



Estudo comparativo do comportamento reológico das blendas poliméricas: galactomanana/quitosana e galactomanana/xantana

Renato Martins Andrade¹, Lais Borges de Andrade¹, Ana Angélica Mathias Macêdo²

¹Graduandos em Licenciatura em Química – IFCE Campus Quixadá. e-mail: renato_cnpq@yahoo.com.br

²Professora/ Doutora IFCE Campus Quixadá. e-mail: anaangellica@yahoo.com.br

Resumo: Galactomananas são polissacarídeos neutros, interagem sinergeticamente com vários polissacarídeos, tais como quitosana e xantana. Quitosana é um polissacarídeo policatiônico amino, obtido pela desacetilação da quitina. Xantana é um polissacarídeo aniônico, produzido por bactérias do gênero *Xanthomonas*. Este estudo tem como objetivo comparar o comportamento reológico das blendas poliméricas galactomanana/quitosana e galactomanana/xantana. Utilizou-se galactomanana de *Adenantha pavonina* L., quitosana e xantana de procedência Sigma/Aldrich. As soluções de galactomanana, quitosana e xantana foram solubilizadas em ácido acético. As blendas foram preparadas em concentrações distintas. O comportamento reológico das blendas foi avaliado em viscosímetro rotacional com diferentes intervalos de temperatura. Na comparação do comportamento reológico das blendas poliméricas estudadas foi observado que as blendas apresentaram comportamento típico de fluidos não-Newtonianos com características pseudoplásticas, o que é explicado pelo fato de que, sistemas poliméricos possuem longas cadeias entrelaçadas e enoveladas que quando estão em repouso mantêm uma ordem interna irregular o que lhes confere alta viscosidade. Foi observado ainda que a temperatura, a taxa de cisalhamento, a concentração e a velocidade de cisalhamento são fatores que alteram diretamente a viscosidade das blendas galactomanana/quitosana e galactomanana/xantana.

Palavras-chave: *Adenantha pavonina* L., blendas poliméricas, galactomanana, quitosana, xantana

1. INTRODUÇÃO

Reologia é o estudo que descreve o comportamento deformacional de um corpo sob a influência de tensões, em determinadas condições termodinâmicas ao longo de um intervalo de tempo. O Corpo pode ser sólido, líquido ou gasoso. Os sólidos ideais deformam-se elasticamente e a energia utilizada na deformação do corpo é totalmente recuperada quando a tensão é removida, já os fluidos ideais (Newtonianos) como líquidos ou gases se deformam irreversivelmente, ou seja, eles fluem e a energia utilizada na deformação é dissipada na forma de calor, não sendo recuperada pela remoção da tensão (SCHRAMM, 2006).

Quando os fluidos Newtonianos são deformados, a tensão de cisalhamento é diretamente proporcional à taxa de deformação. Já os fluidos não-Newtonianos quando submetidos a uma deformação, podem ser classificados como dependentes ou independentes do tempo. Os fluidos com comportamento reológico independente do tempo, sob condições de temperatura e composição constantes, apresentam viscosidade aparente dependente somente da taxa de deformação ou da tensão de cisalhamento; já os fluidos com comportamento reológico dependente do tempo, a viscosidade aparente, também, depende da duração da taxa de deformação. (RAO, 1977; RAO, 1986).

O estudo reológico compreende propriedades como plasticidade, elasticidade e viscosidade. A viscosidade descreve a propriedade física de um líquido de resistir ao fluxo sob uma tensão de cisalhamento. Quanto mais viscoso um líquido maior será sua resistência ao fluxo, bem como, seu coeficiente de viscosidade. Nos gases, a viscosidade está relacionada com a transferência de impulsos devido à agitação molecular; nos líquidos relaciona-se com as forças de coesão intermolecular. A viscosidade pode depender de seis parâmetros independentes: temperatura, pressão, taxa de cisalhamento, tempo, campo elétrico e natureza físico-química da substância, como por exemplo, se o líquido é água, óleo, mel, um polímero fundido, uma solução de polímeros, dentre outros (SCHRAMM, 2006).

Polissacarídeos são polímeros naturais de média e alta massa molecular, constituídos por um único ou por diferentes tipos de monossacarídeos, diferem entre si na identidade de suas unidades monossacarídicas repetidas, nos tipos de ligações, no comprimento de suas cadeias e no grau de ramificação das cadeias (CUNHA *et al.*, 2009; LEHNINGER, 2006).

Polissacarídeos com aplicações industriais podem ser extraídos de animais, plantas, fungos, inclusive de algas e também podem ser obtidos através da fermentação microbológica. Nas plantas superiores estes podem ser obtidos de exsudatos, sementes, frutos e tubérculos (CUNHA *et al.*, 2009). As galactomananas são exemplos de polissacarídeos extraídos de plantas.

Galactomananas são polissacarídeos neutros encontrados em endosperma de sementes de leguminosas, onde desempenham papel de reserva. Podem ser obtidas também de fontes microbianas, como leveduras e fungos (DE SOUZA, 2009). A galactomanana (Figura 1) é composta de uma cadeia principal formada por unidades monossacarídicas de β -D-manopiranosas unidas por ligações glicosídicas (1 \rightarrow 4), substituídas em O-6, por unidades monossacarídicas de α -D-galactopiranosas, em graus variados, dependendo da espécie (DE MATOS, 2008).

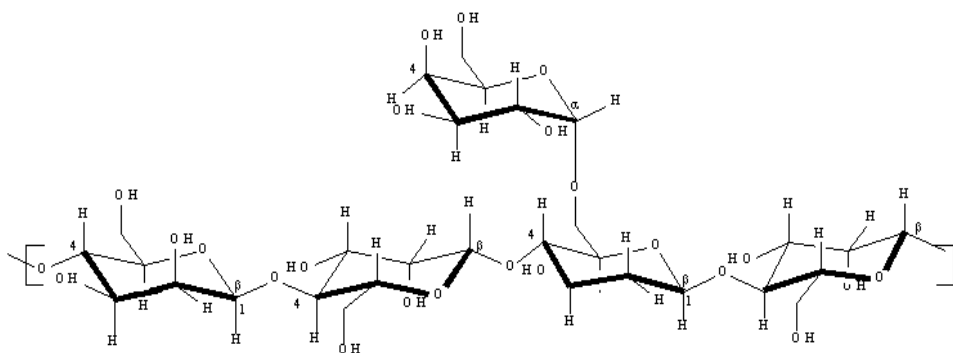


Figura 1. Estrutura química da galactomanana

Devido à sua estrutura, as galactomananas são hidrofílicas e formam soluções mucilaginosas de alta viscosidade (MATOS, 2000), além de interagir, sinergicamente, com outros polissacarídeos, tais como, xantana, ágar e carragenana, formando gel (VALENGA, 2007). Em soluções compostas apenas por galactomananas, não ocorre formação de gel (DE MATOS, 2008).

Outro polímero também muito utilizado em aplicações industriais por ser, atóxico, biodegradável e biocompatível é a quitosana (AZEVEDO *et al.*, 2007). Quitosana (Figura 2) é um polissacarídeo amino, obtido pela reação de desacetilação da quitina em meio alcalino, encontrado no exoesqueleto de crustáceos, insetos e na parede celular de fungos. Formada por unidades monoméricas de 2-amino-2-desoxi-D-glicopirranose unidas por ligações glicosídicas β -(1 \rightarrow 4), (LARANJEIRA *et al.*, 2009).

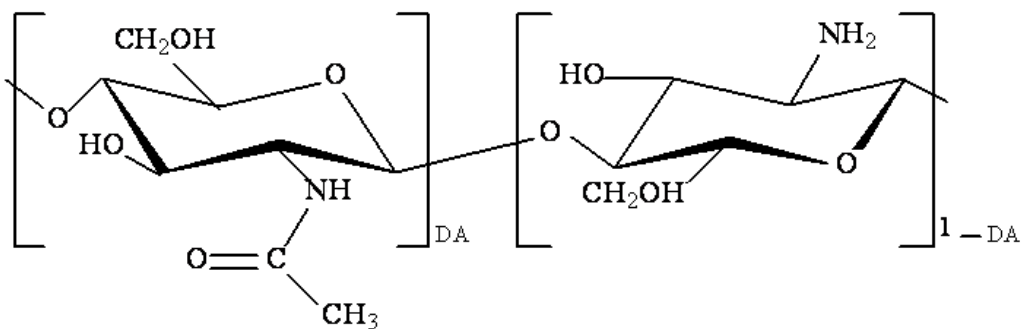


Figura 2. Estrutura química da quitosana

Em muitas aplicações industriais também se utiliza o polímero xantana, polissacarídeo extracelular produzido por bactérias do gênero *Xanthomonas*. Possui estrutura química (Figura 3) primária constituída por unidades repetidas de um pentassacarídeo, formado por duas unidades de glicose, duas de manose, uma de ácido glucurônico e grupos piruvato e acetil. A cadeia principal consiste em β -D-glicose com ligações nas posições 1 e 4. O trissacarídeo da cadeia lateral contém uma unidade de ácido D-glucurônico entre duas unidades de D-manose ligadas na posição O-3 de resíduos de glicose da cadeia principal. A unidade D-manose ligada na cadeia principal contém um grupo acetil na posição O-6 (GARCÍA-OCHOA, 2000).

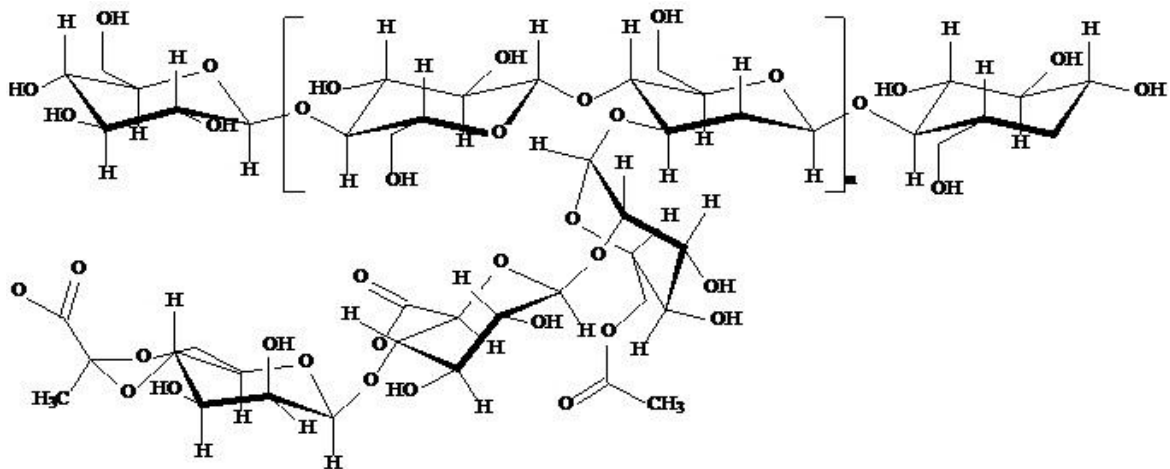


Figura 3. Estrutura química da xantana

Os polímeros podem ser utilizados sozinhos ou misturados com outros polímeros. Blendas poliméricas são misturas de dois ou mais polímeros, sem que haja ligação química entre eles, sendo compostas por soluções de polímeros (ORÉFICE *et al.*, 2004). Blendas poliméricas apresentam melhorias significativas em suas propriedades físicas, físico-químicas e de processamento quando comparadas aos polímeros puros (TONHI *et al.*, 2002).

Desse modo, este estudo foi desenvolvido com o objetivo de comparar o comportamento reológico das blendas poliméricas galactomanana/quitosana e galactomanana/xantana nas seguintes proporções 95:5, 90:10, 85:15 e 80:20, visto que, o estudo reológico de polímeros e de blendas poliméricas tem sido de grande importância para a indústria alimentícia, pois tem sido crescente a busca de diversos tipos de alimentos.

2. MATERIAL E MÉTODOS

2.1 Materiais

Nesta pesquisa utilizou-se galactomanana extraída de sementes de *Adenanthera pavonina* L. (Figura 4), bem como, quitosana de baixo peso molecular, 75-85% desacetilada e xantana, ambas de procedência SIGMA/ALDRICH.



Figura 4. Sementes de *Adenanthera pavonina* L.

2.2 Métodos

2.2.1 Obtenção de Galactomanana

A galactomanana foi obtida após aquecimento das sementes de *Adenanthera pavonina* L, por 20 minutos, seguido por intumescimento por 12 horas, a seguir foi separado manualmente o endosperma do tegumento e do embrião. O endosperma obtido foi seco em solvente orgânico, pulverizado e peneirado.

2.2.2 Preparo da Solução de Galactomanana

Dissolveu-se 20 g de galactomanana em 250 mL de ácido acético ($C_2H_4O_2$) 0,1%, em seguida acrescentou-se mais 750 mL de ácido acético homogeneizando até total solubilização. A solução foi armazenada sob refrigeração por 24 horas.

2.2.3 Preparo da Solução de Quitosana

Dissolveu-se 2,0 g de quitosana, de baixo peso molecular, em 100 mL de ácido acético ($C_2H_4O_2$) 0,1%, em seguida a solução foi colocada sob agitação até homogeneização. A solução foi armazenada sob refrigeração por 24 horas.

2.2.4 Preparo da Solução de Xantana

Dissolveu-se 2,0 g de xantana em 100 mL de ácido acético ($C_2H_4O_2$) 0,1%, até homogeneização. A solução foi armazenada sob refrigeração por 24 horas.

2.2.5 Preparo das Blendas de Galactomanana/Quitosana

As blendas poliméricas de galactomanana/quitosana foram preparadas pela adição de 5%, 10%, 15% e 20% de solução de quitosana à solução de galactomanana, após o preparo foram

armazenadas sob refrigeração por 24 horas. Após esse período as blendas foram submetidas a ensaio reológico.

2.2.6 Preparo das Blendas de Galactomanana/Xantana

As blendas poliméricas de galactomanana/xantana foram preparadas pela adição de 5%, 10%, 15% e 20% de solução de xantana à solução de galactomanana, após o preparo foram armazenadas sob refrigeração por 24 horas. Após esse período as blendas foram submetidas a ensaio reológico.

2.2.7 Ensaio Reológico

O ensaio reológico das blendas de galactomanana/quitosana e galactomanana/xantana foi realizado em viscosímetro rotacional Brookfield DV-III Rheometer, modelo V 3.1 LV com refrigerador modelo TC-500 assistido por computador, em intervalos de temperatura de 20 a 60 °C.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Quando fluidos constituídos por macromoléculas sofrem tensão, suas cadeias poliméricas se orientem na direção do fluxo. Esta orientação é alterada pelo aumento da mobilidade térmica das cadeias, que causa um aumento no número de colisões entre as cadeias, resultando em maior resistência ao escoamento, ou seja, uma maior viscosidade do fluido. Quando a velocidade ou a tensão de um sistema polimérico aumenta, o grau de orientação das cadeias também aumenta o que diminui a mobilidade térmica e, conseqüentemente, a resistência ao escoamento (LUCAS, 2001).

Pelas Figuras 5 e 6, abaixo, pode-se perceber que a viscosidade das blendas galactomanana/quitosana e galactomanana/xantana, ambas 95:5, é alterada com a variação da temperatura, sendo a viscosidade inversamente proporcional à temperatura. De modo geral, o aumento da temperatura causa um incremento na movimentação das moléculas, causando uma diminuição na viscosidade das blendas. Observa-se, também, que a taxa de cisalhamento é inversamente proporcional à viscosidade. Isso se dá devido ao aumento da taxa de cisalhamento que favorece as moléculas se alinhem na direção do fluxo.

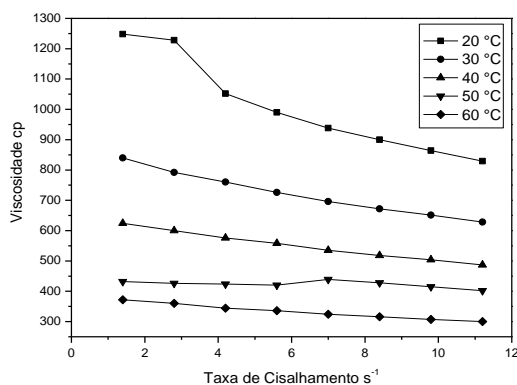


Figura 5. Curva de viscosidade da blenda galactomanana/quitosana 95:5

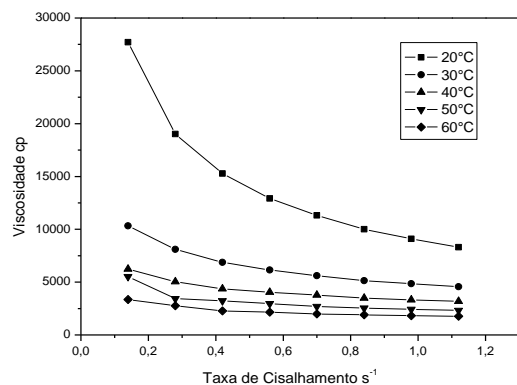


Figura 6. Curva de viscosidade da blenda galactomanana/xantana 95:5

As Figuras 7 e 8 mostram que a viscosidade, em ambas as blendas, também é alterada pela concentração de quitosana e xantana. Na blenda com 10% de quitosana, a viscosidade diminuiu quando comparada a blenda (95:5), com 5% de quitosana. A blenda com 10% de xantana apresentou comportamento semelhante quando comparada a blenda com 5% de xantana. A conformação da molécula da goma xantana muda com o aumento da temperatura, passando de uma estrutura ordenada para uma desordenada (CASAS; GARCIA-OCHOA, 2000). Esse comportamento de baixa viscosidade foi atribuído às reorganizações estruturais entre as moléculas de xantana e a galactomanana.

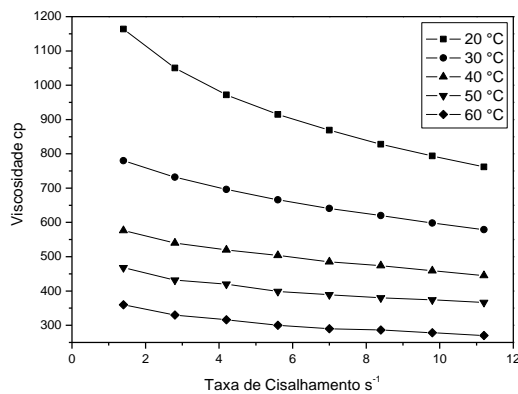


Figura 7. Curva de viscosidade da blenda galactomanana/quitosana 90:10

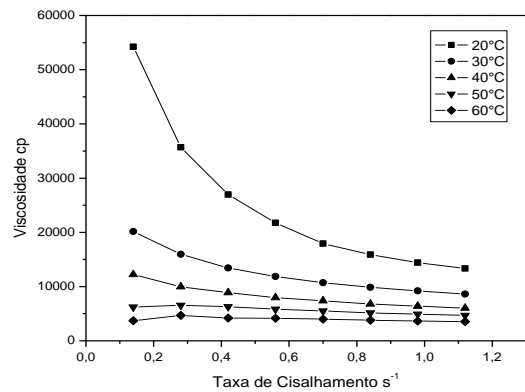


Figura 8. Curva de viscosidade da blenda galactomanana/xantana 90:10

Nas Figuras 9 e 10 observa-se que os valores de viscosidade das blendas com 15% de quitosana e 15% de xantana, decrescem, o que demonstra uma menor resistência interna ao escoamento em comparação com as blendas com 5% e 10% de quitosana e de xantana, todavia, na blenda galactomanana/quitosana (85:15), há uma alteração em 60 ° C, que pode ter sido devido a um pico de energia no momento do ensaio, devido ser um procedimento contínuo e realizado em um período longo de tempo. A blenda com 15% de xantana apresentou comportamento semelhante ao das blendas anteriores. Em todas as temperaturas, a viscosidade diminuiu progressivamente. Observa-se que com o aumento na adição de xantana às blendas, ocorre uma menor interação entre as moléculas desta com as moléculas de galactomanana.

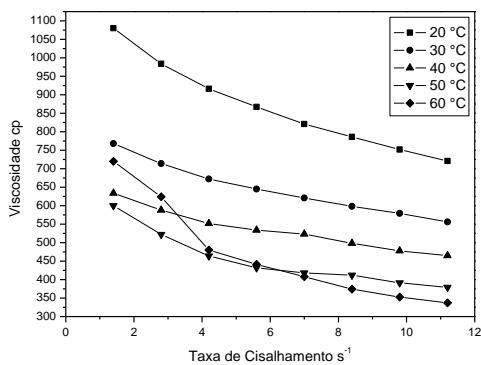


Figura 9. Curva de viscosidade da blenda galactomanana/quitosana 85:15

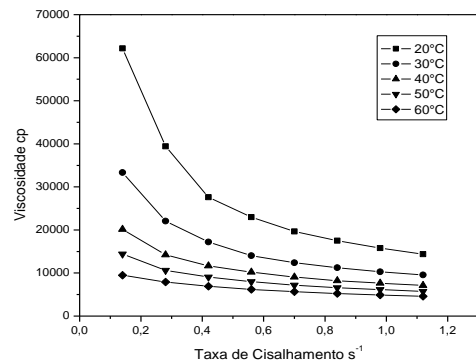


Figura 10. Curva de viscosidade da blenda galactomanana/xantana 85:15

Nas blendas poliméricas com 20% de quitosana e 20% de xantana é observado, assim como nas blendas anteriores, um decréscimo de viscosidade, como demonstrado na Figura 11 e 12, visto que a viscosidade decresceu progressivamente com o aumento da taxa de cisalhamento e da temperatura.

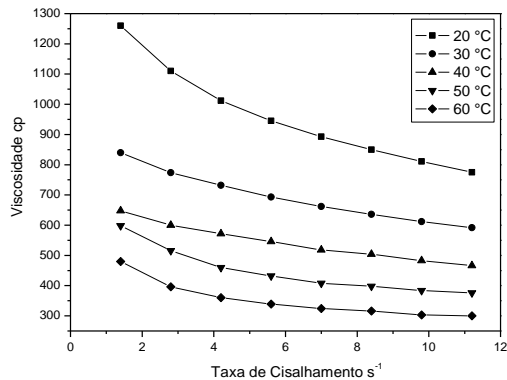


Figura 11. Curva de viscosidade da blenda galactomanana/quitosana 80:20

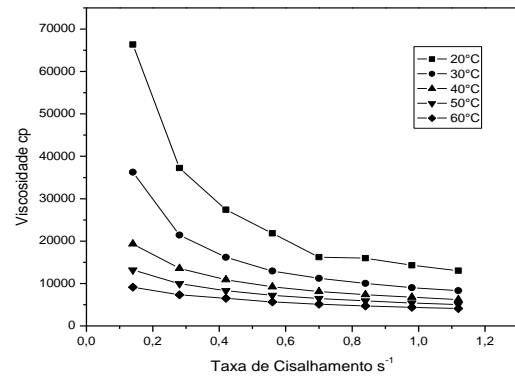


Figura 12. Curva de viscosidade da blenda galactomanana/xantana 80:20

A queda de viscosidade em ambas as blendas também pode ter ocorrido devido à degradação da cadeia polimérica ou a perda de estabilidade do sistema, causando assim a redução da viscosidade do sistema polimérico.

A perda de viscosidade de blendas poliméricas pode ocorrer devido a fatores como: adição de íons, aumento da temperatura, degradação da cadeia polimérica, perda de estabilidade do sistema, o que ocasiona diminuição da viscosidade do meio. (GHANNAM, 1998; CANDAU, 1991; BECKER, 1966 e 1983 *apud* VALENTIM, 2005.).

Observa-se que em todos os gráficos as blendas possuem comportamento típico de fluidos não-Newtonianos apresentando características pseudoplásticas, o que é explicado pelo fato de que, sistemas poliméricos possuem longas cadeias entrelaçadas e enoveladas que quando estão em repouso mantêm uma ordem interna irregular o que lhes confere alta viscosidade; com o aumento da taxa de cisalhamento o entrelaçamento é desfeito, causando uma menor resistência interna ao escoamento, ou seja, menor viscosidade (LUCAS, 2001). Porém a queda de viscosidade das blendas também é observada devido à adição de quitosana e ao aumento da temperatura.

6. CONCLUSÕES

Neste estudo comparou-se o comportamento reológico das blendas poliméricas de galactomanana/quitosana e galactomanana/xantana em concentrações e temperaturas distintas, os resultados mostraram que as blendas estudadas apresentaram comportamento reológico semelhante, visto que, em todas as curvas, a viscosidade diminuiu com o aumento da taxa de cisalhamento, da temperatura e da concentração de quitosana. As curvas de viscosidade demonstram ainda que, tanto as blendas de galactomanana/quitosana como as blendas de galactomanana/xantana apresentaram comportamento típico de fluidos não-Newtonianos com características pseudoplásticas.

Com base nesses dados, sugere-se outro estudo sobre as estatísticas dos dados obtidos para que se possa quantificar, já que este estudo foi somente para comparar o comportamento reológico das blendas poliméricas de galactomanana/quitosana e galactomanana/xantana.

AGRADECIMENTOS

Ao Departamento de Engenharia e Ciência de Materiais/UFC/Laboratório de Biomateriais pelo uso do viscosímetro, a CAPES, CNPq e FUNCAP pelo apoio financeiro e ao Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará – IFCE e Capes pelas bolsas PIBICT/IFCE concedidas.



REFERÊNCIAS

- AZEVEDO, V. V. C.; CHAVES, S. A.; BEZERRA, D. C.; FOOK, M. V. L.; COSTA, A. C. F. M. Quitina e quitosana: aplicações como biomateriais. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, Campina Grande. Disponível em: <<http://www.dema.ufcg.edu.br/revista/index.php/REMAP/article/viewFile/46/81>>. Acesso em: 20 ago. 2009.
- CUNHA, P. L. R.; DE PAULA, R. C. M.; FEITOSA, J. P. A. Polissacarídeos da biodiversidade brasileira: uma oportunidade de transformar conhecimento em valor econômico. **Química Nova**, São Paulo, v. 32, n. 3, p. 649-660, 2009.
- DE MATOS, F. C. **Caracterização Físico-Química de Galactomananas de *Adenantha pavonina* (Carolina) e *Delonix regia* (Flambuoyant) Reticuladas com Trimetafosfato de Sódio**. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós Graduação em Ciências Farmacêuticas: Universidade Estadual Paulista. Araraquara, 2008.
- DE SOUZA, C. F. **Galactomanana de Sementes de *Caesalpinia ferrea* var. *ferrea*: Estrutura, Modificação Química e Caracterização de Propriedades**. Dissertação (Mestrado) – Curso de Mestrado em Química Orgânica, Setor de Ciências Exatas: Universidade Federal do Paraná. Curitiba, 2009.
- GARCÍA-OCHOA, F., SANTOS, V. E., CASAS, J. A.; GÓMEZ, E.. **Xanthan gum: production, recovery, and properties**. *Biotechnology Advances*, 18, 7, 1 549-579, 2000.
- LARANJEIRA, M. C. M.; FÁVERE, V. T. Quitosana biopolímero funcional com potencial industrial biomédico. **Química Nova**, São Paulo, v. 32, n. 3, 2009.
- LEHNINGER, A. L.; NELSON, D. L.; COX, M. M. **Lehninger Princípios de Bioquímica**. 4. ed. São Paulo: Sarvier, 2006.
- LUCAS, E. F.; SOARES, B. G; MONTEIRO, E. **Caracterização de Polímeros: Determinação de Peso Molecular e Análise Térmica**. Rio de Janeiro: e-papers, 2001.
- MATOS, V. C. **Gomas Endospérmicas de *Delonix regia* e *Schizolobium parahybae***. Tese (Doutorado em Bioquímica) – Universidade Federal do Ceará. Fortaleza, 2000.
- ORÉFICE, R. L.; VASCONCELOS, W. L.; MORAES, M. A. S. Estabilidade de Fases em Blendas de Policarbonato-Poliestireno Avaliada por Micro-FTIR, Análise Térmica e Microscopia Eletrônica de Varredura. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, São Carlos, v. 14, n. 2, p. 129-133, 2004.
- RAO, M. A. Rheological properties of fluid foods. In: RAO, M. A.; RIZVI, S. S. H. (eds), **Engineering properties of foods**. New York: Marcel Dekker, 1986.
- RAO, M. A. Measurement of flow properties of fluid foods: developments, limitations, and interpretation of phenomena. **Journal of Texture Studies**, Trumbull, v.8, n.3, p.257-282, 1977.
- SCHRAMM, G. **Reologia e Reometria: Fundamentos Teóricos e Práticos**. São Paulo: Artliber Editora, 2006.
- TONHI, E.; PLEPIS, A. M. G. Obtenção e Caracterização de Blendas Colágeno-Quitosana. **Química Nova**, São Paulo, v. 25, n. 6, p. 943-948, 2002.
- VALENGA, F. **Estudos de Interação entre Galactomanana e Alginato e Possíveis Aplicações**. Dissertação (Mestrado) – Curso de Pós Graduação em Bioquímica, Setor de Ciências Biológicas: Universidade Federal do Paraná. Curitiba, 2007.
- VALENTIM, A. C. M.; CHAGAS, E. F.; GARCIA, R. B. Avaliação do comportamento reológico de polímeros em solução e em emulsão para aplicação em reservatórios de petróleo. Anais do **3º Congresso Brasileiro de P e D em Petróleo e Gás**. Salvador, BA, 2005.