

AVALIAÇÃO DA CRISTALINIDADE DE BLENDA POLIMÉRICAS DE CELULOSE BACTERIANA E ALGINATO DE SÓDIO EM DIFERENTES COMPOSIÇÕES

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; Girlaine Santos da ¹, CAETANO; Viviane Fonseca ², ALMEIDA; Yêda Medeiros Bastos de ³, VINHAS; Glória Maria ⁴

RESUMO

1. RESUMO Neste estudo foram produzidas blendas poliméricas de celulose bacteriana (CB) e alginato de sódio (AL) em diferentes composições. Os filmes foram produzidos e avaliados por Espectroscopia de Infravermelho (IR) e difratometria de raios-X (DRX). Através do IR, foi possível verificar a presença dos principais grupos funcionais presentes na estrutura das blendas de CB e AL. A partir dos resultados do DRX, observou-se que o aumento percentual em massa da CB ocasionou em um aumento do grau de cristalinidade das blendas.

2. ABSTRACT In this study, polymeric blends of bacterial cellulose (CB) and sodium alginate (AL) were produced in different compositions. The films were produced and evaluated by Infrared Spectroscopy (IR) and X-ray diffraction (XRD). Through the IR, it was possible to verify the presence of the main functional groups present in the structure of the blends of CB and AL. From the results of the DRX, it was observed that the percentage increase in mass of the CB caused an increase in the degree of crystallinity of the blends.

3. INTRODUÇÃO

Os biopolímeros podem ser definidos como polímeros naturais produzidos integralmente por organismos vivos, sendo degradáveis biologicamente (ANDRADE et al., 2001). São derivados da biomassa animal, vegetal ou microbiana e possuem importância na diminuição das reservas de petróleo e dos impactos ambientais relacionados à utilização dos polímeros de origem sintética. Podem ser polissacarídeos, lipopolissacarídeos, glicolipídios, polihidroxialcanoatos ou proteínas (KANMANI et al., 2017).

A celulose bacteriana é um biopolímero que apresenta excelentes características, dentre elas tem-se alta pureza, alta cristalinidade, alta resistência à tração, atoxidade, alta capacidade de retenção de água, biocompatibilidade e biodegradabilidade (SILVA et al., 2020). Devido a essas características únicas e diferenciadas, a CB vem sendo empregada em diversos setores, como alimentício, farmacêutico (TILAK, SANJEEV, MARIMUTHU & UTHANDI, 2020), médico (DUARTE, et al., 2015), engenharia (BEEKMANN, et al., 2020), meio ambiente e moda (HUSSAIN, SAJJAD, KHAN & WAHID, 2019).

Neste contexto, tem-se também o alginato de sódio que é um biopolímero comumente extraído na forma de um sal sódico do ácido algínico da parede celular de algumas espécies de algas. Também apresenta excelentes propriedades, como biocompatibilidade, biodegradabilidade, não imunogenicidade, baixo custo, viscosificação e capacidade de

¹ Universidade Federal de Pernambuco, lane_santos13@hotmail.com

² Universidade Federal de Pernambuco, viviane_fc@yahoo.com.br

³ Universidade Federal de Pernambuco, yedamba1@gmail.com

⁴ Universidade Federal de Pernambuco, gmvinhas@yahoo.com.br

geleificação na presença de cátions multivalentes (DA SILVA, 2016).

Segundo Luna et al. (2015), as blendas poliméricas consistem em sistemas formados pela mistura de dois ou mais polímeros com a finalidade de adquirir propriedades desejadas. Esses materiais vêm sendo utilizados com o objetivo de produzir compostos poliméricos com propriedades que não são encontradas em um único material (DE SOUSA REIS, 2018).

Sendo assim, o objetivo deste trabalho foi a produção de blendas de celulose bacteriana e alginato de sódio utilizando diferentes percentuais em massa dos polímeros, verificação da presença dos principais grupos funcionais por infravermelho médio e a avaliação da cristalinidade através da técnica de Difractometria de Raios-X (DRX).

4. METODOLOGIA

4.1 PRODUÇÃO DA CELULOSE BACTERIANA

4.1.1 Microrganismo A bactéria utilizada para a produção da celulose foi a *Gluconacetobacter hansenii*, depositada no Banco de Culturas do Departamento de Antibiótico da UFPE.

4.1.2 Meio de Cultivo

Tanto a manutenção da cultura microbiana, como a produção de celulose foram feitas utilizando o meio de sais, com composição correspondente a 3 g/L de $(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4$, 1 g/L de KH_2PO_4 , 0,5 g/L de $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 1,5 g/L de CaCl_2 , 0,2 g/L de FeSO_4 e 30 g/L de $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$, conforme patente BR1020200124005 de Souza *et al.*, 2019.

4.1.3 Ativação e propagação da linhagem

Inicialmente, foram pesados os componentes descritos na Tabela 1 na proporção ideal para o volume de 100 mL do meio em um Erlenmeyer de 250 mL, para a ativação e manutenção da bactéria. Após a preparação, o mesmo foi levado para a autoclave da marca Prismatec e modelo CS durante 20 minutos a 121 °C e 1 atm. Devido à presença do Ágar-Ágar, foi necessário fundir o meio no micro-ondas por aproximadamente 1 minuto. Após esse processo, foi adicionado cerca de 10 mL do meio em tubos de ensaio previamente esterilizados e tamponados e esses foram inclinados em ângulo de 45° para ocorrer o processo de solidificação à temperatura ambiente.

Para o processo de ativação da linhagem, foi transferida uma alçada de células do microrganismo de maneira asséptica e em forma de ziguezague com uma alça de platina para os meios dos tubos de ensaio previamente preparados. Após a realização da repicagem, os tubos foram incubados a 30°C por 48 horas em estufa. Terminado o período de incubação, a linhagem foi mantida em geladeira a -2°C, sendo repicada de forma constante para a manutenção das características do microrganismo a cada 30 dias.

4.1.4 Produção da membrana de Celulose

A preparação do meio para a suspensão celular foi realizada de maneira semelhante, porém sem a adição do Ágar-Ágar. Prepararam-se meios de cultura, utilizando a *Gluconacetobacter hansenii* como microrganismo. Foi produzido 880 mL de meio, em que foram distribuídos 400 mL em 2 frascos de Roux. Esses frascos foram inoculados com a suspensão de celulose bacteriana num volume correspondente a 10% do meio de produção e foram colocados em sistema estático por um período de 20 dias.

4.1.5 Lavagem e purificação das membranas de celulose

As membranas removidas foram lavadas com água destilada e em seguida imersas em uma solução de NaOH 0,1M em banho maria por 20 minutos à 80 °C. Finalizado esse período, foram imersas em água destilada durante 24 horas, depois armazenadas sob refrigeração.

4.2 PREPARAÇÃO DA PASTA DE CELULOSE BACTERIANA

As membranas úmidas foram pesadas em uma balança analítica, e para a preparação da pasta foi adicionado 200 mL de água destilada para cada 160 g da membrana. A mistura foi adicionada a um liquidificador Mondial e a pasta de celulose foi obtida através do processo de trituração a uma velocidade de rotação baixa durante 1 minuto.

4.3 PREPARAÇÃO DA SOLUÇÃO DE

¹ Universidade Federal de Pernambuco, lane_santos13@hotmail.com

² Universidade Federal de Pernambuco, viviane_fc@yahoo.com.br

³ Universidade Federal de Pernambuco, yedamba1@gmail.com

⁴ Universidade Federal de Pernambuco, gmvinhas@yahoo.com.br

ALGINATO DE SÓDIO 2%

A solução de alginato de sódio foi preparada pela dissolução de 2 g para cada 100 mL de água destilada, em seguida foi colocada em um agitador mecânico Fisatom, utilizando uma rotação de 800 rpm durante aproximadamente 60 minutos e com aquecimento de 80°C em uma chapa aquecedora Matoli. Após essa preparação, a solução foi deixada em repouso até o desaparecimento das bolhas.

4.4 PREPARAÇÃO DAS BLENDS DE CELULOSE BACTERIANA / ALGINATO DE SÓDIO POR DISSOLUÇÃO

Para a formação das blends, a pasta de celulose foi misturada com a solução de alginato em diferentes proporções para a obtenção de misturas com razões em massa de CB/AL de 0/100, 30/70, 50/50, 70/30, 100/0, as quais foram agitadas à temperatura ambiente (25°C) por 20 minutos e distribuídas em placas de poliestireno com dimensões de 90 x 15 mm. Após distribuídas nas placas, foram adicionadas gotículas de CaCl₂ sobre as misturas, através de um borrifamento uniforme por toda a placa e foram levadas à estufa a uma temperatura de 45°C durante 72 horas até a formação do filme. A concentração da pasta de celulose bacteriana foi de 0,5% e a da solução de alginato foi de 2%. Os cálculos para os percentuais das blends foram feitos na proporção de 4/1 de CB/AL para se obter a mesma relação estequiométrica.

4.5 CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES POLIMÉRICOS

4.5.1 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros dos filmes foram registrados utilizando o espectrômetro FTIR da marca Spectrum 400 – Perkin Elmer, utilizando o acessório de Reflectância Total Atenuada Universal (UATR). As condições utilizadas foram as seguintes: região do infravermelho na faixa de 550 a 4000 cm⁻¹ e resolução de 4 cm⁻¹.

4.5.2 Difratometria de Raios-X

Foi realizada a análise dos filmes por difratometria de raios-X visando à identificação das fases cristalinas, utilizando um difratômetro da Bruker, D2 Phaser, com tubo de cobre aplicado com tensão de 30 kV e corrente de 10 mA na escala de 2θ com intervalo de 5° a 85° com velocidade de varredura de 5°/min. O cálculo do percentual de cristalinidade (C) foi realizado através do método Segal et al. (1959). Esse cálculo é baseado na diferença entre os picos de maior e menor intensidade, correspondendo respectivamente, aos picos cristalinos (I_c) e amorfos (I_a), de acordo com a Equação 1.

$$C = (I_c - I_a / I_c) \times 100$$

(1) 5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES POLIMÉRICOS

5.1.1 Características das blends poliméricas

A Figura 1 mostra as imagens dos filmes puros de alginato e celulose, bem como os das blends em diferentes composições desses polissacarídeos 30/70, 50/50, 70/30 na razão percentual de CB/AL. Foi verificado que os filmes se apresentaram macroscopicamente homogêneos com ausência de partículas insolúveis visíveis, conforme pode ser visualizado na Figura 1. Também é observado que tanto os filmes de apresentaram boa aparência e diferentes graus de opacidade. Percebe-se que quanto maior a concentração de alginato, há uma tendência em formar filmes mais transparentes. O contrário ocorre com o aumento de celulose, pois, a opacidade torna-se mais evidente.

Figura 1 - Filmes produzidos com diferentes concentrações de celulose bacteriana e alginato.

Fonte: O autor

5.1.2 Espectroscopia de Infravermelho com transformada de Fourier

As principais bandas vibracionais características no espectro de infravermelho para os filmes de celulose bacteriana e alginato de sódio consistem na faixa de 3690-2974 cm⁻¹, correspondendo ao estiramento OH, 2974-2831 cm⁻¹, indicando estiramento CH, 1596-1586 cm⁻¹, com

¹ Universidade Federal de Pernambuco, lane_santos13@hotmail.com

² Universidade Federal de Pernambuco, viviane_fc@yahoo.com.br

³ Universidade Federal de Pernambuco, yedamba1@gmail.com

⁴ Universidade Federal de Pernambuco, gmvinhas@yahoo.com.br

estiramento COO assimétrico, 1408-1400 cm⁻¹, com estiramento COO simétrico e 1028-1024 cm⁻¹, consistindo no estiramento de vibração do anel aromático.

Essas bandas vibracionais podem ser observadas na Figura 2, que apresenta os espectros de infravermelho dos filmes de celulose bacteriana, alginato, bem como das blendas entre os polímeros.

Figura 2 - Espectros de infravermelho dos polímeros puros e das blendas de CB/AL em diferentes composições.

Fonte: O autor

Os espectros da Figura 2 apresentam uma grande semelhança, tendo em vista que os polímeros apresentam muitos grupos funcionais em comum.

No espectro dos dois polímeros, observa-se uma banda larga de adsorção na faixa de 3300 cm⁻¹ aproximadamente, relacionadas com o estiramento dos grupos OH. A presença do grupo carboxila está representada pela banda 1586 cm⁻¹ para o alginato, enquanto que na celulose essa banda corresponde a 1647 cm⁻¹. As bandas do grupo carboxila para as blendas de CB/AL nas proporções de 30/70, 50/50 e 70/30 foram alteradas de 1586 cm⁻¹ para 1596, 1602 e 1615 cm⁻¹, respectivamente. Por esse resultado pressupõe-se que alguma interação específica entre o grupo hidroxila da celulose e o grupo carbonila do alginato possa estar acontecendo nas blendas. Resultados semelhantes foram obtidos por Phisalaphong et al (2018) e também por Kim et al (2017), que observaram essas alterações de bandas para o grupo carboxila nos espectros de celulose com alginato de sódio.

5.1.3 Difratomia de Raios-X

Na Figura 3 é ilustrado os difratogramas das blendas de CB/AL nas composições avaliadas. A análise dos difratogramas apresentados na Figura 3 permite verificar a existência de picos de difração 2 θ em 14,6°, 17,2° e 23,0° para as blendas de CB/AL e para a celulose pura, enquanto para o alginato puro foram observados picos em 14,2° e 23°. Em relação aos picos de difração da celulose bacteriana, são normalmente atribuídos à distância entre os planos cristalográficos das fases I α e I β da estrutura cristalina. Pode-se observar através do gráfico também que os picos obtidos foram largos, por se tratar de um material semicristalino.

Figura 3 - Difrátograma de Raios-X das blendas de CB/AL.

Fonte: O autor

Através da metodologia de Segal et al., (1959), foi calculado os percentuais de cristalinidade sendo correspondentes a 16,42%, 49,59%, 61,08%, 64,80% e 72,04% para os filmes CBOAL100, CB30AL70, CB50AL50, CB70AL30 e CB100AL0, respectivamente.

A celulose bacteriana apresenta alto grau de cristalinidade, com percentuais entre 60% e 90%, sendo caracterizada como semicristalina (DAS CHAGAS, 2018). Enquanto o alginato apresenta-se com caráter predominantemente amorfo, apresentando um baixo percentual de cristalinidade (FILHO, 2019). Isso pode explicar os graus de cristalinidade obtidos para as blendas, observando que ao aumentar o percentual de CB, o grau de cristalinidade aumenta.

Através dos resultados obtidos para a cristalinidade, pode-se compreender o comportamento da transparência, observada na Figura 1 para os filmes. Polímeros amorfos, são transparentes, não apresentando opacidade, enquanto polímeros cristalinos podem ser mais ou menos translúcidos, dependendo do grau de cristalinidade (SANTOS, 2015). Os resultados confirmam esse fenômeno, em que o alginato, que é predominantemente amorfo, apresentou uma maior transparência, enquanto as blendas apresentaram uma maior transparência à medida que diminuía a porcentagem de CB.

6. CONCLUSÕES

Através deste estudo foi possível produzir blendas de celulose bacteriana e alginato uniformes e

¹ Universidade Federal de Pernambuco, lane_santos13@hotmail.com

² Universidade Federal de Pernambuco, viviane_fc@yahoo.com.br

³ Universidade Federal de Pernambuco, yedamba1@gmail.com

⁴ Universidade Federal de Pernambuco, gmvinhas@yahoo.com.br

com boa aparência. A partir da técnica de FTIR foi possível observar os principais grupos funcionais presentes na estrutura dos polímeros. Foi verificado que o aumento percentual em massa da celulose bacteriana nas blendas CB/AL ocasiona em um aumento no grau de cristalinidade e consequentemente aumenta a opacidade dos filmes.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ANDRADE, C. T.; COUTINHO, F. M. B.; DIAS, M. L.; LUCAS, E. F.; OLIVEIRA, C. M. F.; TABAK, D. Dicionário de polímeros. Rio de Janeiro: Interciência, 2001. BEEKMANN, U.; SCHMÖLZ, L.; LORKOWSKI, S.; WERZ, O.; THAMM, J.; FISCHER, D.; KRALISCH, D. Process control and scale-up of modified bacterial cellulose production for tailor-made anti-inflammatory drug delivery systems. *Carbohydrate Polymers*, 236(116062), 1-10, 2020. DA SILVA, Thiago Lopes N.193f. Desenvolvimento e avaliação de partículas à base de blendas entre sericina e alginato para aplicação ambiental. Tese de Doutorado. Campinas, SP: UNICAMP, 2016. DAS CHAGAS, Bruna Santana N.89f. Produção de celulose bacteriana em meio à base de melaço de soja em cultivo estático. Dissertação de Mestrado. Fortaleza, CE: UFC, 2018. DE SOUSA REIS, Pedro Rodrigo N.132f. Obtenção e caracterização de compósitos de blendas poliméricas biodegradáveis reforçadas com bio-hidroxiapatita. Dissertação de Mestrado. São Paulo, SP: IPEN, 2018. DUARTE, E. B.; DAS CHAGAS, B. S.; ANDRADE, F. K.; BRÍGIDA, A. I. S.; BORGES, M. F.; MUNIZ, C. R.; FILHO, M. S. M. S.; MORAIS, J. P. S.; FEITOSA, J. P. A.; ROSA, M. F. Production of hydroxyapatite-bacterial cellulose nanocomposites from agroindustrial wastes. *Cellulose*, 22, 3177-3187, 2015. FILHO, Jorge Fernandes N.88f. Caracterização de filmes de alginato de sódio e pedot:pss para potencial aplicação em dispositivos eletrocromáticos. Dissertação de Mestrado. Sorocaba, SP: UFSCar, 2019. HUSSAIN, Z., SAJJAD, W., KHAN, T., & WAHID, F. Production of bacterial cellulose from industrial wastes: a review. *Cellulose*, 26, 2895-2911, 2019. KANMANI, P., JEYASEELAN, A., KAMARAJ, M., SURESHBABU, P., SIVASHANMUGAM, K. Environmental applications of chitosan and cellulosic biopolymers: A comprehensive outlook. *Bioresource Technology*, p. 1-41, 2017. KIM, J. H.; PARK, S.; KIM, H.; KIM, H. J.; YANG, Y.; KIM, Y. H.; JUNG, S.; KAN, E.; LEE, S. H. Alginate/bacterial cellulose nanocomposite beads prepared using *Gluconacetobacter xylinus* and their application in lipase immobilization. *Carbohydrate Polymers*, v. 157, p. 137-145, 2017. LUNA, C. B. B.; DA SILVA, D. F.; BASÍLIO, S. K. T.; ARAÚJO, E. M.; DA SILVA, A. L.; BEZERRA, A. F. C. Desenvolvimento de Blendas Poliméricas visando a Tenacificação dos Polímeros: Uma revisão. *Semina: Ciências Exatas e Tecnológicas*, v. 36, n. 1, p. 67-80, 2015. PHISALAPHONG, M.; SUWANMAJO, T.; TAMMARATE, P. Synthesis and Characterization of Bacterial Cellulose/ Alginate Blend Membranes. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 107, p. 3419-3424, 2008. SANTOS, C. G.; ROGGIA, I.; D SILVA FERNANDES, L.; RAFFIN, R. P. Uso de blendas poliméricas em nano e microencapsulação. *Disciplinarum Scientia. Série: Naturais e Tecnológicas*, Santa Maria, v. 16, n. 2, p. 311-323, 2015. SEGAL, L., CREELY, J.J., MARTIN JR., A.E. AND CONRAD, C.M. An Empirical Method for Estimating the Degree of Crystallinity of Native Cellulose Using the X-Ray Diffractometer. *Textile Research Journal*, v. 29, p. 786-794, 1959. SILVA, J. G. M.; PINTO, F.C.; OLIVEIRA, G. M.; SILVA, A. A.; JÚNIOR, O. C.; SILVA, R. O.; TEIXEIRA, V. W.; MELO, I. M. F.; PAUMGARTTEN, F. J. R.; SOUZA, T. P.; CARVALHO, R. R.; OLIVEIRA, A. C. A. X.; AGUIAR, J. L. A.; TEIXEIRA, A. A. C. Non-clinical safety study of sugarcane bacterial cellulose hydrogel. *Research, Society and Development*, 9 (9), 1-23, 2020. TILAK, J., SANJEEV, B., MARIMUTHU, S., & UTHANDI, S. Bacterial Cellulose Nano Fiber (BCNF) as carrier support for the immobilization of probiotic, *Lactobacillus acidophilus* 016.

¹ Universidade Federal de Pernambuco, lane_santos13@hotmail.com

² Universidade Federal de Pernambuco, viviane_fc@yahoo.com.br

³ Universidade Federal de Pernambuco, yedamba1@gmail.com

⁴ Universidade Federal de Pernambuco, gmvinhas@yahoo.com.br

Carbohydrate Polymers, 250(116965), 1-8, 2020.

PALAVRAS-CHAVE: Celulose Bacteriana, Alginato de sódio, Blendas poliméricas, Cristalinidade