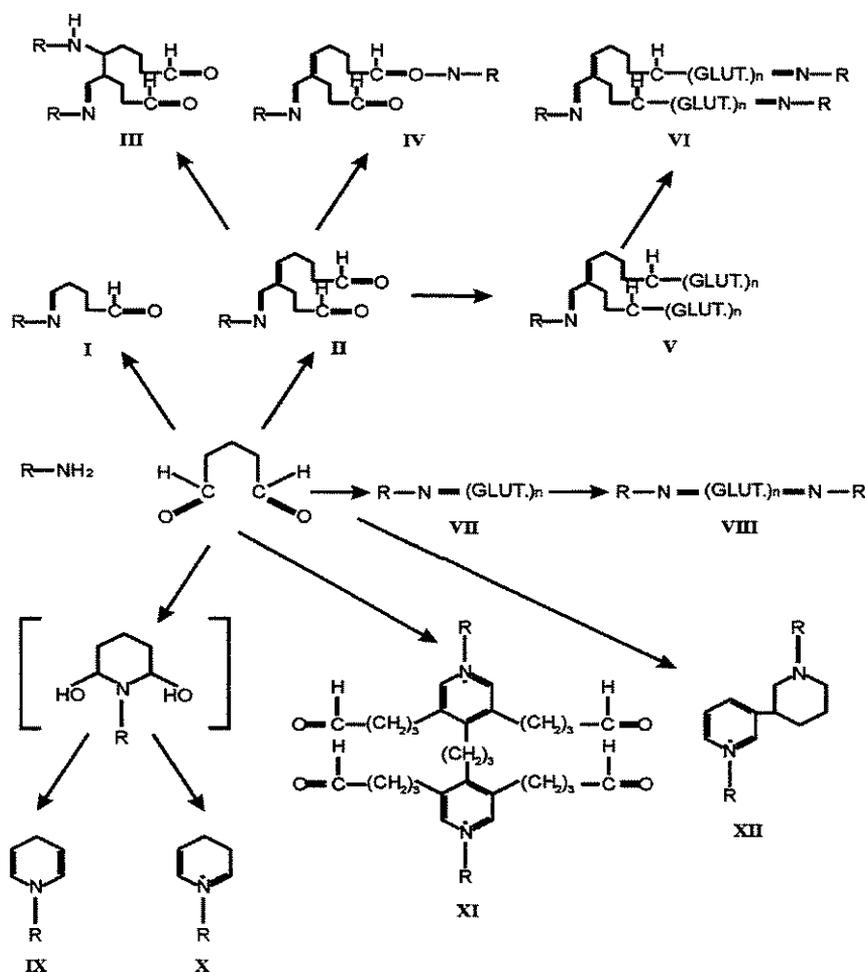


Figura 3.3.1-A: Esquema das reações aldeído-amino com estruturas formadas representando as reticulações entre cadeias poliméricas (Simionescu et al., 1991).

Nas estruturas obtidas conforme a figura 3.3.1-A, investigações sobre a concentração do reticulante e do polissacarídeo a ser reticulado, o tempo de contato durante a reação e a temperatura do meio, têm fundamental influência na estrutura formada. As reações são irreversíveis e rápidas. Utilizando a microscopia eletrônica de varredura, a quitosana reticulada com glutaraldeído mostrou maior irregularidade superficial (Monteiro e Airoidi, 1999).

O mecanismo responsável pela formação do reticulado tridimensional, característico em alguns géis poliméricos, é resultado de forças atrativas e repulsivas ao longo da cadeia. Existem numerosos exemplos de hidrogéis de quitosana formados por diferentes técnicas de reticulação. Reticulações covalentes utilizando o glutaraldeído têm sido empregadas, mas poucas pesquisas têm sido realizadas no estudo do efeito das modificações químicas sobre as propriedades viscoelásticas finais do gel.

## **4. MATERIAS E MÉTODOS**

A descrição deste capítulo está dividida em: I-) Preparação das amostras de quitosana não reticulada e das amostras de quitosana reticulada. II-) Caracterização das amostras de quitosana não reticulada e reticulada. III-) Ensaios realizados.

### **4.1 Preparação das amostras de quitosana não reticulada**

Amostras com 2,5%, 3,0% e 3,5% em massa de quitosana, material adquirido da Sigma (E.U.A) com no mínimo 85% de grau de desacetilação, foram preparadas através da dissolução em solução de ácido acético (contendo 3 ml de ácido acético e 97 ml de água milli-Q).

Os flocos hidratados em meio ácido foram dispersos com agitações periódicas e mantidos em repouso por 7 dias para completa solubilização. Após isso, a solução foi mantida à 5°C para posterior utilização por no máximo 1 mês (Arruda, 1999).

### **4.2 Preparação das amostras de quitosana reticulada**

As amostras de quitosana, preparadas como descrito no item anterior, foram reticuladas com glutaraldeído 25% em solução aquosa fornecido pela Nuclear (BRA).

Nas amostras de quitosana a 2,5%, 3,0% e 3,5% foi adicionado 0,25% de glutaraldeído em volume da solução de quitosana. Previamente à adição, o glutaraldeído foi diluído em solução acética para que a difusão do reticulante durante a reticulação ocorresse de forma homogênea. Para completa reação, a agitação foi mantida por 10 minutos (Arruda, 1999).

Após isso, a amostra foi mantida à 5°C até sua completa desaeração ocorrida em aproximadamente 1 hora. Após a desaeração a amostra é testada imediatamente. Os parâmetros agitação, tempo, velocidade, temperatura envolvidos na preparação das amostras de quitosana reticulada devem ser metodicamente controlados para que ocorra reprodutibilidade entre as amostras.

### 4.3 Caracterização das amostras de quitosana não reticulada e reticulada

O reômetro Haake CV20 com banho termostático é bastante utilizado em estudos reológicos, fornecendo informações importantes sobre as propriedades viscosas e viscoelásticas dos materiais. O equipamento, representado na figura 4.3-A, permite o levantamento das propriedades dinâmicas de materiais viscoelásticos.

Para isso, o equipamento foi programado para trabalhar em dois métodos diferentes. O método dinâmico de cisalhamento permanente, e o método dinâmico de cisalhamento oscilatório.

O banho termostático acoplado ao reômetro permite um controle da temperatura durante os ensaios.

Na análise das nossas amostras o equipamento foi montado com duas placas paralelas de 30mm e com distância de 1mm entre as mesmas.

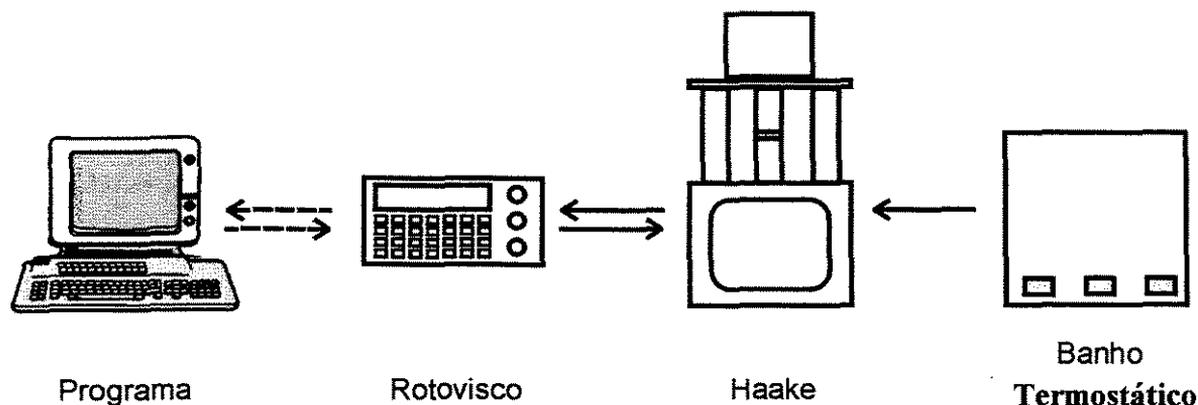


Figura 4.3-A: Esquema com o reômetro Haake CV20.

#### 4.3.1 Método dinâmico de cisalhamento permanente

No método de cisalhamento permanente, é aplicada ao sistema uma força com sentido constante, com valores de deformação que variam linearmente com o tempo.

Essa situação de cisalhamento permanente, a substância pode sofrer durante qualquer escoamento em uma situação real. A substância reage a essa

variação de deformação previamente determinada, através de valores de tensão de cisalhamento correspondentes. Esse par de resultados é analisado por um programa estatístico, possibilitando a construção da curva de escoamento e da curva de viscosidade da substância analisada. Obtidas essas informações é possível teoricamente calcular para soluções diluídas a massa molecular média ( $M_v$ ) a partir da relação de Mark- Houwink, de acordo com a equação (35), segundo (Chen e Tsaih, 1998), através do método viscosimétrico para soluções diluídas.

$$[\eta] = k \cdot (M_v)^a \quad (35)$$

Onde: ( $k$ ) = constante dependente da geometria de ligação entre os resíduos internos da cadeia polimérica, ( $a$ ) = constante dependente do solvente utilizado e  $[\eta]$  = viscosidade intrínseca.

O tratamento estatístico também fornece os principais modelos representativos de fluídos não-newtonianos e suas respectivas reprodutibilidades com relação à substância estudada.

Esse método é limitado a fornecer informações sobre o comportamento viscoso do material, não permitindo a caracterização viscoelástica do mesmo.

No nosso caso o método foi empregado para avaliar o comportamento viscoso das amostras de quitosana não reticulada e reticulada nas concentrações já mencionadas e nas temperaturas de 10°C, 30°C e 50°C.

#### **4.3.2 Método dinâmico de cisalhamento oscilatório**

No método de cisalhamento oscilatório, é aplicada ao sistema uma força com sentido variável, com valores de deformação que variam de forma senoidal com o tempo. A utilização desse método aumentou consideravelmente com o desenvolvimento de reômetros comerciais, o método é dividido em duas etapas, a

primeira chamada de varredura de deformação e a segunda de varredura de frequência.

Com o objetivo de empregar corretamente o método, foi necessário inicialmente, a determinação das faixas onde as amostras de quitosana seguem um comportamento viscoelástico linear, possibilitando dessa maneira um tratamento matemático simplificado com a utilização de equações diferenciais lineares com coeficientes constantes. Com esse intuito foi realizada a varredura de deformação, onde os valores das frequências são fixados e a deformação permanece variando dentro da faixa pré estabelecida.

Na segunda etapa durante a varredura de frequência, a substância é submetida a amplas faixas de frequência, com o valor da amplitude máxima de deformação fixado. A substância reage a essa variação na taxa de cisalhamento, através da tensão de cisalhamento correspondente. A defasagem entre as respostas é maior ou menor dependendo dos valores das componentes elástica e viscosa que caracterizam viscoelasticamente a substância analisada. Essas medidas são analisadas por um programa estatístico baseado na série de Fourier, possibilitando o cálculo de vários parâmetros reológicos como  $(w, \gamma_0, \tau_0 \dots)$  e o cálculo das variáveis reológicas como: viscosidade complexa, módulo complexo e suas respectivas componentes.

Esse método foi empregado para avaliar o comportamento viscoelástico das amostras de quitosana não reticulada e reticulada, nas concentrações já mencionadas e nas temperaturas de 10°C, 30°C e 50°C respectivamente.

#### **4.3.3 Ensaio com as amostras de quitosana não reticulada**

Os ensaios foram realizados variando-se a concentração de quitosana e a temperatura da amostra de quitosana no reômetro, conforme descrição abaixo:

- a-) Para concentração de 2,5g/100ml e temperaturas de 10°C, 30°C e 50°C.
- b-) Para concentração de 3,0g/100ml e temperaturas de 10°C, 30°C e 50°C.
- c-) Para concentração de 3,5g/100ml e temperaturas de 10°C, 30°C e 50°C.

O pH medido para as amostras de quitosana não reticulada ficou em 6,5.

Os ensaios foram realizados para os dois métodos de caracterização descritos anteriormente. No método dinâmico de cisalhamento permanente, os ensaios foram realizados em triplicata. Já no método dinâmico de cisalhamento oscilatório os ensaios foram realizados uma única vez, inicialmente na varredura de deformação com frequência constante e outra para varredura de frequência com a amplitude máxima de deformação constante.

#### **4.3.4 Ensaios com as amostras de quitosana reticulada**

Os ensaios foram realizados de acordo com o descrição acima, mas agora com a quitosana reticulada. A concentração de reticulante permaneceu constante em 0,25% do volume da solução de quitosana e o pH em 7,5.

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 Amostras de quitosana não reticulada: caracterização pelo método de cisalhamento permanente

A figura 5.1-A mostra os aspectos das curvas de viscosidade.

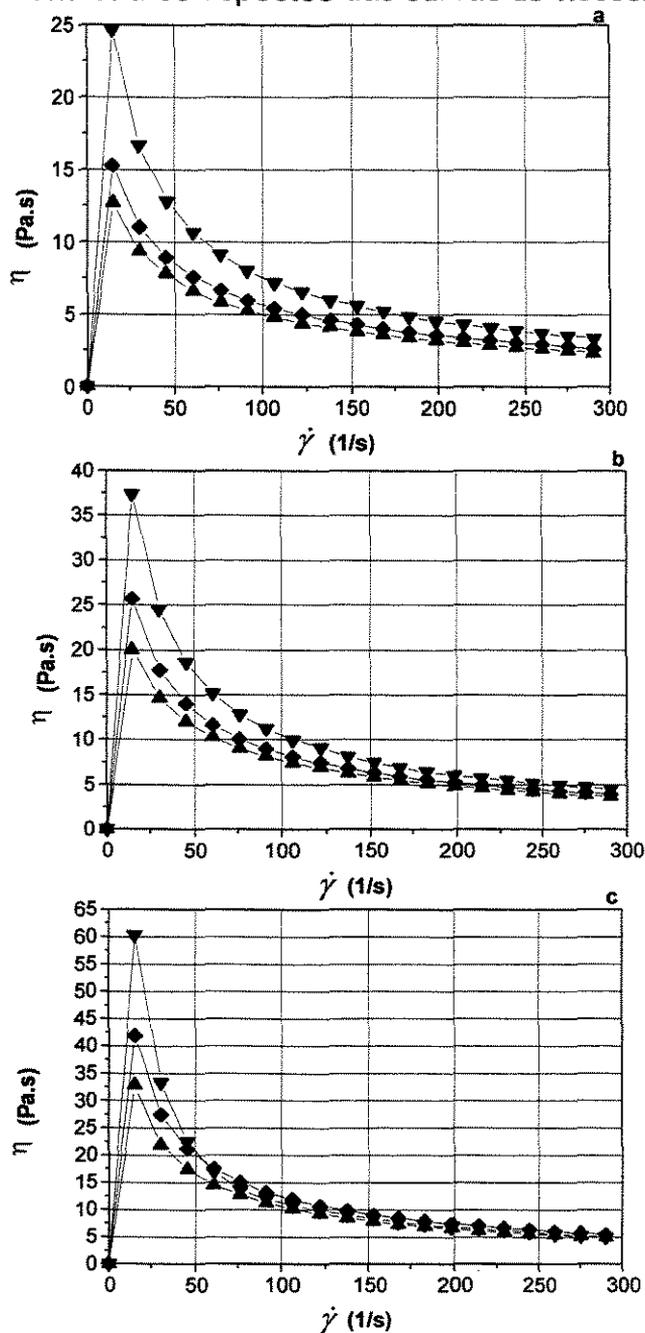


Figura 5.1-A: Curvas de viscosidade com as medidas da viscosidade de cisalhamento em função da taxa de cisalhamento, nas concentrações de 2,5g/100ml(a), 3,0g/100ml (b) e 3,5g/100ml(c) e temperaturas de 10°C(—▼—) , 30°C(—◆—) e 50°C(—▲—).

As curvas de viscosidade representativas do comportamento viscoso das amostras de quitosana não reticulada nas concentrações e temperaturas estudadas seguiram comportamento análogo entre si, caracterizado pela diminuição da viscosidade de cisalhamento a partir do aumento progressivo da taxa de cisalhamento.

Também se verificou na faixa onde a taxa de cisalhamento possui valores menores que  $50\text{s}^{-1}$ , uma evidente influência da temperatura sobre o comportamento da curva, comportamento esse caracterizado pela diminuição dos valores iniciais da viscosidade de cisalhamento com o aumento da temperatura. Isso ocorre devido ao desembaraçamento e posterior alinhamento das moléculas que compõem a amostra na direção do escoamento. Com valores da taxa de cisalhamento acima de  $150\text{s}^{-1}$ , a taxa de cisalhamento passa a ter influência preponderante no comportamento das curvas, ocorrendo praticamente sobreposição entre as mesmas, independente da temperatura.

As curvas de mesma temperatura, mas com concentrações diferentes partem de valores de viscosidade maiores a partir de concentrações maiores, devido a maior área de contato entre as moléculas presentes na amostra dificultando o seu desembaraçamento e posterior alinhamento na direção do escoamento. Essa dificuldade é compensada em taxas de cisalhamento maiores, com valores próximos de  $300\text{ s}^{-1}$ .

É bem conhecido que, em dispersões concentradas de polissacarídeos, o aumento da viscosidade com o aumento da concentração é menos pronunciado em valores elevados de taxa de cisalhamento (Lapasin e Pricl, 1995).

O aspecto das curvas de escoamento é mostrado na figura 5.1-B.

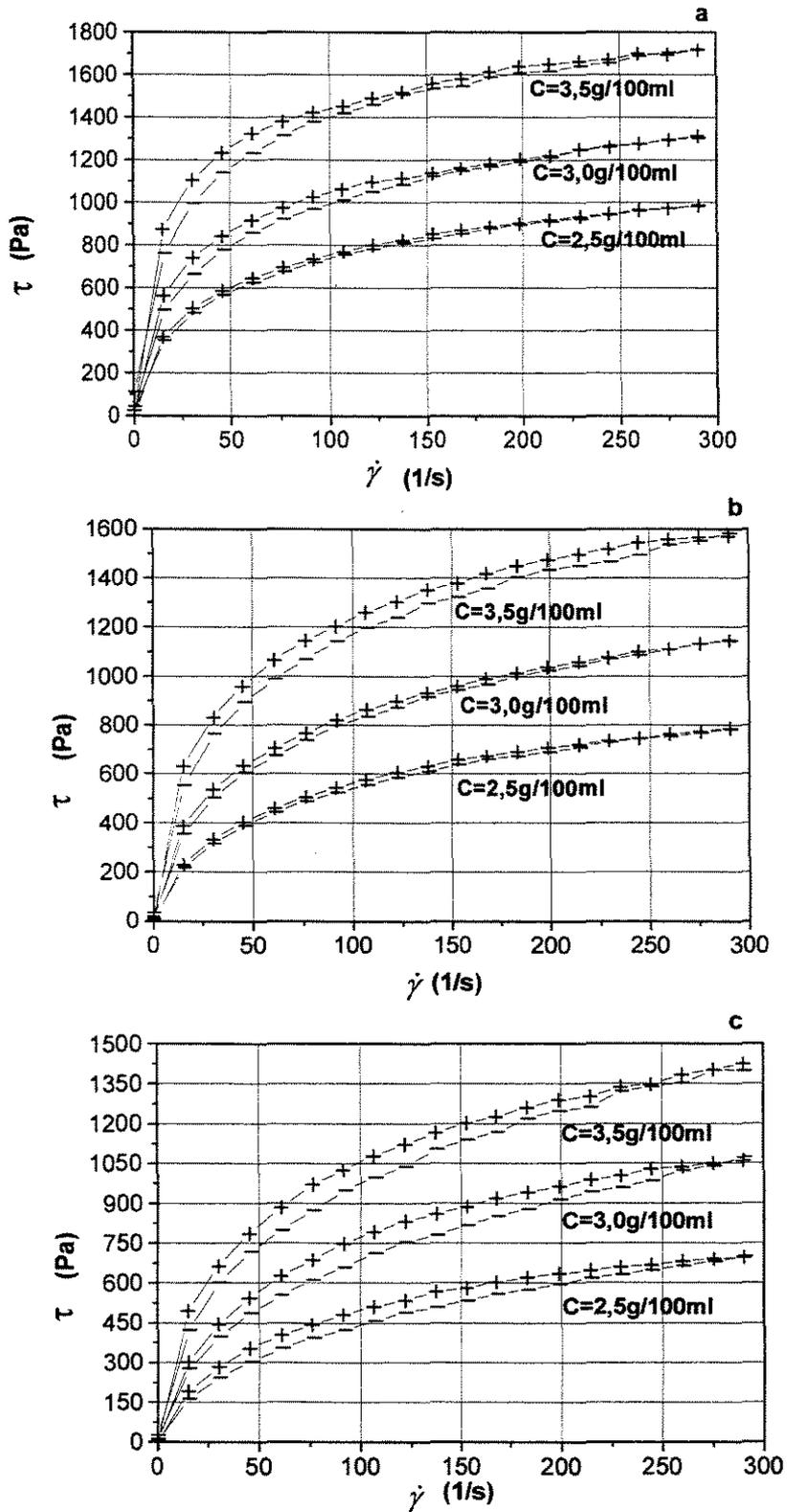


Figura 5.1-B: Curvas de escoamento com as medidas da tensão de cisalhamento em função de valores crescentes(+++) e decrescentes(---) da taxa de cisalhamento, nas concentrações de 2,5g/100ml, 3,0g/100ml e 3,5g/100ml e temperaturas de 10°C(a) , 30°C(b) e 50°C(c).

As curvas de escoamento representativas do comportamento viscoso das amostras de quitosana não reticulada nas concentrações e temperaturas estudadas seguiram também comportamento análogo entre si, caracterizado pelo aumento da tensão de cisalhamento a partir do aumento progressivo da taxa de cisalhamento.

Também se verificou que na faixa da taxa de cisalhamento estudada, independente se com valores crescentes ou decrescentes, as curvas de maior concentração possuem maiores resistências ao escoamento, devido a maior dificuldade de desembaraçamento e posterior alinhamento das moléculas que compõe a amostra na direção do escoamento.

Já nas curvas de mesma concentração, mas com diferentes temperaturas, é possível observar que com o aumento da temperatura as respectivas concavidades tornam-se mais fechadas, indicando que ocorre escoamento com valores de tensão de cisalhamento menores.

### **5.1.1 Propriedades do escoamento**

Quando comparamos os resultados obtidos aos dados apresentados por Schramm, 1994, através dos gráficos de classificação de fluídos não-newtonianos é possível estabelecer similaridade dos resultados apresentados nas figuras 5.1-A e 5.1-B, obtidos na faixa da taxa de cisalhamento estudada, com o comportamento pseudoplástico.

Com o tratamento matemático, a equação de Ostwald-deWaele foi a que melhor representou o comportamento pseudoplástico das amostras estudadas de quitosana não reticulada.

Os valores obtidos, por regressão linear realizada através do programa estatístico interno do equipamento, para o índice de consistência da amostra ( $a$ ), para o índice de escoamento da amostra ( $n$ ) e para o coeficiente de reprodutibilidade do modelo ( $R^2$ ), são mostrados na tabela 5.1.1-A.

Tabela 5.1.1-A: Valores das variáveis, dos parâmetros reológicos e do coeficiente de reprodutibilidade do modelo.

Ensaio	Concentrações em g/100ml	Temperaturas em °C	a	n	R <sup>2</sup>
1	2,5	10	94,52	0,4314	0,96
2	2,5	10	87,43	0,4506	0,96
3	2,5	10	95,04	0,4309	0,97
4	2,5	30	46,93	0,53	0,96
5	2,5	30	42,54	0,5401	0,97
6	2,5	30	47,63	0,53	0,97
7	2,5	50	27,2	0,6056	0,97
8	2,5	50	20,32	0,6608	0,94
9	2,5	50	31,81	0,5864	0,97
10	3	10	148,4	0,4045	0,95
11	3	10	139,8	0,4168	0,94
12	3	10	147,9	0,4069	0,94
13	3	30	64,39	0,5251	0,95
14	3	30	68,89	0,5234	0,94
15	3	30	71,22	0,5173	0,95
16	3	50	58,46	0,5167	0,97
17	3	50	48,39	0,5715	0,96
18	3	50	44,9	0,5909	0,95
19	3,5	10	275,1	0,3364	0,93
20	3,5	10	286	0,3026	0,91
21	3,5	10	261,5	0,3536	0,92
22	3,5	30	112,2	0,4835	0,92
23	3,5	30	116,4	0,4892	0,92
24	3,5	30	131,9	0,4664	0,94
25	3,5	50	99,73	0,5038	0,95
26	3,5	50	90,26	0,5099	0,95
27	3,5	50	99,37	0,4979	0,96

Os ensaios foram realizados em triplicata para cada par de valores de concentração e temperatura. Com esses dados determinou-se os valores médios de (a) e (n) para cada triplicata, obtendo-se 9 conjuntos representativos do modelo aplicado, mostrados na tabela 5.1.1-B. Esses valores serão utilizados no item 5.1.2.

Tabela 5.1.1-B: Valores de ( $a_m$ ) e ( $n_m$ ) representando a média aritmética dos valores de (a) e (n), em cada triplicata.

<b>Conjunto</b>	<b><math>a_m</math></b>	<b><math>n_m</math></b>
1	92,33	0,4376
2	45,7	0,5334
3	26,44	0,6176
4	145,4	0,4094
5	68,17	0,5219
6	50,58	0,5597
7	274,2	0,3309
8	120,2	0,4797
9	96,45	0,5039

Os resultados da tabela 5.1.1-B são analisados através dos diagramas de causa efeito mostrados a seguir.

### 5.1.2 Diagramas de causa-efeito

As influências das variáveis concentração e temperatura sobre os parâmetros (a) e (n) da equação de Ostwald-deWaele foram medidas. Os efeitos desses fatores são mostrados nas tabelas 5.1.2-A e 5.1.2-B.

Tabela 5.1.2-A: Efeito dos fatores sobre o parâmetro (a).

<b>Fator</b>	<b>Efeito</b>
Constante	74,3006
Concentração	74,5
Temperatura	-94,82
(Temperatura) <sup>2</sup>	59,6467

Tabela 5.1.2-B: Efeito dos fatores sobre o parâmetro (n).

<b>Fator</b>	<b>Efeito</b>
Constante	0,521933
Concentração	-0,0537
Temperatura	0,1503
(Temperatura) <sup>2</sup>	-0,074767

As superfícies de resposta obtidas a partir dos dados apresentados nas tabelas 5.1.2-A e 5.1.2-B estão representadas a seguir, na forma de dois diagramas de causa-efeito.

$$a = 74,3006 + 37,25C - 47,41T + 29,8233T^2$$

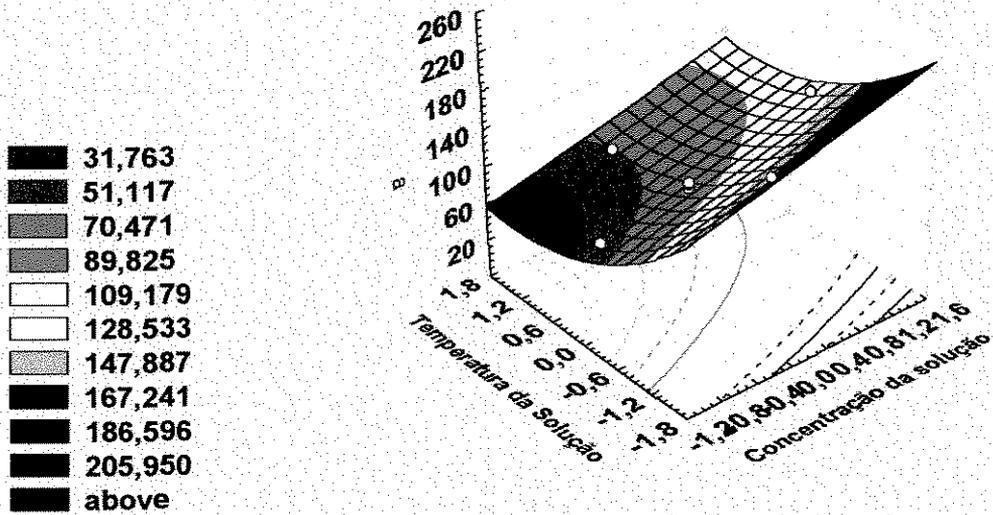


Figura 5.1.2-A: Diagrama de causa-efeito envolvendo o parâmetro (a).

Superfície de Resposta

$$n = 0,521933 - 0,02685C + 0,07515T - 0,037383T^2$$

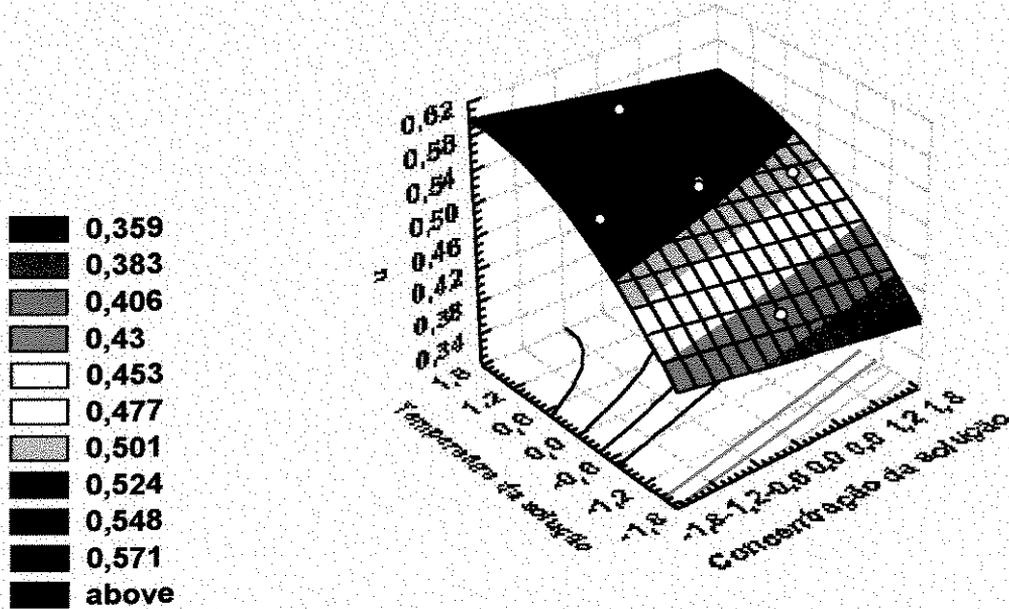


Figura 5.1.2-B: Diagrama de causa-efeito envolvendo o parâmetro (n).

O modelo quadrático proposto se ajustou aos dados obtidos experimentalmente. Esse ajuste mostrou-se possível devido aos valores do coeficiente estatístico (f) e do valor de  $R^2$ , com nível de confiança de 95%. Para o parâmetro (a) o valor de (f) calculado foi de 8 vezes o valor de (f) tabelado com  $R^2$  igual a 0,98. Para o parâmetro (n) o valor de (f) calculado foi de 5 vezes o valor de (f) tabelado com  $R^2$  igual a 0,97.

É possível visualizar através das superfícies obtidas dois comportamentos distintos. No primeiro, com o aumento da temperatura da solução, as moléculas distanciam-se entre si e entre outras moléculas presentes no sistema, originando ligações e interações mais fracas. Esse comportamento resulta em diminuição nos valores do índice de consistência das amostras. No segundo, com o aumento da concentração da solução, as moléculas aproximam-se entre si, com ligações e interações maiores em número e intensidade. Essa aproximação resulta em aumento na dificuldade de escoamento das amostras, com diminuição do índice de escoamento.

Através dos dados obtidos durante o ajuste é possível também verificar que os efeitos são significativos nas faixas estudadas. O comportamento parabólico das curvas juntamente com a alteração de sinal envolvendo os efeitos da temperatura, permitem inferir que existe um ponto de máximo e um ponto de mínimo.

### **5.1.3 Relação da viscosidade intrínseca com a massa molecular**

Os resultados obtidos através da comparação entre a viscosidade específica reduzida e a viscosidade inerente em função da concentração, após extrapolação da concentração a zero, não resultaram em cruzamento das curvas para obtenção da viscosidade intrínseca e posterior determinação da massa molecular, devido provavelmente a utilização de soluções concentradas de quitosana e a utilização do reômetro, diferentemente do método viscosimétrico descrito por Chen e Tsaih, 1998.

## 5.2 Amostras de quitosana reticulada: caracterização pelo método de cisalhamento permanente

Com o método de cisalhamento permanente foi possível caracterizar as amostras de quitosana reticulada apenas na concentração de 2,5g/100ml. Nas concentrações de 3,0g/100ml e 3,5g/100ml, o método não se mostrou válido devido aos resultados viscoelásticos apresentados pelas amostras nessas concentrações. Foi observado durante o ensaio que a amostra nas concentrações mencionadas adquiria consistência de borracha impossibilitando uma leitura adequada por parte do reômetro quando programado no método de cisalhamento permanente.

O espectro viscoelástico apresentado na figura 5.2-A mostra a diferença entre os valores do módulo de rigidez nas três concentrações, valores esses obtidos com a utilização do reômetro quando programado no método de cisalhamento oscilatório, indicando claramente o salto de valores da componente elástica representada por  $G'$  quando obtida na concentração de 2,5g/100ml e quando obtida nas concentrações de 3,0g/100ml e 3,5g/100ml.

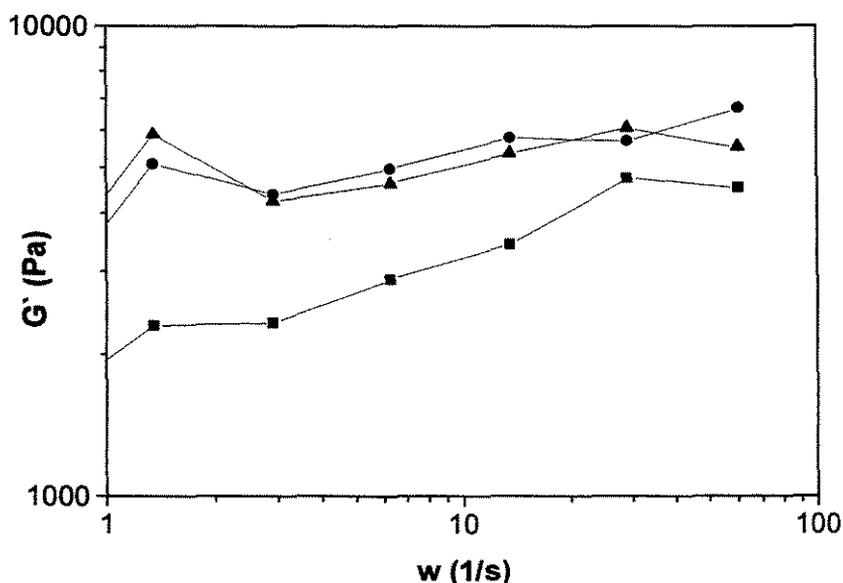


Figura 5.2-A: Espectro viscoelástico com as medidas em escala logarítmica do módulo de rigidez em função da velocidade angular nas concentrações de 2,5g/100ml (—■—), 3,0g/100ml (—●—) e 3,5g/100ml (—▲—), na temperatura de 50°C.

As figuras 5.2-B e 5.2-C mostram respectivamente os aspectos das curvas de viscosidade e escoamento.

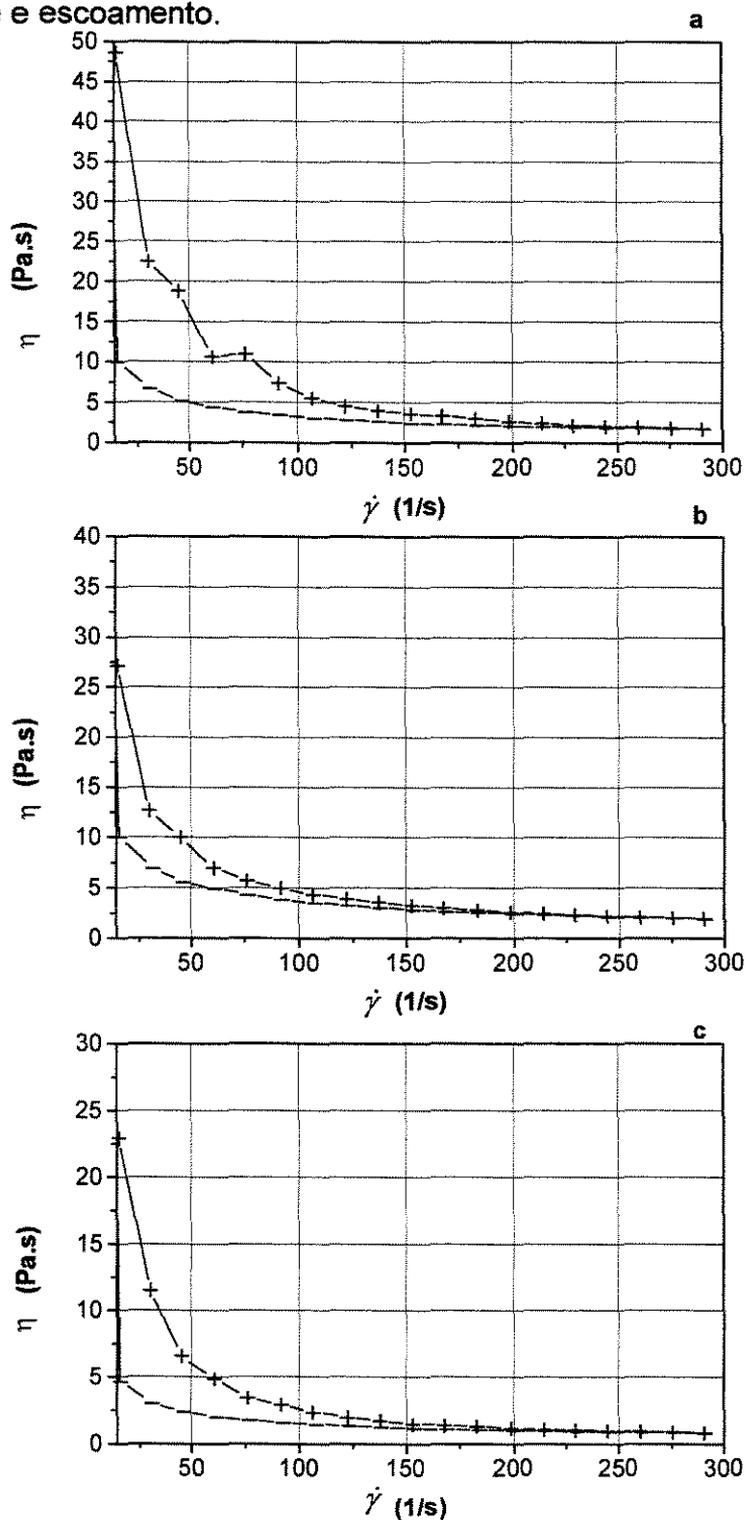


Figura 5.2-B : Curvas de viscosidade com as medidas da viscosidade de cisalhamento em função de valores crescentes(+++) e decrescentes (---) da taxa de cisalhamento, na concentração de 2,5g/100ml e temperaturas de 10°C(a), 30°C(b) e 50°C(c).

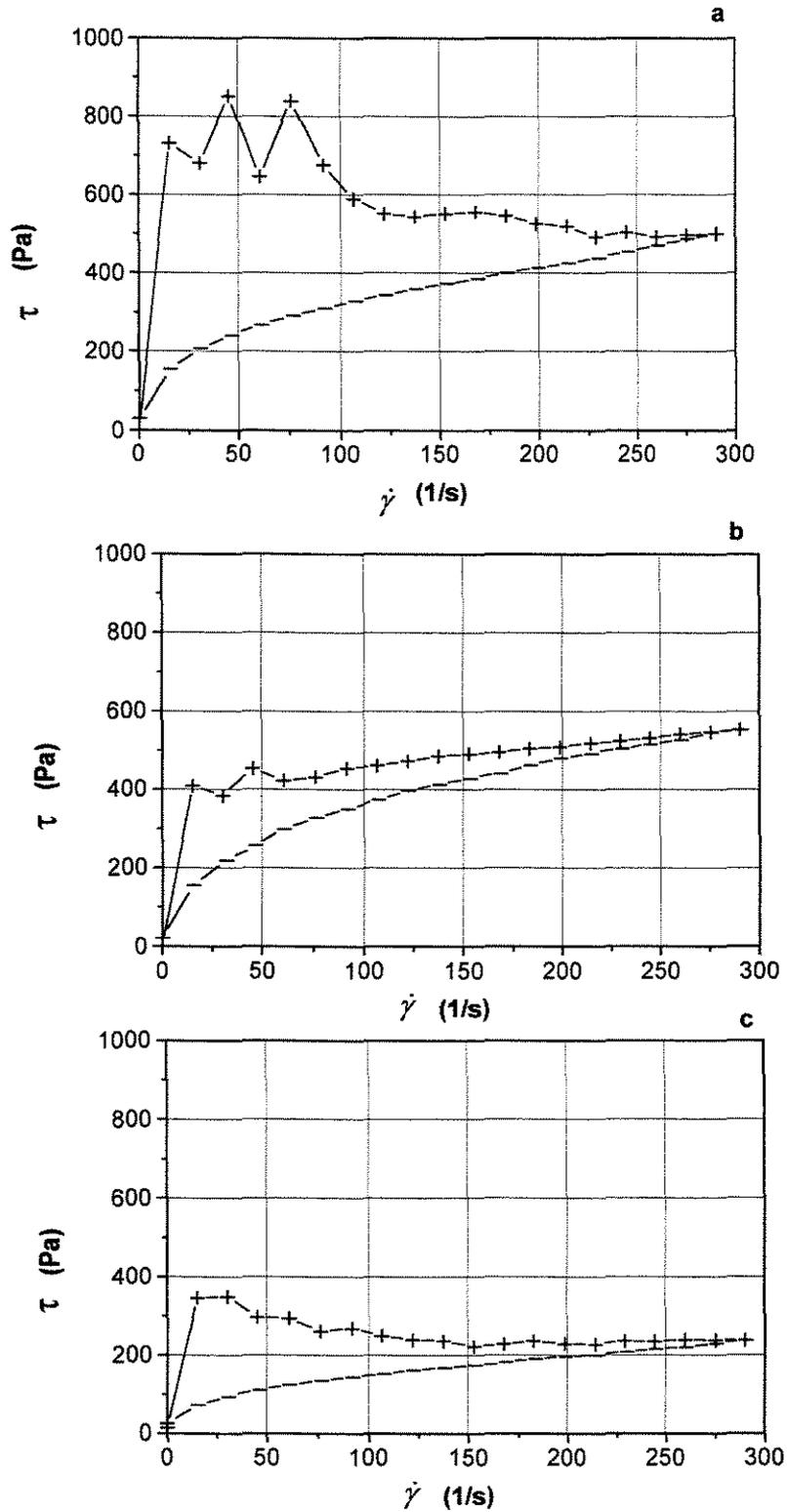


Figura 5.2-C : Curvas de escoamento com as medidas da tensão de cisalhamento em função de valores crescentes(+++) e decrescentes(---) da taxa de cisalhamento, na concentração de 2,5g/100ml e temperaturas de 10°C(a), 30°C(b) e 50°C(c).

As curvas de viscosidade e escoamento representativas do comportamento viscoso das amostras de quitosana reticulada na concentração e nas temperaturas estudadas seguiram comportamento análogo ao das amostras de quitosana não reticulada, caracterizado pela diminuição da viscosidade de cisalhamento a partir do aumento progressivo da taxa de cisalhamento nas curvas de viscosidade e aumento da tensão de cisalhamento a partir do aumento progressivo da taxa de cisalhamento nas curvas de escoamento.

Também se verificou comportamento similar ao das amostras de quitosana não reticulada, nas curvas de viscosidade com o aumento da temperatura, e nas curvas de escoamento com o aumento da concentração.

As curvas de escoamento apresentaram a formação de histerese, caracterizada pelo aparecimento de duas curvas distintas, não sobrepostas. Essa não sobreposição das curvas é resultado da alteração da estrutura do material com o aumento gradativo da taxa de cisalhamento, alcançando seu valor máximo em  $291\text{s}^{-1}$ , a partir desse ponto os valores da taxa de cisalhamento começam a diminuir com o relaxamento da estrutura do material. A presença de ligações mais fortes entre as moléculas que compõem as amostras de quitosana reticulada quando comparada as amostras de quitosana sem reticulação resultam no maior tamanho da área contida entre essas curvas para o primeiro caso e na dificuldade de escoamento apresentada pela amostra em questão.

Os picos observados em baixas taxas de cisalhamento nas curvas com valores crescentes de tensão de cisalhamento devem-se a falta de estabilidade do material em estudo nas condições impostas de movimento, situação característica de regime não permanente.

### **5.2.1 Propriedades do escoamento**

Na comparação dos resultados obtidos com os dados apresentados por Schramm, 1994, através dos gráficos de classificação de fluidos não-newtonianos é possível novamente estabelecer similaridade dos resultados das figuras 5.2-B e 5.2-C, obtidos na faixa da taxa de cisalhamento estudada, com o comportamento pseudoplástico. Apesar do aparecimento de uma tensão mínima de escoamento

nas curvas em estudo, seus valores são muito pequenos para que possamos classificar as amostras em pseudoplásticas com tensão mínima de escoamento.

Com o tratamento matemático, a equação de Ostwald-deWaele foi também a que melhor representou o comportamento pseudoplástico das amostras estudadas de quitosana reticulada.

A tabela 5.2.1-A mostra os valores obtidos para o índice de consistência das amostras (a), para o índice de escoamento das amostras (n) e para o coeficiente de reprodutibilidade do modelo ( $R^2$ ).

Tabela 5.2.1-A: Valores das variáveis, dos parâmetros reológicos e do coeficiente de reprodutibilidade do modelo.

Ensaio	Concentrações em g/100ml	Temperaturas em °C	a	n	$R^2$
1	2,5	10	57,34	0,3746	1,00
2	2,5	10	58,85	0,3533	1,00
3	2,5	10	50,83	0,3916	1,00
4	2,5	30	48,88	0,4314	1,00
5	2,5	30	57,79	0,3639	1,00
6	2,5	30	52,13	0,3549	0,99
7	2,5	50	38,72	0,2994	0,97
8	2,5	50	33,38	0,3517	1,00
9	2,5	50	31,17	0,3540	0,99

Os valores obtidos na tabela 5.2.1-A demonstram que a variável temperatura influencia de modo similar os parâmetros (a) e (n), presentes na equação de Ostwald-deWaele, independente se as amostras foram reticuladas ou não.

### 5.3 Amostras de quitosana não reticulada e reticulada: caracterização pelo método dinâmico de cisalhamento oscilatório

Inicialmente, como foi descrito no método de cisalhamento oscilatório foi realizada a varredura de deformação. A frequência foi fixada em 0,6 Hz para as amostras de quitosana não reticulada e 0,676 Hz para as amostras de quitosana reticulada, tendo a deformação variado entre zero e 100%. Nas regiões de interesse foram determinados valores de deformação máxima para que não ocorresse desestruturação do material a ser analisado, essa condição é observada quando o módulo de rigidez começa a apresentar valores constantes mesmo com a variação da deformação. Com os testes, a amplitude máxima de deformação foi fixada em 10% para todas as amostras, para valores menores que 10% a região é de viscoelasticidade não linear, região em que o material em estudo está se adequando estruturalmente as condições de análise iniciais impostas pelo experimento. A varredura de frequência foi realizada dentro dessa amplitude de deformação. Não foram verificadas alterações nas faixas de viscoelasticidade linear das amostras testadas após alterações das concentrações e temperaturas.

Nas figuras 5.3-A e 5.3-B estão apresentados os resultados da varredura de deformação.

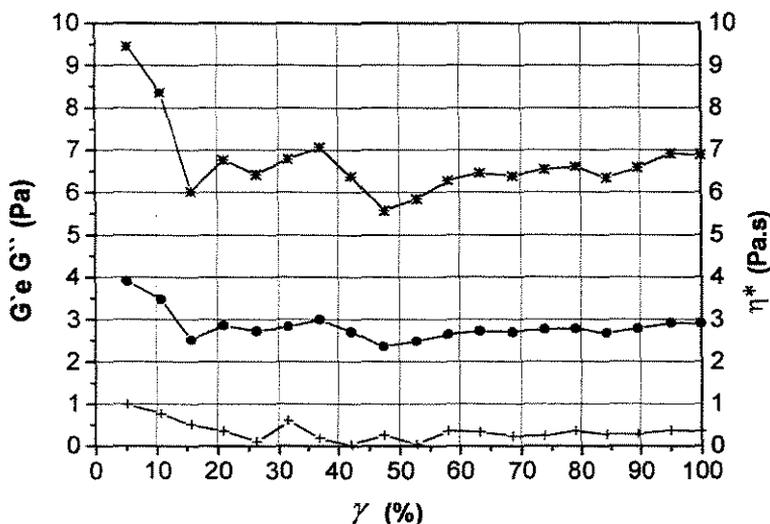


Figura 5.3-A: Espectro viscoelástico do teste de varredura de deformação com valores de  $G'$ (+++),  $G''$ (●●) e  $\eta^*$ (\*\*\*) com frequência angular constante de 0,6Hz para amostra de quitosana não reticulada à temperatura de 10°C e concentração de 2,5g/100ml.

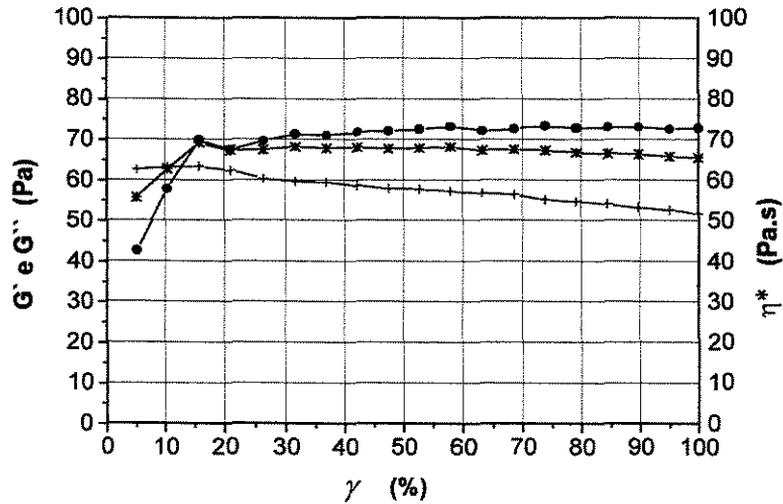


Figura 5.3-B: Espectro viscoelástico do teste de varredura de deformação com valores de  $G'$ (+++),  $G''$ (●●●) e  $\eta^*$ (\*\*\*\*) com frequência angular constante de 0,676Hz para a amostra de quitosana reticulada à temperatura de 10°C e concentração de 2,5g/100ml.

Na varredura de frequência, etapa principal de obtenção dos resultados, as amostras de quitosana não reticulada nas concentrações e temperaturas estudadas seguiram em determinadas faixas de velocidade angular o mesmo comportamento verificado em soluções concentradas de polímeros fundidos genéricos, conforme espectro viscoelástico da figura 5.3-C apresentado por Mark et al., 1993.

Com o aumento da velocidade angular o módulo de dissipação e o módulo de rigidez aumentaram e a viscosidade complexa diminuiu lentamente.

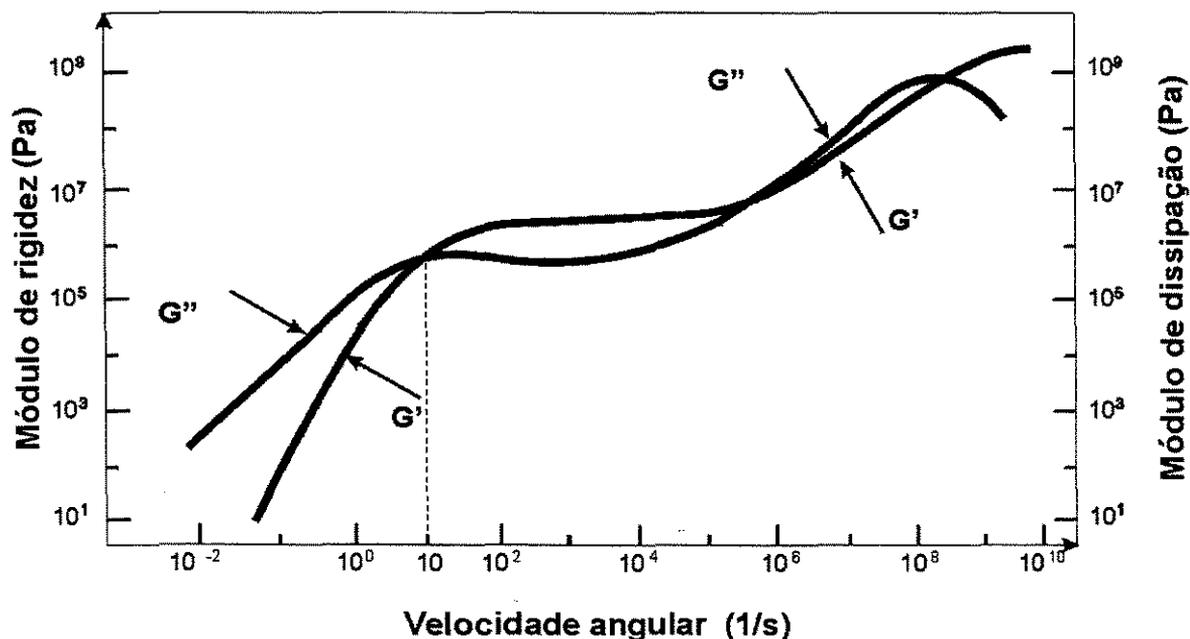


Figura 5.3-C: Espectro viscoelástico de um polímero fundido genérico.

Já nas amostras de quitosana reticulada, nas concentrações e temperaturas estudadas, seguiram em determinadas faixas de velocidade angular o mesmo comportamento verificado em polímeros genéricos na forma de gel, com o aumento da velocidade angular o módulo de dissipação e o módulo de rigidez aumentaram e a viscosidade complexa diminuiu abruptamente.

Na temperatura de 50°C o comportamento não foi o mesmo, as curvas do módulo de rigidez e do módulo de dissipação não são paralelas entre si, e a amostra começa a apresentar consistência de borracha.

Os espectros de viscoelasticidade obtidos experimentalmente são mostrados nas figuras 5.3-D, 5.3-E, 5.3-F, 5.3-G, 5.3-H, 5.3-I.

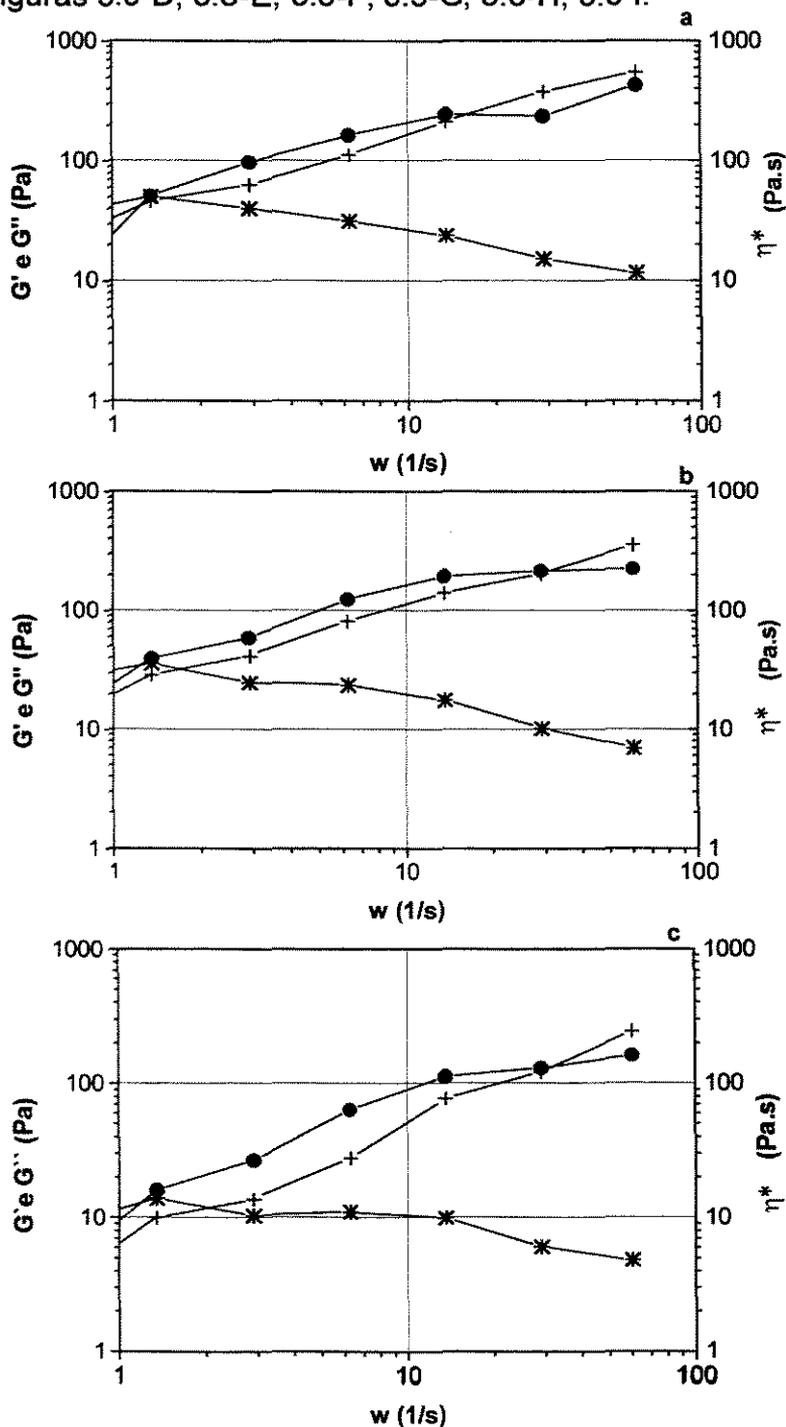


Figura 5.3-D: Espectros viscoelásticos com as medidas em escala logarítmica de  $G'$ (+++),  $G''$ (•••) e  $\eta^*$ (\*\*\*) em função da velocidade angular, da amostra de quitosana não reticulada com concentração de 2,5g/100ml e temperaturas de 10°C(a), 30°C(b) e 50°C(c).

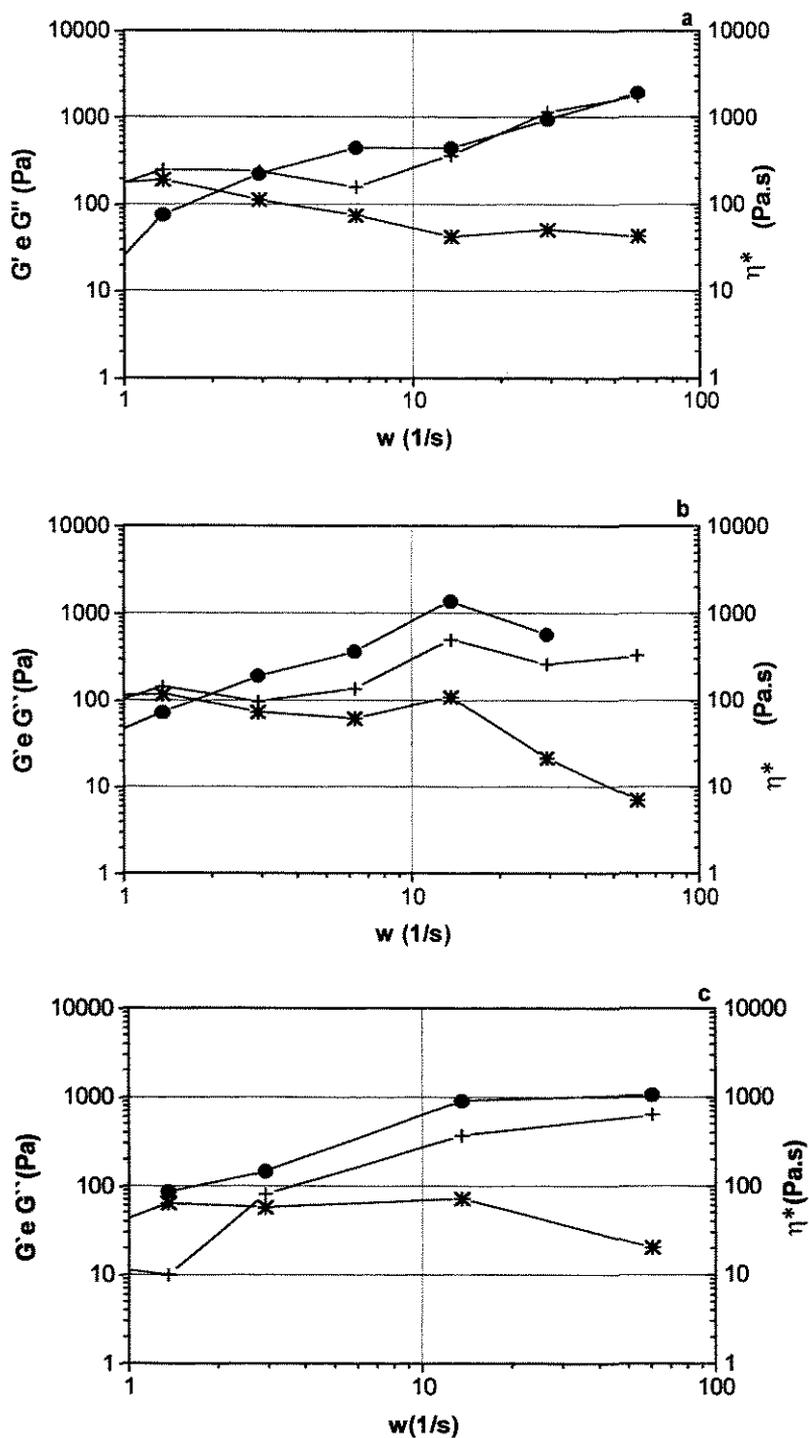


Figura 5.3-E: Espectros viscoelásticos com as medidas em escala logarítmica de  $G'$ (+++),  $G''$ (●●●) e  $\eta^*$ (\*\*\*) em função da velocidade angular, da amostra de quitosana não reticulada com concentração de 3,0g/100ml e temperaturas de 10°C(a), 30°C(b) e 50°C(c).

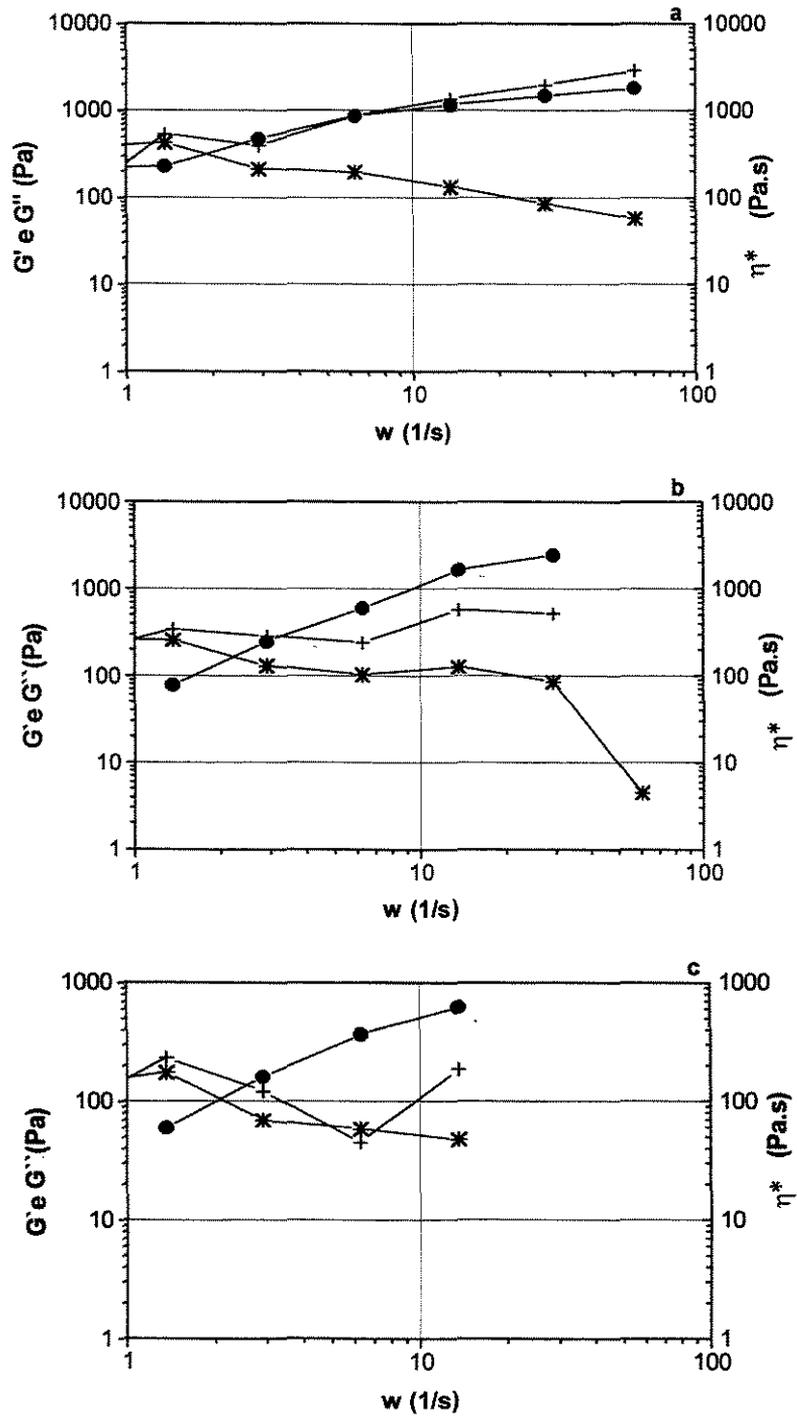


Figura 5.3-F: Espectros viscoelásticos com as medidas em escala logarítmica de  $G'$ (+++),  $G''$ (•••) e  $\eta^*$ (\*\*\*) em função da velocidade angular, da amostra de quitosana não reticulada com concentração de 3,5g/100ml e temperaturas de 10°C(a), 30°C(b) e 50°C(c).

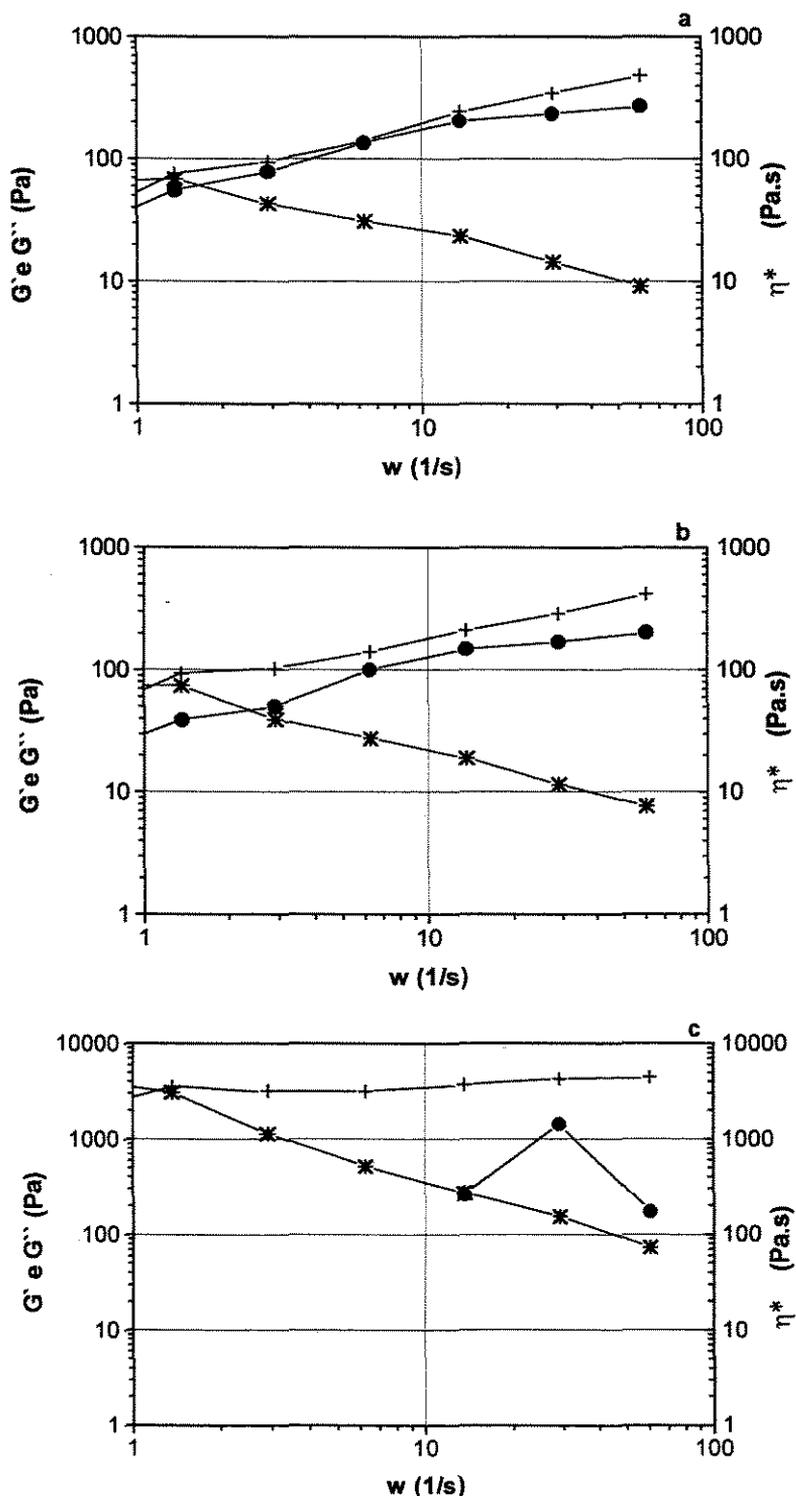


Figura 5.3-G: Espectros viscoelásticos com as medidas em escala logarítmica de  $G'$ (+++),  $G''$ (●●●) e  $\eta^*$ (\*\*\*) em função da velocidade angular, da amostra de quitosana reticulada com concentração de 2,5g/100ml e temperaturas de 10°C(a), 30°C(b) e 50°C(c).

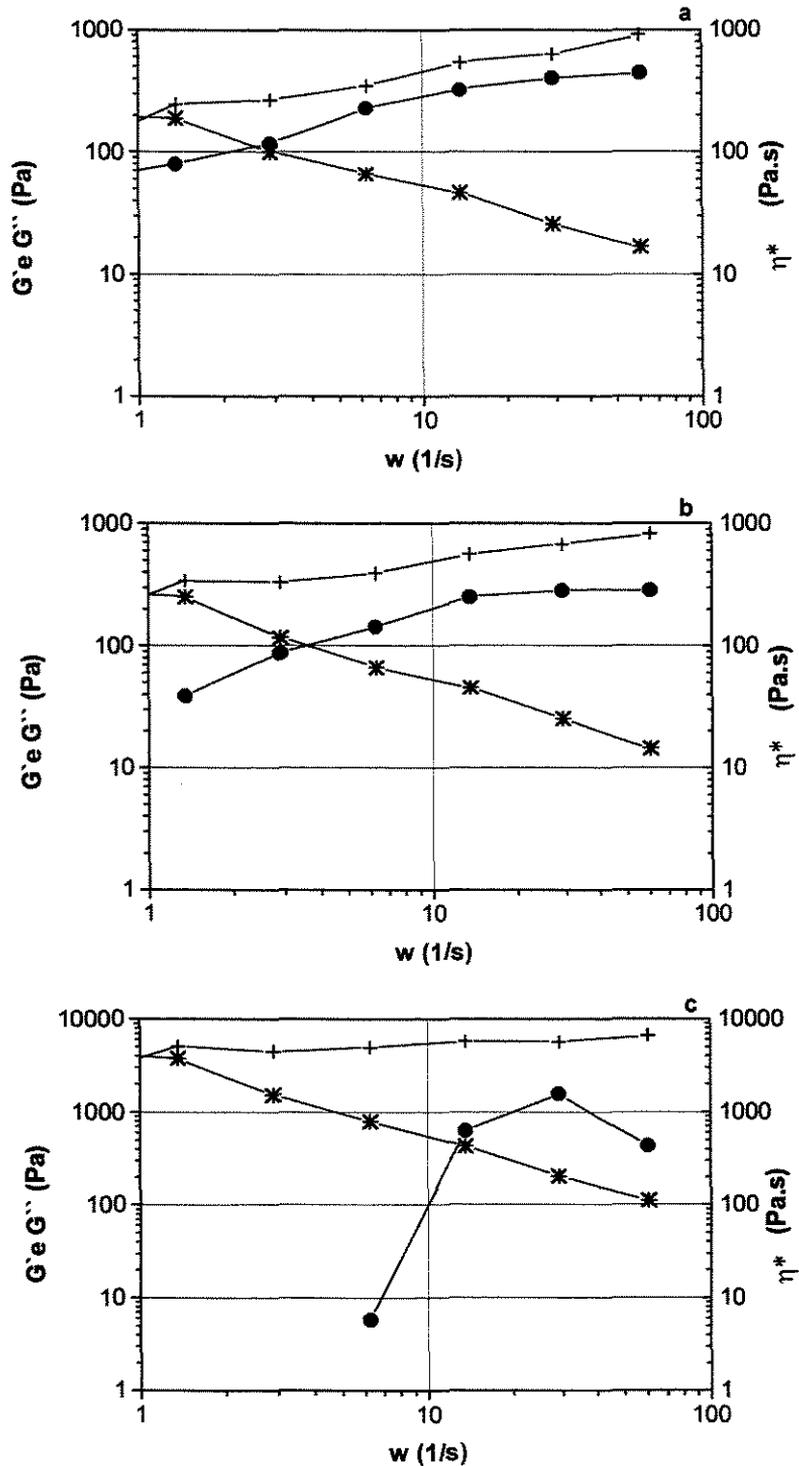


Figura 5.3-H: Espectros viscoelásticos com as medidas em escala logarítmica de  $G'$ (+++),  $G''$ (●●●) e  $\eta^*$ (\*\*\*) em função da velocidade angular, da amostra de quitosana reticulada com concentração de 3,0g/100ml e temperaturas de 10°C(a), 30°C(b) e 50°C(c).

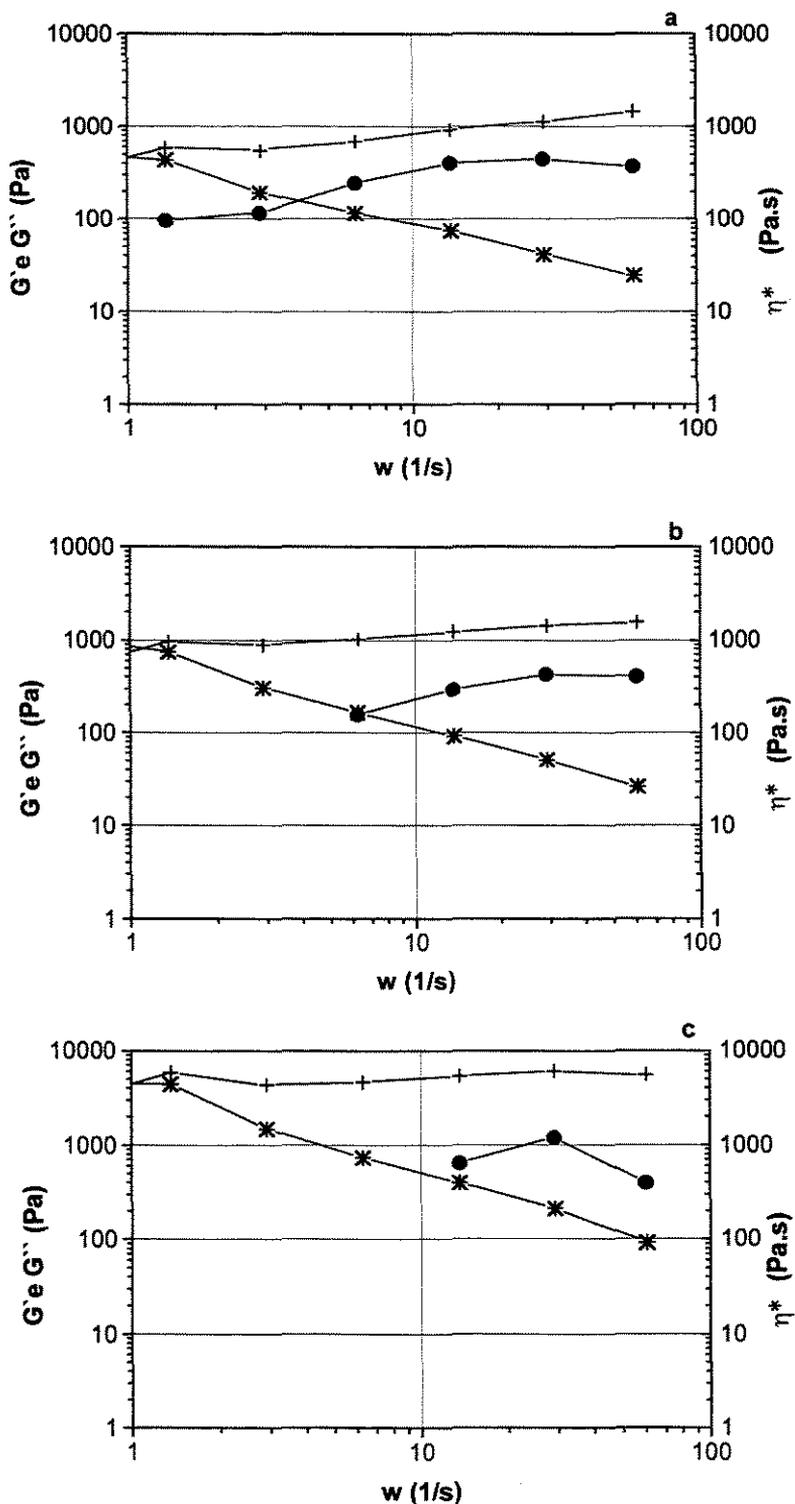


Figura 5.3-I: Espectros viscoelásticos com as medidas em escala logarítmica de  $G'$ (+++),  $G''$ (●●●) e  $\eta^*$ (\*\*\*) em função da velocidade angular, da amostra de quitosana reticulada com concentração de 3,5g/100ml e temperaturas de 10°C(a), 30°C(b) e 50°C(c).

#### 5.4 Propriedades dinâmicas de viscoelasticidade linear

A utilização da tangente de dissipação mostrou-se adequada na caracterização das amostras analisadas. As amostras de quitosana não reticulada podem ser caracterizadas como soluções concentradas de quitosana, com valores da tangente de dissipação maiores que um e menores que um. Já as amostras de quitosana reticulada podem ser caracterizadas como géis de quitosana, com valores da tangente de dissipação sempre menores que um.

O termo gel pode ser usado para sistemas caracterizados por propriedades mecânicas específicas no qual o módulo de rigidez  $G'$  é sempre maior que o módulo de dissipação  $G''$  (Almdal e Kramer, 1993).

As tabelas 5.4-A e 5.4-B mostram os valores da tangente de dissipação obtidos experimentalmente.

Tabela 5.4-A: Valores da tangente de dissipação para as amostras de quitosana não reticulada.

Concentrações em g/100ml	Temperaturas em °C	Tangentes de dissipação
2,5	10	$0,39 < \tan\delta < 1,54$
2,5	30	$0,63 < \tan\delta < 1,53$
2,5	50	$0,66 < \tan\delta < 2,29$
3	10	$0,30 < \tan\delta < 2,78$
3	30	$0,37 < \tan\delta < 2,77$
3	50	$0,24 < \tan\delta < 2,46$
3,5	10	$0,42 < \tan\delta < 2,86$
3,5	30	$0,22 < \tan\delta < 4,67$
3,5	50	$0,26 < \tan\delta < 8,08$

Tabela 5.4-B: Valores da tangente de dissipação para as amostras de quitosana reticulada.

Concentrações em g/100ml	Temperaturas em °C	Tangentes de dissipação
2,5	10	$\tan\delta < 0,97$
2,5	30	$\tan\delta < 0,71$
2,5	50	$\tan\delta < 0,34$
3	10	$\tan\delta < 0,65$
3	30	$\tan\delta < 0,45$
3	50	$\tan\delta < 0,27$
3,5	10	$\tan\delta < 0,43$
3,5	30	$\tan\delta < 0,30$
3,5	50	$\tan\delta < 0,19$

Na análise dos espectros anteriormente mostrados com os resultados obtidos para as amostras de quitosana não reticulada, identificadas como soluções concentradas de quitosana, as cadeias individuais que formam a estrutura polimérica ligam-se entre si, alterando a mobilidade do biopolímero na solução. As moléculas de quitosana presentes nas cadeias poliméricas quando em solução, são caracterizadas por rigidez e flexibilidade moderadas (Pogodina et al., 1986).

Em determinadas velocidades angulares, as respostas viscosas predominam sobre as respostas elásticas, caracterizando um comportamento próximo ao de soluções poliméricas diluídas, onde as cadeias individuais que formam a estrutura polimérica estão dispostas livremente na solução, sem ligarem-se entre si, permitindo uma grande mobilidade. A viscosidade complexa descreve quase uma reta em relação à abcissa, refletindo quase uma independência com relação a velocidade angular, comportamento próximo ao newtoniano quando a viscosidade cisalhante é medida em altas taxas de cisalhamento. Em determinadas velocidades angulares, as respostas elásticas predominam sobre as respostas viscosas, caracterizando um comportamento

próximo ao de géis poliméricos, onde a viscosidade complexa diminui abruptamente com o aumento progressivo da velocidade angular.

Na análise dos espectros anteriormente mostrados, com os resultados obtidos para as amostras de quitosana reticulada, identificadas como géis de quitosana, as cadeias individuais que formam a estrutura polimérica associam-se entre si para formar redes ligadas de forma coesa por vários tipos de ligações, causando diminuição da mobilidade da estrutura polimérica e de sua flexibilidade. Na faixa da velocidade angular estudada, as respostas elásticas predominam sobre as respostas viscosas, comportamento característico dos géis. As ligações covalentes estabelecidas durante a reticulação, influenciam as características viscoelásticas da estrutura formada através do aumento do módulo de rigidez, sugerindo que interações hidrofóbicas estão envolvidas no mecanismo de reação. Essas interações são responsáveis pela estabilização das moléculas de quitosana na forma de gel (Desbrières et al., 1996). A viscosidade complexa diminui abruptamente, sendo praticamente inversamente proporcional ao aumento progressivo da velocidade angular.

Com o aumento da concentração, tanto as soluções concentradas de quitosana como os géis de quitosana, tiveram um deslocamento das curvas do módulo de rigidez, do módulo de dissipação e da viscosidade complexa para faixas mais altas nos espectros, resultado do aumento no número e na intensidade das ligações e interações existentes no sistema. Com o aumento da temperatura, tanto as soluções concentradas de quitosana como os géis de quitosana, tiveram um deslocamento das curvas do módulo de rigidez, do módulo de dissipação e da viscosidade complexa para faixas mais baixas nos espectros, resultado do afastamento das moléculas presentes no sistema. A temperatura possui maior influência sobre o módulo de dissipação nas soluções poliméricas. Esse comportamento é explicado pelo valor da componente viscosa, que envolve dissipação de energia na forma de calor, com diminuição de interações e ligações. Enquanto nos géis poliméricos, a temperatura possui maior influência sobre o módulo de rigidez. Esse comportamento é explicado pelo valor da componente elástica, que envolve armazenamento de energia, com novas interações e ligações.

#### **5.4.1 Ajuste matemático dos modelos clássicos propostos aos resultados viscoelásticos obtidos**

O ajuste matemático dos modelos mecânicos aos resultados obtidos tem por objetivo facilitar a interpretação das observações empíricas já realizadas.

Com esse objetivo foram obtidos valores para o módulo de rigidez, o módulo de dissipação e o parâmetro reológico ( $w\lambda$ ) na faixa da velocidade angular estudada. Esses dados foram substituídos nas relações previstas pelos modelos clássicos de Kelvin-Voight e de Maxwell.

Os modelos clássicos de Kelvin-Voight e Maxwell são modelos relativamente simples, constituídos apenas por dois elementos mecânicos, no caso de Kelvin-Voight uma mola e um amortecedor associados em paralelo, e no caso de Maxwell uma mola e um amortecedor associados em série.

Os modelos clássicos propostos não se ajustaram aos resultados obtidos experimentalmente na faixa da velocidade angular estudada, devido a sua já comentada simplicidade.

As substâncias “reais”, como é o caso da quitosana em solução ou na forma de gel, são estruturas complexas com comportamentos diversos, podendo ser representadas através de modelos matemáticos complexos, formados por vários elementos mecânicos que se associam entre si de várias maneiras.

#### **5.5 Comparações entre viscosidade de cisalhamento e viscosidade complexa**

Os espectros comparativos entre os dados obtidos sobre as curvas de viscosidade de cisalhamento e viscosidade complexa, das soluções de quitosana, são mostrados nas figuras 5.5-A, 5.5-B e 5.5-C, e do gel de quitosana é mostrado na figura 5.5-D.

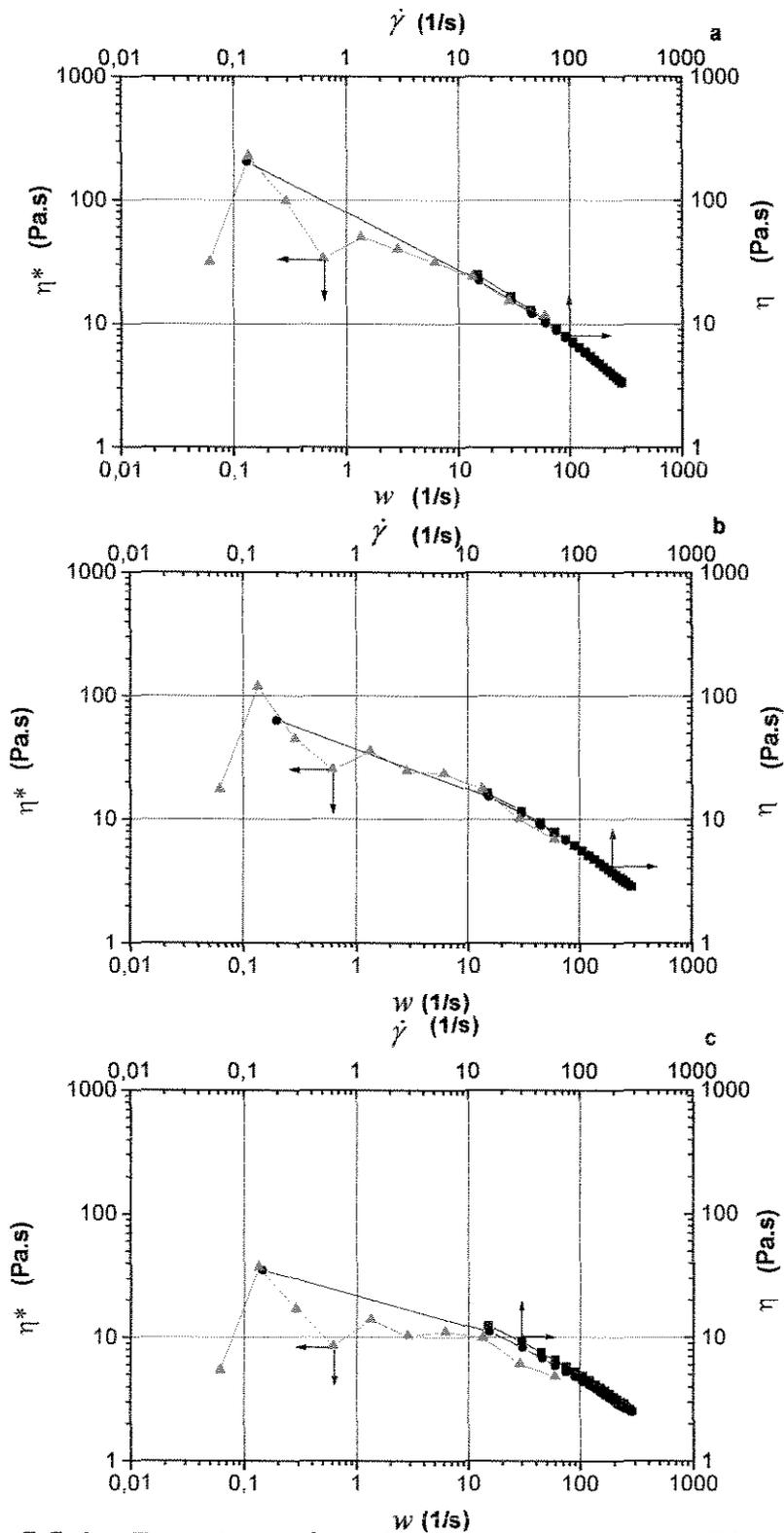


Figura 5.5-A: Espectros viscoelásticos com as medidas em escala logarítmica da viscosidade de cisalhamento em função dos valores crescentes (—■—) e decrescentes (—●—) da taxa de cisalhamento, e da viscosidade complexa em função da velocidade angular (—▲—), na concentração de 2,5g/100ml e temperaturas de 10°C(a), 30°C(b) e 50°C(c).

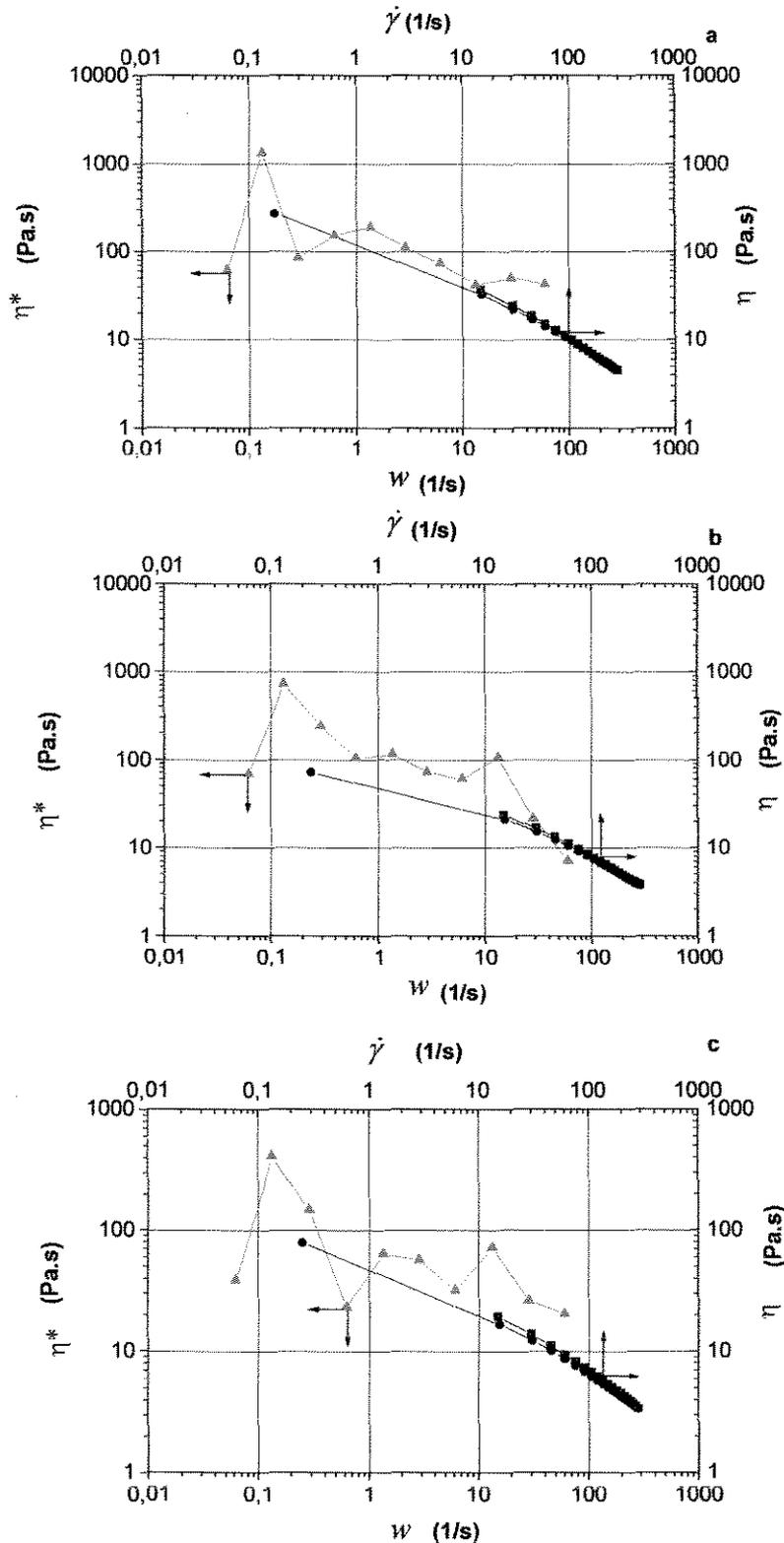


Figura 5.5-B: Espectros viscoelásticos com as medidas em escala logarítmica da viscosidade de cisalhamento em função dos valores crescentes(—■—) e decrescentes (—●—) da taxa de cisalhamento, e da viscosidade complexa em função da velocidade angular (—▲—), na concentração de 3,0g/100ml e temperaturas de 10°C(a), 30°C(b) e 50°C(c).

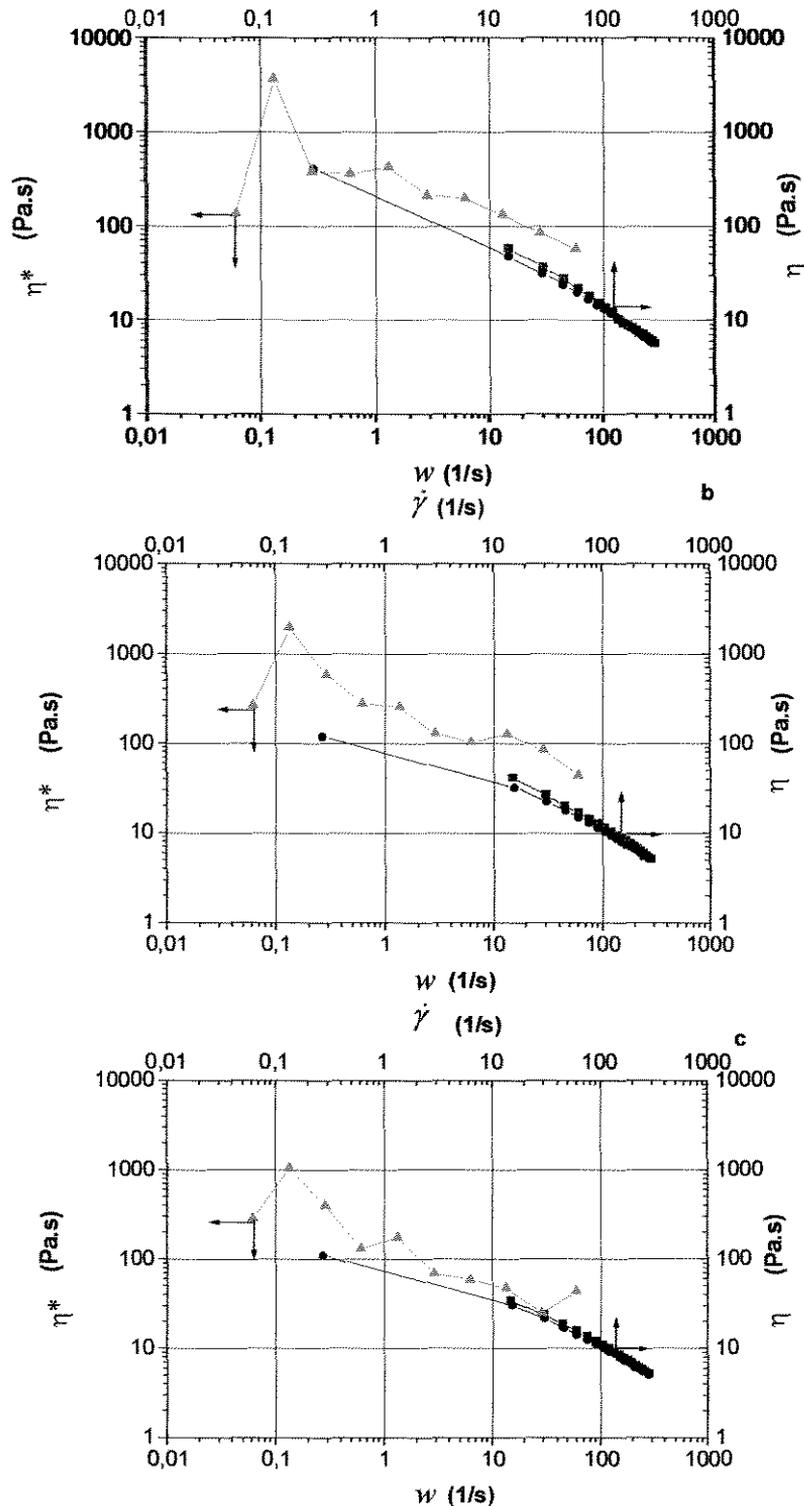


Figura 5.5-C: Espectros viscoelásticos com as medidas em escala logarítmica da viscosidade de cisalhamento em função dos valores crescentes (—■—) e decrescentes (—●—) da taxa de cisalhamento, e da viscosidade complexa em função da velocidade angular (—▲—), na concentração de 3,5g/100ml e temperaturas de 10°C(a), 30°C(b) e 50°C(c).

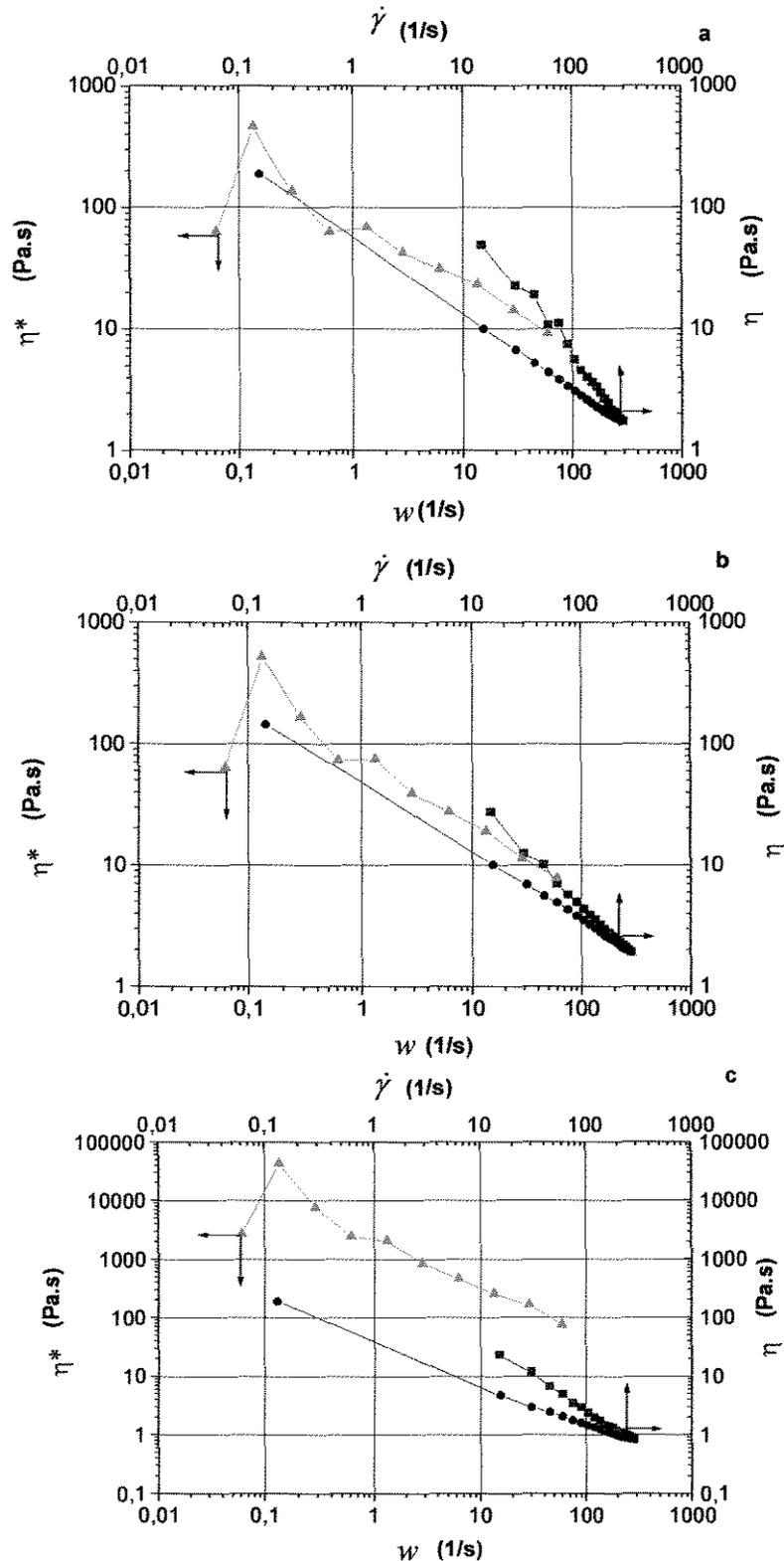


Figura 5.5-D: Espectros viscoelásticos com as medidas em escala logarítmica da viscosidade de cisalhamento em função dos valores crescentes(—■—) e decrescentes (—●—) da taxa de cisalhamento, e da viscosidade complexa em função da velocidade angular (—▲—), na concentração de 2,5g/100ml e temperaturas de 10°C(a), 30°C(b) e 50°C(c).

Na análise dos espectros formados pelos resultados obtidos da viscosidade de cisalhamento ( $\eta$ ) em função da taxa de cisalhamento. E pelos resultados da viscosidade complexa ( $\eta^*$ ) em função da velocidade angular. É possível verificar que nas soluções de quitosana com concentração de 2,5g/100ml, as curvas de viscosidade de cisalhamento e de viscosidade complexa possuem resultados próximos, com valores sobrepostos em determinadas faixas da velocidade angular estudada.

À medida que aumentamos as concentrações das soluções estudadas, para 3,0g/100ml e 3,5g/100ml respectivamente, o comportamento verificado inicialmente é alterado, as duas curvas distanciam-se e tornam-se paralelas. Os resultados obtidos da viscosidade complexa são sempre maiores quando comparados aos da viscosidade de cisalhamento em velocidades angulares equivalentes, comportamento esse acentuado quando analisamos os resultados obtidos no caso dos espectros com géis de quitosana na concentração de 2,5g/100ml. O aumento da temperatura parece também aumentar a distância entre as curvas representativas das duas viscosidades analisadas.

Avaliando as estruturas na forma de soluções poliméricas, normalmente envolvendo entrelaçamento entre as cadeias do biopolímero quando a solução é concentrada ou isolamento das cadeias do biopolímero quando a solução é diluída, caracterizadas por mobilidade e flexibilidade estrutural moderadas. É possível verificar que em determinadas faixas de velocidade angular onde as estruturas poliméricas são preservadas, as curvas da viscosidade de cisalhamento aproximam-se das curvas da viscosidade complexa, resultados observados nas figuras 5.5-A, 5.5-B e 5.5-C.

Já nas estruturas poliméricas na forma de gel, normalmente caracterizadas por vários tipos de ligações envolvendo os resíduos laterais presentes na cadeia polimérica, assim como associações entre as cadeias do biopolímero, caracterizadas por baixa mobilidade e flexibilidade. É possível verificar que as curvas da viscosidade de cisalhamento e da viscosidade complexa afastam-se entre si, resultado observado na figura 5.5-D.

## 6. CONCLUSÕES

Com base nos resultados apresentados e discutidos anteriormente, podemos concluir que:

- A melhor representação matemática do comportamento viscoso das amostras de quitosana, caracterizadas no decorrer do trabalho como soluções concentradas de quitosana e também no caso do gel de quitosana com concentração de 2,5g/100ml, foi obtida estatisticamente através da equação de Ostwald-deWaele.
- Os parâmetros índice de consistência ( $a$ ) e índice de escoamento ( $n$ ) das amostras estudadas, presentes na equação de Ostwald-deWaele, são influenciados pelas variáveis concentração e temperatura conforme ajuste do modelo quadrático proposto.
- A determinação dos parâmetros nas diversas faixas permite concluir que é possível preparar e caracterizar a quitosana na forma de soluções concentradas e na forma de géis de acordo com a concentração e o grau de reticulação.
- As amostras de quitosana não reticulada seguiram em determinadas faixas de velocidade angular o mesmo comportamento verificado ao das soluções concentradas de polímeros fundidos genéricos, com valores da tangente de dissipação menores que um e maiores que um, dependendo da faixa estudada.
- As amostras de quitosana reticulada seguiram em determinadas faixas de velocidade angular o mesmo comportamento verificado ao de polímeros genéricos na forma de gel, com valores da tangente de dissipação menores que um na faixa estudada.
- Infere-se que a modificação estrutural da quitosana através da reticulação causou diminuição da mobilidade e da flexibilidade da cadeia polimérica. Isso é observado através do comportamento das curvas de viscosidade apresentadas pela quitosana antes da modificação e depois da modificação.

- Os modelos clássicos de Kelvin-Voight e de Maxwell não se ajustaram, na faixa da velocidade angular estudada, aos resultados viscoelásticos obtidos, modelos esses demasiadamente simples para explicar os resultados obtidos para a viscoelasticidade das amostras.
- O levantamento dos dados experimentais permite projetar e dimensionar os equipamentos necessários para a escala industrial.

## **7. RECOMENDAÇÕES PARA OS PRÓXIMOS TRABALHOS**

O estudo da quitosana modificada ou não modificada como matriz em processos de adsorção de bioprodutos.

O estudo da quitosana modificada ou não modificada como agente de liberação controlada de drogas.

## 8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Arruda, E.J. *Viscoelasticidade de géis de colágeno-tipo-1*. Tese de Mestrado, FEQ-Unicamp, 1996.
- Arruda, E.J. *Concentração e purificação de  $\beta$ -amilase de extrato de soja por adsorção em gel de afinidade quitosana-fenilboronato*. Tese de Doutorado, FEQ-Unicamp, 1999.
- Astarita, G.; Marrucci, G.; Nicolais, L. *Rheology*. New York: Plenum, v.1, 1980.
- Atkins, E.D.T. *Polysaccharides-Topics in Structure and Morphology*. Weinheim, 223p, 1985.
- Barnes, H.A.; Hutton, J.F.; Walters, K. *An Introduction to Rheology*. Amsterdam: Elsevier, 199p, 1989.
- Barros Neto, B.; Scarminio, I.S.; Bruns, R.E. *Planejamento e Otimização de Experimentos*. Campinas: Unicamp, 291p, 1996.
- Beppu, M.M. *Estudo da calcificação in vitro de quitosana*. Tese de Doutorado, FEQ-Unicamp, 1999.
- Braek, S.; Anthonsen, T.; Sandford, P. *Chitin and Chitosan*. London: Elsevier, 835p, 1989.

- Chen, R.H.; Tsaih, M.L. *Effect of temperature on the intrinsic viscosity and conformation of chitosans in dilute HCl solution*. *Biological Macromolecules*, 1998, 23:135-141.
  
- Choi, U. *Electrorheology properties of chitosan suspension*. *Colloids and Surfaces*, 1999, 157:193-202.
  
- Darby, R. *Viscoelastic Fluids: An Introduction to their Properties and Behavior*. New York, 638p, 1976.
  
- Desbrières, J.; Martinez, C.; Rinaudo, M. *Hydrophobic derivatives of chitosan: characterization and rheological behaviour*. *Biological Macromolecules*, 1996, 19:21-28.
  
- Domard, A.; André, S.D. *Chitosan behaviours in a dispersion of undecylenic acid structural parameters*. *Carbohydrate Polymers*, 1994, 24:177-184.
  
- Draget, K.I. *Associating phenomena in highly acetylated chitosan gels*. *Polymer Gels and Networks*, 1996, 4:143-151.
  
- Edwards, W.; Leukes, W.D.; Rose, P.D.; Burton, S.G. *Immobilization of polyphenol oxidase on chitosan-coated polysulphone capillary membranes for improved phenolic effluent bioremediation*. *Enzyme and Microbial Technology*, 1999, 25:769-773.
  
- Ferry, J.D. *Viscoelastic Properties of Polymers*. New York: John Wiley & Sons, p.33-79, 1980.

- Gaserod, O.; Sannes, A.; Braek, G.S. *Microcapsules of alginate-chitosan. A study of capsule stability and permeability*. *Biomaterials*, 1999, 20:773-783.
  
- Genta, I.; Costantini, M.; Asti, A.; Conti, B.; Montanari, L. *Influence of glutaraldehyde on drug release and mucoadhesive properties of chitosan microspheres*. *Carbohydrate Polymers*, 1998, 36:81-88.
  
- Hearn, E.J. *Mechanics of Materials*. London: Pergamon Press, p.1-22, 1977.
  
- Huang, R.Y.M.; Pal, R.; Moon, Y.G. *Crosslinked chitosan composite membrane for the pervaporation dehydration of alcohol mixtures and enhancement of structural stability of chitosan/polysulfone composite membranes*. *Journal Membrane Science*, 1999, 160:17-30.
  
- Ilyina, A.V.; Tatarinova, N.Y.; Varlamov, V.P. *The preparation of low-molecular-weight chitosan using chitinolytic complex from Streptomyces kurssanovii*. *Process Biochemistry*, 1999, 34:875-878.
  
- Jiang, H.; Su, W.; Mather, P.T.; Bunning, T.J. *Rheology of highly swollen chitosan/polyacrylate hydrogels*. *Polymer*, 1999, 40:4593-4602.
  
- Jiang, W.H.; Han, S.J. *The interactions of chitosan-poly(ethylene glycol) in the presence of added salt in water: viscosity effect*. *European Polymer Journal*, 1999, 35:2079-2085.
  
- Kasaai, M.; Charlet, G.; Arul, J. *Master curve for concentration dependence of semi-dilute solution viscosity of chitosan homologues: the Martin equation*. *Food Research International*, 2000, 33:63-67.

- Kasaai, M.; Arul, J.; Chin, S.L.; Charlet, G. *The use of intense femtosecond laser pulses for the fragmentation of chitosan*. *Journal of Photochemistry and Photobiology*, 1999, 120:201-205.
- Lapasin, R.; Prici, S. *Rheology of Industrial Polysaccharides: Theory and Applications*. London, 620p, 1995.
- Lu, J.X.; Prudhommeaux, A.M.; Sedel, L.; Guillemin, G. *Effects of chitosan on rat knee cartilages*. *Biomaterials*, 1999, 20:1937-1944.
- Mark, J.E.; Eisenberg, A.; Graessley, W.W.; Mandelkern, L.; Samulaki, E.T.; Koenig, J.L.; Wignall, G.D. *Physical Properties of Polymers*. Washington: American Chemical Society, p.97-143, 1993.
- Mi, F.L.; Kuan, C.Y.; Shyu, S.S.; Lee, S.T.; Chang, S.F. *The study of gelation kinetics and chain-relaxation properties of glutaraldehyde-cross-linked chitosan gel and their effects on microspheres preparation and drug release*. *Carbohydrate Polymers*, 2000, 41:389-396.
- Mi, F.L.; Shyu, S.S.; Chen, C.T.; Schoung, J.Y. *Porous chitosan microsphere for controlling the antigen release of Newcastle disease vaccine: preparation of antigen-adsorbed microsphere and in vitro release*. *Biomaterials*, 1999, 20:1603-1612.
- Minamisawa, H.; Kuroki, H.; Arai, N.; Okutani, T. *Coprecipitation of ruthenium with chitosan and its determination by graphite furnace atomic absorption spectrometry*. *Analytica Chimica Acta*, 1999, 398:289-296.

- Monsan, P.; Puzo, G.; Mazarguil, H. *Étude du mécanisme d'établissement des liaisons glutaraldéhyde-protéines*. Biochimie, 1975; 57: 1281-1291.
- Monteiro, O.A.C.; Airoldi, C. *Some studies of crosslinking chitosan-glutaraldehyde interaction in a homogeneous system*. Biological Macromolecules, no prelo, 1999.
- Moreno, J.; Vargas, M.A.; Madiedo, J.M.; Muñoz, J.; Rivas, J.; Gerrero, M.G. *Chemical and rheological properties of an extracellular polysaccharide produced by the Cyanobacterium Anabaena sp.ATCC 33047*. Biotechnology and Bioengineering, 2000, 67:283-290.
- Morris, E.R. *The Structure, Dynamics and Equilibrium Properties of Colloidal Systems*. London: Nato Scientific, p.449-470, 1990.
- Muzzarelli, R.A.A.; Peter, M.G. *Chitin Handbook*. Italy: Pergamon Press, 1977.
- Nam, S.Y.; Lee, Y.M. *Pervaporation of ethylene glycol-water mixtures. Pervaporation performance of surface crosslinked chitosan membranes*. Journal of Membrane Science, 1999, 153:155-162.
- Pan, J.R.; Huang, C.; Chen, S.; Chung, Y.C. *Evaluation of a modified chitosan biopolymer for coagulation of colloidal particles*. Colloids and Surfaces, 1999, 147:359-364.
- Peniche, C.; Monal, W.A.; Davidenko, N.; Sastre, R.; Gallardo, A.; Román, J.S. *Self-curing membranes of chitosan/PAA IPNs obtained by radical polymerization: preparation, characterization and interpolymer complexation*. Biomaterials, 1999, 20:1869-1878.

- Pogodina, N.V.; Pavlov, G.M.; Bushin, S.V.; Melnikov, A.B.; Lysenko, Y.B.; Nudga, L.A.; Marsheva, V.N.; Marchenko, G.N.; Tsvetkov, V.N. *Conformational characteristics of chitosan molecules as demonstrated by diffusion-sedimentation analysis and viscometry*. Polymer Science, 1986, 28:251-259.
- Rinaudo, M.; Pavlov, G.; Desbrières, J. *Influence of acetic acid concentration on the solubilization of chitosan*. Polymer, 1999, 40:7029-7032.
- Rueda, D.R.; Secall, T.; Bayer, R.K. *Differences in the interaction of water with starch and chitosan films as revealed by infrared spectroscopy and differential scanning calorimetry*. Carbohydrate Polymer, 1999, 40:49-56.
- Schramm, G. *A Practical Approach to Rheology and Rheometry*. Germany: HAAKE, 284p, 1994.
- Shahidi, F.; Arachchi, J.K.V.; Jeon, Y.J. *Food applications of chitin and chitosans*. Food Science & Technology, 1999, 10:37-51.
- Shigemasa, Y.; Usui, H.; Morimoto, M.; Saimoto, H.; Okamoto, Y.; Minami, S.; Sashiwa, H. *Chemical modification of chitin and chitosan 1: preparation of partially deacetylated chitin derivatives via a ring-opening reaction with cyclic acid anhydrides in lithium chloride/N,N-dimethylacetamide*. Carbohydrate Polymers, 1999, 39:237-243.
- Simionescu, A.; Simionescu, D.; Deac, R. *Lysine-enhanced glutaraldehyde crosslinking of collagenous biomaterials*. Biomed, 1991, 25: 1495-1505.
- Steffe, J.F. *Rheological Methods in Food Process Engineering*. 2<sup>o</sup>ed, 412p, Michigan State University, USA, 1996.

- Tsigos, I.; Martinou, A.; Kafetzopoulos, D.; Bouriotis, V. *Chitin deacetylases: new, versatile tools in biotechnology*. Tibtech, 2000, vol.18, p305-311.
  
- Terbojevich, M.; Cosani, A. *Molecular weight determination of chitin and chitosan*. European Chitin Society, 1997, p87-101.
  
- Tojima, T.; Katsura, H.; Nishiki, M.; Tokura, S.; Sakairi, N. *Chitosan beads with pendant  $\alpha$ -cyclodextrin: preparation and inclusion property to nitrophenolates*. Carbohydrate Polymers, 1999, 40:17-22.
  
- Yalpani, M. *Industrial Polysaccharides*. Amsterdam: Elsevier, 408p, 1987.
  
- Zhang, H.; Du, Y.; Yu, X.; Mitsutomi, M.; Aiba, S. *Preparation of chitooligosaccharides from chitosan by a complex enzyme*. Carbohydrate Research, 1999, 320:257-260.
  
- Zong, Z.; Kimura, Y.; Takahashi, M.; Yamane, H. *Characterization of chemical and solid state structures of acylated chitosans*. Polymer, 2000, 41:899-906.