

MEMBRANAS QUITOSANA/MONTMORILONITA: EFEITO DO TEOR DE CARGA NA PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE BIOFILMES.

III Congresso Online de Engenharia de Materiais. inscrições encerradas, 4ª edição, de 27/04/2021 a 30/04/2021
ISBN dos Anais: 978-65-89908-00-5

SILVA; Paula Sibeli Celestino da ¹, SILVA; Bárbara Stefany Lima da ², ANDRADE; André Luís Simões ³, DUARTE; Izarelli da Silva ⁴, ANDRADE; Daniela de Lourdes Anjos Coutinho Simões ⁵

RESUMO

Resumo: Neste trabalho, biofilmes de quitosana/argila, foram preparados pelo método casting) para serem futuramente empregados como matriz suporte para sistemas de liberação controlada (SLC). O objetivo foi avaliar o efeito do teor de argila (carga) na preparação e caracterização de biofilmes empregando quitosana como matriz. Foram preparados filmes de quitosana pura (QT) e contendo argila, nas proporções de 5:1 (QTA5:1) e 10:1 (QTA10:1) em massa de argila. As amostras foram caracterizadas por Fluorescência de Raios X (FRX), Espectroscopia na Região do Infravermelho (FTIR) e Microscopia Ótica (MO). Através da análise de FRX, foi possível confirmar a presença dos componentes da argila bentonita nos filmes, onde encontrou-se traços de elementos característicos dessas argilas como Si, Al, Fe e Na. O filme QT apresentou elementos como Mg, K e Ca, possivelmente correspondentes ao processo incompleto de desacetilação da quitina. No FTIR do filme QT, foi possível ver bandas características às ligações de quitosana, como O-H, C=O e C-O-C. Já para os filmes com argila, além dessas, notou-se bandas características das ligações Si-O-Si da montmorilonita da argila. Através das imagens de MO, foi possível observar no filme QT uma superfície lisa e regular com a presença de imperfeições ainda indefinidas, um estudo futuro poderá determinar se tratam-se de bolhas, poros ou pontos de gel de quitosana insolúvel. Entretanto, o que se pode avaliar é que a presença de tais “defeitos” pode comprometer as propriedades mecânicas dos filmes, podendo atuar como concentradores de tensão. Nos filmes QT5:1 e QT10:1, observou-se a presença de diversas partículas ao longo da matriz, de tamanhos variados com possíveis aglomerados de partículas da carga, sendo esse efeito mais pronunciado para a composição com maior teor de carga (QT 5:1), como esperado.

Palavras- chave: biofilmes, quitosana, argila.

Abstract: In this work, chitosan / clay biofilms were prepared by the casting method to be used in the future as a support matrix for controlled release systems (SLC). The objective was to evaluate the effect of the clay content (filler) in the preparation and characterization of biofilms using chitosan as a matrix. Films of pure chitosan (QT) and with clay, in the proportions 5: 1 (QTA5: 1) and 10: 1 (QTA10: 1) masses of clay, were prepared. The samples were characterized by X-ray Fluorescence (FRX), Infrared Spectroscopy (FTIR) and Optical Microscopy (MO). Through the FRX analysis, it was possible to confirm the presence of the components of the bentonite clay in the films, where traces of characteristic elements of these clays such as Si, Al, Fe and Na were found. The QT film presented elements such as Mg, K and Ca, possibly corresponding to the incomplete chitin deacetylation process. In the FTIR of the QT film, it was possible to see bands characteristic to the chitosan bonds, such as O-H, C = O and C-O-C. For the films with clay, in addition to these, bands characteristic of the Si-O-Si connections of montmorillonite clay were noted. Through the MO images, it was possible to observe in the QT film a smooth and regular surface with the presence of imperfections still undefined, a future study will be able

¹ Universidade Federal Rural de Pernambuco - Unidade Acadêmica do Cabo de Santo Agostinho, paulasibeli@hotmail.com

² Universidade Federal Rural de Pernambuco - Unidade Acadêmica do Cabo de Santo Agostinho, barbaralimastefany@gmail.com

³ Universidade Federal Rural de Pernambuco - Programa de Pós-graduação em Engenharia Aeroespacial Rede Nordeste Aeroespacial, andre.alsa@ufpe.br

⁴ Universidade Federal Rural de Pernambuco, d_izarelli@hotmail.com

⁵ Universidade Federal Rural de Pernambuco - Unidade Acadêmica do Cabo de Santo Agostinho, dlacs.andrade@gmail.com

to determine if they are bubbles, pores, or insoluble chitosan gel points. However, what can be evaluated is that the presence of such "defects" can affect the mechanical properties of the films and can act as stress concentrators. In the films QTA5: 1 and QTA10: 1, it was observed the presence of several particles along the matrix, of varying sizes with possible particle clusters of the filler, this effect being more pronounced for the composition with greater clay content (QTA 5 : 1), as expected.

Keywords: biofilms, chitosan, clay.

INTRODUÇÃO

O avanço tecnológico tem impulsionado a busca por materiais alternativos nos diversos campos da indústria para promover o bom desempenho e diminuir os custos na geração de um produto, nesse contexto, pesquisas com polímeros das mais variadas fontes têm sido alvo de grande interesse no mercado (ALMEIDA et al., 2019; ROCHA et al., 2020).

Dentre os polímeros estudados, os biopolímeros tem se destacado por serem em sua maioria, materiais biodegradáveis, sendo ideal para a substituição de polímeros sintéticos. Os biopolímeros são originários de sistemas biológicos ou matérias primas renováveis, tais como milho, cana de açúcar, celulose, quitina, entre outros. Estes, devido a biocompatibilidade e biodegradabilidade podem ser utilizados nas mais diversas áreas tais como na produção de garrafas, artigos biomédicos e agentes de reforço. (DIAS et al., 2018).

Entre os inúmeros biopolímeros existentes, destaca-se a quitosana [$(C_6H_{11}O_4N)_n$], polissacarídeo do tipo amino, obtido por N-desacetilação em uma extensão variável da quitina, e que tem uma estrutura química primária formada pela repetição de unidades unidas por ligações β (1g4) 2-acetamida-2-deoxi- β -D-glucano (N-acetil-D-glucosamina) e (1g4) 2-amino-2-deoxi- β -D-glucano (D-glucosamina). A quitina constitui a maior fração dos exoesqueletos de insetos e crustáceos (ALMEIDA et al., 2019), sendo considerada como o segundo biopolímero mais abundante da terra, ficando atrás apenas da celulose (LI et al., 2020).

A quitosana tem inúmeras propriedades e características interessantes, tais como o fato de ser biodegradável, biocompatível, não tóxica além de apresentar atividade antimicrobiana, somado a isso o fato de ter um baixo custo (QIAO et al., 2021; XIE et al., 2020). Uma série de aplicações da quitosana são encontradas em diversas áreas tais como: materiais biomédicos e farmacêuticos; cosméticos; engenharia biomédica de tecidos artificiais; agricultura; cromatografia analítica; aditivos alimentares e engenharia hídrica (MUXIKA et al., 2017). No entanto, a quitosana tem baixa resistência à água, propriedades mecânicas e térmicas fracas, limitando assim sua aplicação em filmes funcionais. Essas desvantagens são atribuídas à sua natureza hidrofílica. Um método comumente utilizado para melhorar suas propriedades mecânicas e de barreira é pela adição de reforços em nanoescala nas suas cadeias (AMBROGI et al., 2017; KUSMONO; ABDURRAHIM, 2019).

A argila montmorilonita, silicato em camadas pertencente ao grupo das esmectitas 2:1, tem sido amplamente utilizada como um reforço eficaz em sistemas híbridos de matriz polimérica pelo fato de consistir em várias camadas de silicato, alta proporção de área/volume de superfície e forte interação com a matriz polimérica. Além disso, é abundante, de baixo custo, biocompatível, atóxica e estável sob condições ácidas (MESSA et al., 2016).

Nesse contexto o objetivo deste trabalho foi avaliar o efeito do teor de argila (carga)

¹ Universidade Federal Rural de Pernambuco - Unidade Acadêmica do Cabo de Santo Agostinho, paulasibeli@hotmail.com

² Universidade Federal Rural de Pernambuco - Unidade Acadêmica do Cabo de Santo Agostinho, barbaralimastefany@gmail.com

³ Universidade Federal Rural de Pernambuco - Programa de Pós-graduação em Engenharia Aeroespacial Rede Nordeste Aeroespacial, andre.alsa@ufpe.br

⁴ Universidade Federal Rural de Pernambuco, d_izarelli@hotmail.com

⁵ Universidade Federal Rural de Pernambuco - Unidade Acadêmica do Cabo de Santo Agostinho, dlacs.andrade@gmail.com

METODOLOGIA

Os filmes de quitosana pura (QT) e com argila (QT5:1 e QT10:1) foram preparados via casting seguindo método descrito por (DARDER et al., 2005) onde: uma solução filmogênica foi preparada pela dissolução de quitosana em uma solução a 2% (v/v) de ácido acético sob agitação magnética. Em seguida, essa solução foi filtrada a vácuo para remover o material insolúvel. Posteriormente, o filtrado foi vertido em placas de Petri e conduzido à secagem (evaporação do solvente) para formação dos filmes. Para assegurar a completa remoção dos resíduos ácidos os biofilmes foram imersos em uma solução de hidróxido de sódio a 1M, depois lavados com água destilada até pH neutro e secos à temperatura ambiente. A preparação dos filmes de quitosana/argila também seguiu o mesmo método, porém, após obtida a solução de quitosana, esta teve seu pH ajustado para 4,9 e em seguida foi adicionada à mesma uma solução argila/água destilada nas proporções 5:1 e 10:1 em massa de argila, previamente preparada. As soluções QT/argila foram mantidas sob agitação por (tempo e temperatura), e em seguida vertidas em placas de Petri para secagem. Após secos os filmes também foram neutralizados. Todas as amostras foram caracterizadas por Fluorescência de Raios X (FRX), Espectroscopia na Região do Infravermelho (FTIR) e Microscopia Ótica (MO).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A análise de FRX foi realizada para verificar a presença dos componentes da argila bentonita nos filmes de forma qualitativa. Foram encontrados nos filmes elementos característicos das argilas bentoníticas como, Si, Al, Fe e Na, onde o mesmo foi observado por Leite (2010) quando estudou a argila Argel para utilização em nanocompósitos à base de PET e por Machado (2018) quando caracterizou e estudou o comportamento das argilas bentoníticas. Tal resultado se deve ao fato de que o processo de desacetilação da quitina dificilmente ocorre na sua totalidade, sendo necessário sucessivas desacetilações para que a conversão seja de 100%, o que seria oneroso (HABITZREUTER, 2016). Esse fato pode justificar o fato do filme de quitosana pura apresentar na análise elementos correspondentes a quitina como Mg, K e Ca (COLINA RINCÓN et al., 2017).

Na Figura 1 estão apresentados os resultados do FTIR das amostras dos filmes de quitosana pura e com argila. No espectro da quitosana, podemos observar quatro regiões características: a primeira (I) localizada na faixa de 3600-3100 cm^{-1} , atribuída à vibração dos estiramentos dos grupos O-H e N-H. Esta banda tem relação direta com as ligações de hidrogênio entre as moléculas de quitosana; a segunda (II) região possui dois picos localizados em 2918 cm^{-1} e 2873 cm^{-1} , referente aos estiramentos assimétricos e simétricos do grupo -CH, respectivamente; a terceira (III) região é constituída pela banda da amida I localizada em torno de 1640 cm^{-1} , relacionada ao estiramento do grupo carbonila (C=O), e da amida II, próxima a 1550 cm^{-1} relacionada aos estiramentos -NH₂; por fim, a quarta (IV) região localizada em 1150-930 cm^{-1} é resultado dos estiramentos de C-O nas ligações C-OH e C-O-C (LIU et al., 2013).

Na região entre 1004 - 1045 cm^{-1} são observadas as bandas características das ligações Si-O-Si da montmorilonita da argila e em torno de 915 e 523 cm^{-1} correspondentes às camadas octaédricas do aluminossilicato Si-O-Al. Observa-se ainda uma banda em torno de 3626 cm^{-1} atribuída à vibração de estiramento do grupo hidroxílico. Em aproximadamente 3400 cm^{-1} observam-se vibrações de estiramento do grupo OH referente à água adsorvida presente na esmectitas (BASTOS, 2012).

¹ Universidade Federal Rural de Pernambuco - Unidade Acadêmica do Cabo de Santo Agostinho, paulasibeli@hotmail.com

² Universidade Federal Rural de Pernambuco - Unidade Acadêmica do Cabo de Santo Agostinho, barbaralimastefany@gmail.com

³ Universidade Federal Rural de Pernambuco - Programa de Pós-graduação em Engenharia Aeroespacial Rede Nordeste Aeroespacial, andre.alsa@ufpe.br

⁴ Universidade Federal Rural de Pernambuco, d_izarelli@hotmail.com

⁵ Universidade Federal Rural de Pernambuco - Unidade Acadêmica do Cabo de Santo Agostinho, dlacs.andrade@gmail.com

Na Figura 2, são ilustrados os resultados das MO dos filmes obtidos. As micrografias mostram uma alteração na morfologia das superfícies dos filmes de quitosana com a adição do reforço.

Observa-se na amostra da quitosana pura (QT) uma superfície lisa e regular. Esse fato também foi percebido por Souza Neto e colaboradores (2019) quando desenvolveram e caracterizaram membranas de quitosana. Porém, observa-se a presença de falhas (destaque em vermelho) difíceis de identificar, não podendo concluir através da técnica se tratam-se de bolhas, poros ou da própria quitosana na forma de pontos de gel oriundas do processo. Independentemente do que seja, tais “defeitos” podem comprometer outras propriedades como as mecânicas, por exemplo, atuando como concentradores de tensão. As micrografias mostram uma alteração na morfologia das superfícies dos filmes de quitosana com o conteúdo de reforço. Nas micrografias das Figura 2 (b) e 2 (c), tem-se através de uma análise qualitativa, a presença de diversas partículas ao longo da matriz, de tamanhos variados (regiões mais escuras), com a formação de pequenas aglomerações em alguns pontos provocadas possivelmente pela aglomeração das partículas da carga como também visto por Shah e colaboradores (2016),^b em seus estudos. Esse efeito foi mais pronunciado para a composição com maior teor de carga (QT 5:1), como esperado.

CONCLUSÕES

As análises de FRX apresentaram elementos característicos das argilas bentoníticas, confirmando assim a presença do silicato nos filmes. A espectroscopia mostrou bandas características dos constituintes dos filmes quitosana e argila bentonita. Com a microscopia óptica foi possível observar uma superfície lisa e regular para o filme de quitosana pura e possíveis reaglomerações da carga nos filmes contendo argila. Com esses resultados, podemos concluir que a argila se trata de uma bentonita composta principalmente de montmorilonita e que quanto maior o teor de carga, maior será a presença de aglomerados ao longo da matriz.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALMEIDA, R. S. et al. Produção, caracterização e avaliação in vitro de partículas de quitosana e hidroxiapatita para substituição óssea. *Cerâmica*, v. 65, n. 376, p. 569–577, dez. 2019.

AMBROGI, V. et al. Montmorillonite–chitosan–chlorhexidine composite films with antibiofilm activity and improved cytotoxicity for wound dressing. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 491, p. 265–272, abr. 2017.

BASTOS, C. DOS A. Obtenção de nanocompósitos a base de bentonita, amido e quitosana. Dissertação de Mestrado—São Paulo: Universidade de São Paulo, 2012.

COLINA RINCÓN, M. N. et al. Extracción de quitina utilizando ácido láctico. *Revista Bases de la Ciencia*. e-ISSN 2588-0764, v. 2, n. 2, p. 1, 31 ago. 2017.

DARDER, M.; COLILLA, M.; RUIZ-HITZKY, E. Chitosan-clay nanocomposites: application as electrochemical sensors. *Applied Clay Science*, v. 28, n. 1–4, p. 199–208, jan. 2005.

¹ Universidade Federal Rural de Pernambuco - Unidade Acadêmica do Cabo de Santo Agostinho, paulasibeli@hotmail.com

² Universidade Federal Rural de Pernambuco - Unidade Acadêmica do Cabo de Santo Agostinho, barbaralimastefany@gmail.com

³ Universidade Federal Rural de Pernambuco - Programa de Pós-graduação em Engenharia Aeroespacial Rede Nordeste Aeroespacial, andre.alsa@ufpe.br

⁴ Universidade Federal Rural de Pernambuco, d_izarelli@hotmail.com

⁵ Universidade Federal Rural de Pernambuco - Unidade Acadêmica do Cabo de Santo Agostinho, dlacs.andrade@gmail.com

DIAS, J. G. S. et al. EVALUATION OF THE BARRIER PROPERTIES OF CHITOSAN/MONTMORILLONITE FILMS FOR KALE COATING (*Brassica oleracea* L. var. *acephala*). *Rev. Bras. de Iniciação Científica*, v. 5, n. 3, p. 16–27, 2018.

HABITZREUTER, F. Avaliação das características físico-químicas e citotóxicas de membranas de gelatina/quitosana com hidroxiapatita obtidas por precipitação in situ. *Dissertação de Mestrado—Pirassununga: UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO*, 2016.

KUSMONO; ABDURRAHIM, I. Water sorption, antimicrobial activity, and thermal and mechanical properties of chitosan/clay/glycerol nanocomposite films. *Heliyon*, v. 5, n. 8, p. e02342, ago. 2019.

LEITE, I. F. Estudo Experimental e Teórico Sobre o Comportamento de Intercalação de Sais Orgânicos em Argilas e Seu Efeito nas Propriedades de Nanocompósitos à Base de PET. *Tese de Doutorado—Recife - PE: UFPE*, 2010.

LI, B. et al. Drug-loaded chitosan film prepared via facile solution casting and air-drying of plain water-based chitosan solution for ocular drug delivery. *Bioactive Materials*, v. 5, n. 3, p. 577–583, set. 2020.

LIU, H. et al. Preparation and characterization of glycerol plasticized (high-amylose) starch–chitosan films. *Journal of Food Engineering*, v. 116, n. 2, p. 588–597, maio 2013.

MACHADO, M. C. P. et al. Study of the behavior and characterization of bentonitic clays after lyophilization process. *Cerâmica*, v. 64, n. 370, p. 207–213, jun. 2018.

MESSA, L. et al. Híbridos de quitosana-argila para encapsulamento e liberação sustentada do fertilizante nitrato de potássio. *Química Nova*, v. 39, p. 1215–1220, 20 jul. 2016.

MUXIKA, A. et al. Chitosan as a bioactive polymer: Processing, properties and applications. *International Journal of Biological Macromolecules*, v. 105, p. 1358–1368, dez. 2017.

QIAO, C. et al. Structure and properties of chitosan films: Effect of the type of solvent acid. *LWT*, v. 135, p. 109984, jan. 2021.

ROCHA, A. M. et al. Application of cassava starch and corn starch biopolymer in guava postharvest conservation. *Brazilian Journal of Development*, v. 6, n. 2, p. 6658–6680, 2020.

SHAH, K. J. et al. Effect of organic modifiers on dispersion of oronoclay in polymer nanocomposites to improve mechanical properties. v. 97, p. 525–532, 2016.

SOUZA NETO, A. A. et al. Desenvolvimento e caracterização de membranas de quitosana / *Cissus Verticillata* (L.) Nicolson & C.E. Jarvis. *Matéria* (Rio de Janeiro), v. 24, n. 3, p. e12393, 2019.

XIE, M. et al. Chitosan nanocomposite films based on halloysite nanotubes modification for potential biomedical applications. *International Journal of Biological Macromolecules*, v. 151, p. 1116–1125, maio 2020.

AGRADECIMENTOS

¹ Universidade Federal Rural de Pernambuco - Unidade Acadêmica do Cabo de Santo Agostinho, paulasibeli@hotmail.com

² Universidade Federal Rural de Pernambuco - Unidade Acadêmica do Cabo de Santo Agostinho, barbaralimastefany@gmail.com

³ Universidade Federal Rural de Pernambuco - Programa de Pós-graduação em Engenharia Aeroespacial Rede Nordeste Aeroespacial, andre.alsa@ufpe.br

⁴ Universidade Federal Rural de Pernambuco, d_izarelli@hotmail.com

⁵ Universidade Federal Rural de Pernambuco - Unidade Acadêmica do Cabo de Santo Agostinho, dlacs.andrade@gmail.com

CNPq, UFRPE, UCASA, UFPE.

PALAVRAS-CHAVE: biofilmes, quitosana, argila

¹ Universidade Federal Rural de Pernambuco - Unidade Acadêmica do Cabo de Santo Agostinho, paulasibeli@hotmail.com
² Universidade Federal Rural de Pernambuco - Unidade Acadêmica do Cabo de Santo Agostinho, barbaralimastefany@gmail.com
³ Universidade Federal Rural de Pernambuco - Programa de Pós-graduação em Engenharia Aeroespacial Rede Nordeste Aeroespacial, andre.alsa@ufpe.br
⁴ Universidade Federal Rural de Pernambuco, d_izarelli@hotmail.com
⁵ Universidade Federal Rural de Pernambuco - Unidade Acadêmica do Cabo de Santo Agostinho, dlacs.andrade@gmail.com