

Ensaio Físico-Químicos e Mecânicos de Membranas de Quitosana com Cobre, Zinco e Magnésio

M. J. B. Cardoso*, R. C. Barbosa, A. Ries, T. Fidelis, M. V. L. Fook

Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais – Universidade Federal de Campina Grande

Av. Aprígio Veloso, 882, CEP 58109-970, Campina Grande – PB

(Recebido em 29/03/2011; revisado em 15/10/2011; aceito em 26/12/2011)

(Todas as informações contidas neste artigo são de responsabilidade dos autores)

Resumo:

O objetivo deste trabalho foi avaliar a influência de íons de Cobre, Zinco e Magnésio nas propriedades físico-químicas e mecânicas de membranas de quitosana. As membranas foram preparadas usando o método de evaporação de solvente e caracterizadas através das análises de Espectroscopia na Região de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Difração de raios X (DRX), Tensão Superficial e Ensaio Mecânico (Tração). Os resultados obtidos no ensaio de FTIR permitiram concluir que a incorporação dos metais nas membranas de quitosana, não alterou o perfil característico das mesmas e os demais resultados, indicaram que as membranas apresentaram menor flexibilidade e consequentemente, maior fragilidade. Isso ocorreu devido a quelatação dos íons metálicos resultando numa ligação intermolecular da quitosana, assim reduzindo a flexibilidade estrutural do material.

Palavras-chave: Membranas de quitosana; complexos metais-quitosana; propriedades mecânicas.

Abstract:

The objective of this work was to evaluate the influence of copper, zinc and magnesium ions on the mechanical and physical chemical properties of chitosan membranes. The membranes were prepared by solvent evaporation method and characterized by Fourier Transform Infrared Spectroscopy, Scanning Electron Microscopy, X-ray diffraction, Surface Tension and Mechanical Stress-Strain Analysis. From the results could be conclude that the incorporation of metals into chitosan membranes, did not modify the characteristic profile of the membranes. However, the metal containing membranes presented minor flexibility and greater fragility. This is associated to the chelation of metallic ions by chitosan, resulting in a linking between chitosan chains, thus reducing the structural flexibility of the membranes.

Keywords: Chitosan membranes; metal-chitosan complexes; mechanical properties.

1. Introdução

A quitosana é um polissacarídeo natural, derivado da desacetilação da quitina, encontrada principalmente em carapaças de crustáceos, composta de resíduos de β -(1 \rightarrow 4)-D-glicosamina e β -(1 \rightarrow 4)-N-acetil-D-glicosamina. É um polímero muito versátil com aplicações nas indústrias cosmética e alimentícia e que a mais de 25 anos é empregada como agente de floculação no tratamento de efluentes aquosos [1-3]. Essa versatilidade da quitosana permite sua conformação em formas tão variadas, quanto sua aplicabilidade como fibras, glóbulos, membranas, etc. [4].

Os filmes de quitosana têm permeabilidade molecular seletiva e esta é afetada pela espessura do mesmo, pelo grau de desacetilação, massa molar e grau de molhabilidade [5]. A quitosana apresenta atividade antimicrobiana e devido a sua atoxicidade, biocompatibilidade e biodegradabilidade também têm grande potencial para aplicações na agricultura, em

medicina, odontologia e farmacêuticas [6-8]. É facilmente solúvel em meio ácido e tem a capacidade de formar interações químicas com materiais hidrofóbicos e aniônicos [9].

A presença de numerosas pontes de hidrogênio, intermoleculares e intramoleculares nas moléculas de quitosana contribuem para o caráter semicristalino do polímero. Além disso, faz com que ela não apresente nenhum ponto de fusão, sendo solúvel apenas em pH na faixa ácida (apenas em meio ácido) [10,11]. Por conter um par de elétrons livres no nitrogênio possui capacidade de formar complexos com polímeros e metais [12], dentre estes o cobre, o zinco e o magnésio.

A ação nociva de alguns sais metálicos é nitidamente interna ou intracelular, porém a dos metais pesados, conhecidos pela sua elevada toxicidade, parece ser principalmente externa. Metais como o zinco e o cobre

*Email: marcioufcg@gmail.com (M. J. B. Cardoso)

provocam a coagulação do muco sobre as brânquias dos peixes, causando sua asfixia [13].

O cobre é um elemento mineral essencial amplamente distribuído na natureza [14]. Como sulfato de cobre é utilizado na agricultura como pesticidas, fungicidas e herbicidas [15,16]. Existem evidências que dietas pobres em cobre levam a alterações na pressão arterial e no metabolismo do colesterol e glicose, podendo causar osteoporose e isquemia cardíaca [17]. O íon Cu^{2+} é tóxico, mesmo em concentrações baixas, razão pela qual o transporte, dentro dos organismos vivos é efetuado somente na forma de complexo, normalmente com proteínas [18].

O zinco é um elemento-traço essencial para todos os seres vivos em muitas atividades bioquímicas celulares [19], tendo importante papel no crescimento, desenvolvimento e função de todas as células vivas [20].

O magnésio é o mais abundante e importante cátion bivalente intracelular, responsável por diversas funções. É atribuído a esse cátion o importante papel de regulação da pressão sanguínea através da modulação da reatividade do tono vascular e da resistência periférica total. O aumento na concentração do magnésio extracelular resulta em vasodilatação, atenuando os agonistas que induzem a vasoconstrição. Nas situações em que as concentrações estão reduzidas, ocorre uma vasoconstrição com potencialização dos agonistas, resultando na vasoconstrição [21].

Segundo MURTY [22], o processo de assimilação dos metais pesados é influenciado por vários fatores, tais como a forma química do metal na água (solúvel ou particulado), as condições físicas e químicas do meio aquático (temperatura, pH, salinidade, oxigênio dissolvido) e o próprio animal (estágio de desenvolvimento, idade e tamanho, atividade, período do ciclo reprodutivo).

O cobre e o zinco, podem se tornar letais devido à capacidade que possuem de formarem compostos estáveis que podem permanecer na cadeia alimentar, afetando os ecossistemas aquáticos. Provocam desde uma discreta, porém contínua, redução nas taxas de crescimento e reprodução e um aumento da taxa de mortalidade até a eliminação completa da biota [23].

Sendo assim, o objetivo deste trabalho foi desenvolver e caracterizar membranas de quitosana com cobre, zinco e magnésio e avaliar o efeito destes metais nas propriedades física, química e mecânica das mesmas, já que a quitosana é citada por vários autores como um material que pode ser usado para retirada de metais pesados de efluentes e que estes elementos são essenciais ao metabolismo dos organismos vivos induzindo a uma aceleração destes, mas que, em quantidades elevadas podem causar intoxicações nos seres vivos [13,18].

2. Materiais e Métodos

2.1. Materiais

Foram utilizados Quitosana, adquirida na forma de pó pela Polymar – Fortaleza/CE com Grau de Desacetilação (GD) de 90%, utilizada sem purificação. Ácido Acético

Glacial, Hidróxido de Sódio, Sulfato de Cobre, de Zinco e Magnésio foram fornecidos pela Vetec com grau de pureza 98%.

2.2. Método de Obtenção das Membranas de Quitosana sem Metais e com Metais

Para obtenção das membranas, o procedimento de preparação foi realizado em quatro etapas:

1ª Etapa: Preparação da solução de Quitosana. A solução de quitosana foi preparada pela dissolução de 1g de quitosana em 100 ml de uma solução a 1% de ácido acético glacial sob agitação magnética a 45 °C por 2 h. Em seguida, a solução polimérica foi filtrada em vácuo para remover o material insolúvel.

2ª Etapa: Preparação das soluções de Sulfato de Cobre, Sulfato de Zinco e Sulfato de Magnésio:

Para preparação da solução de sulfato de cobre foi dissolvido uma massa equivalente molar a 1 g de cobre em 100 ml de água destilada. O mesmo procedimento foi realizado para o sulfato de Zinco e de Magnésio.

3ª Etapa: Preparação das Membranas de Quitosana:

A preparação das membranas de quitosana foi conduzida conforme descrito. O filtrado foi vertido em placas de petri com diâmetros de 115mm e acondicionadas em estufa a 50°C por 20 h para evaporação do ácido e formação da membrana. Após a secagem das membranas, as mesmas foram retiradas da estufa e 50ml de uma solução de hidróxido de sódio a 1M foi adicionado a fim de assegurar a completa neutralização das membranas. Em seguida, as membranas foram lavadas em água corrente para retirada da solução de hidróxido de sódio e posteriormente submersas em um recipiente com água destilada por tempo suficiente para que a neutralização das membranas fosse atingida. Depois da neutralização das membranas, as mesmas foram secadas por 24h a temperatura ambiente.

4ª Etapa: Preparação das Membranas de Quitosana com os metais:

Obtidas as soluções de quitosana e dos metais, as mesmas foram misturadas colocando quantidades estequiométricas de soluções com metais foi introduzida na solução de quitosana e misturando com um bastão de vidro até homogeneização total. Após a mistura, 50 ml da solução quitosana/metal foi vertida em placa petri, seguindo o mesmo procedimento da preparação da membrana de quitosana. Depois de preparadas, todas as membranas foram caracterizadas.

Foram somente preparadas membranas com 1% de massa de metal, uma vez que um maior teor de metal deixaria as membranas muito mais frágeis.

3. Caracterização das Membranas

3.1. Espectroscopia na Região de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Todas as membranas foram caracterizadas por Espectroscopia na Região de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), utilizando um equipamento

Spectrum 400 da Perkin Elmer. A técnica FTIR foi usada para identificar as bandas características dos grupos funcionais, presentes nas matérias-primas utilizadas nesta pesquisa utilizando a faixa de varredura de 4000 a 650 cm^{-1} .

3.2. Microscopia Eletrônica de Varredura

Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), foi utilizado microscópio eletrônico de varredura de bancada, modelo TM-1000, marca Hitachi, com aumento de 10000x, profundidade de foco de 1 mm, resolução de 30nm, 15KV, baixo vácuo e pressão variada (1 à 270Pa), que não necessita de recobrimento metálico, mesmo em amostras não condutoras, porém as amostras utilizadas neste trabalho foram recoberta com ouro.

3.3. Difração de raios X

Difração de raios X (DRX) para determinar o grau de cristalinidade. As análises de difração de raios X foram conduzidas a temperatura ambiente em aparelho XRD-6000 Shimadzu, utilizando radiação $K\alpha$ do cobre (1,5418 Å), tensão de 40kV e corrente 30mA. As membranas foram examinadas em um intervalo de 2θ entre 1,5 e 30,0 graus a uma velocidade de 1°/min.

3.4. Tensão Superficial

Tensão Superficial por medidas do ângulo de contato. A técnica consiste no cálculo da tensão superficial da membrana baseada na análise do formato da gota. O ângulo de molhabilidade entre a gota de água destilada com tensão superficial conhecida e a superfície sólida depende da relação entre as forças adesivas, que fariam a gota se espalhar sobre a superfície.

3.5. Ensaio de Tração

Para o ensaio de tração utilizaram-se 5 amostras de cada condição e utilizou-se as médias de todas as amostras para maior representatividade dos dados obtidos. Os ensaios de tração estão de acordo com a norma ASTM D882-91 (ASTM, 1991) utilizando um equipamento de tração da Linha DL-10000 EMIC, capacidade máxima 100 kN.

4. Resultados e Discussão

4.1. Espectroscopia na Região de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

A técnica de FTIR foi utilizada com o objetivo de determinar os espectros na região do infravermelho das membranas. De acordo com os resultados pode-se afirmar que não houve alteração visível dos grupos funcionais característicos da quitosana. Isso foi esperado, porque a quantidade de metais inseridos foi muito pequena, a quelatação dos metais consome somente uma pequena parte dos grupos funcionais, indicando que a inclusão de metais nas

proporções de 1%, nas membranas de quitosana não interferiu nas propriedades de superfície do material, o que foi confirmado pelo ensaio de medidas do ângulo de contato no qual não foi observado alterações significativas na molhabilidade, quando comparada com a membrana de quitosana pura.

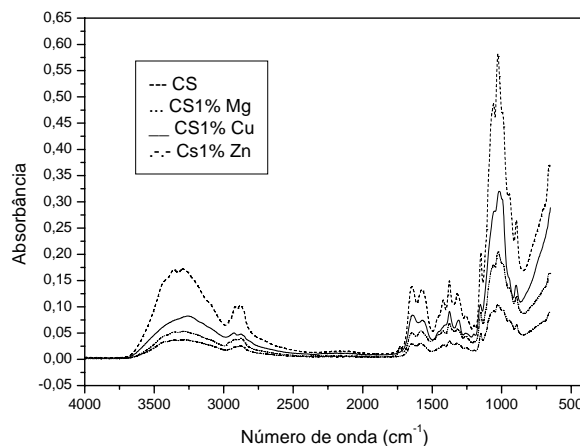


Figura 1. Espectro de infravermelho das membranas de quitosana com e sem incorporação de metais

Na Figura 1 temos os espectros das membranas de quitosana pura e com a incorporação de cobre, zinco e magnésio nas proporções de 1%. A banda em torno de 3379 cm^{-1} é referente ao estiramento axial de OH, sobreposta à banda de estiramento N-H. A banda em 2893 cm^{-1} é atribuída ao estiramento assimétrico do grupo C-H. A banda em 1652 cm^{-1} está associada à deformação axial C=O da amida primária. A banda em 1587 cm^{-1} é referente à deformação vibracional do grupo amina protonado (NH_3^+). A banda em 1375 cm^{-1} pode ser atribuída à deformação axial -CN de grupos amina. A banda intensa em 1050 cm^{-1} está associada ao estiramento C-O-C dos anéis piranosídicos. O espectro característico da quitosana está de acordo com Fidèles [24] e Lima [25], pois apresentam todas as absorções relativas à quitosana e ainda de acordo com o espectro resultado do filme de quitosana, pode-se afirmar que a mesma não é 100% desacetilada, pois se encontra na região de 1658 cm^{-1} , uma banda característica de uma amida (O=C-NHR).

4.2. Microscopia Eletrônica de Varredura

A Figura 2 mostra a imagem de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) para as membranas com aumento de 1000X. Foi utilizada para verificar a da superfície das amostras das membranas de quitosana pura, com inclusão de zinco, cobre e magnésio na proporção de 1%. Observa-se que as membranas com a inclusão de cobre e magnésio ocorre formação de pequenos cristais havendo uma dispersão considerável e a membrana com inclusão de zinco ocorre formação de grandes cristais havendo a menor dispersão na

membrana da quitosana, o que foi confirmado pelo DRX, onde no espectro da membrana contendo Zinco apresentou picos entre 12,5 e 20° indicando a presença de material cristalino.

4.3. Difração de Raios X

A Figura 3 mostra os gráficos de difratogramas das membranas com e sem incorporação dos metais, observando-se este gráfico observa-se as semelhanças dos difratogramas da membrana de quitosana pura e com a incorporação de 1% de cobre, zinco e magnésio. Observa-se que as membranas com inclusão de cobre e de magnésio não houve grande modificação nos seus difratogramas quando comparadas com a quitosana pura, já as membranas com inclusão do zinco houve a formação de picos característicos, isto devido a formação dos cristais o que condiz com o MEV das membranas. Conclui-se que precipitou um sal de zinco, seja o sulfato ou acetato, e que zinco não formou complexos muito estáveis com a quitosana.

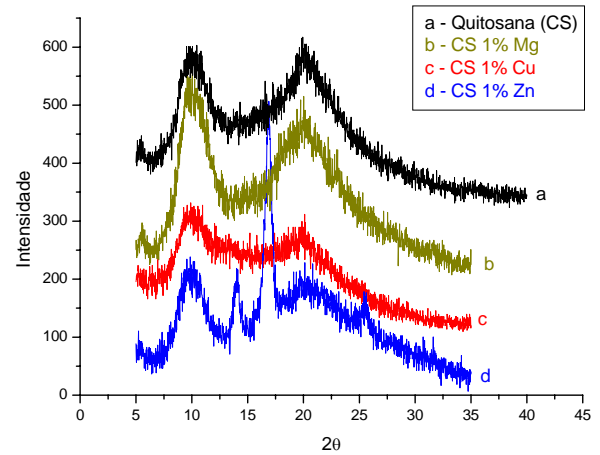


Figura 3. Difratograma de raios X das membranas de quitosana com e sem incorporação de metais

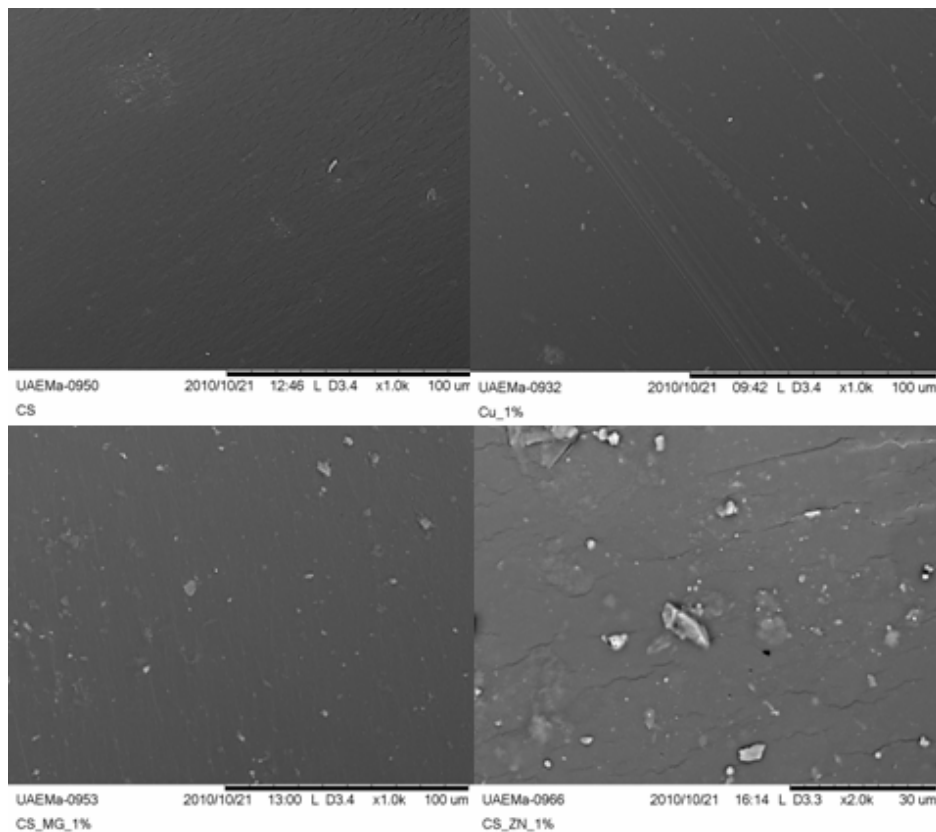


Figura 2. Microscopia Eletrônica de Varredura da superfície das membranas de quitosana com e sem incorporação de metais com aumento de 1000X

4.4. Tensão Superficial

Na tensão superficial das membranas de quitosana com e sem incorporação do metal, mostrou pequena variação no ângulo de contato das membranas pura em relação as membranas com metal que pode ser observado na Figura 4, não havendo mudança significativa em sua molhabilidade devido a incorporação do metal permanecendo hidrofílica.

4.5. Ensaio de Tração

Analisando a Tabela 1 pode-se notar que com a adição do metal nas membranas provocou uma diminuição no seu módulo, alongamento de ruptura, tensão máxima e força máxima, sendo que a adição do zinco foi a que provocou maior influência em tais propriedades mecânicas. A variação de desvio padrão ocorreu devido a diferença de espessura (0,04 mm a 0,03 mm) das membranas nos diferentes pontos das mesmas.

Baseado nos valores observados na Tabela 1, a inclusão dos metais nas membranas de quitosana diminuiu a flexibilidade das mesmas.

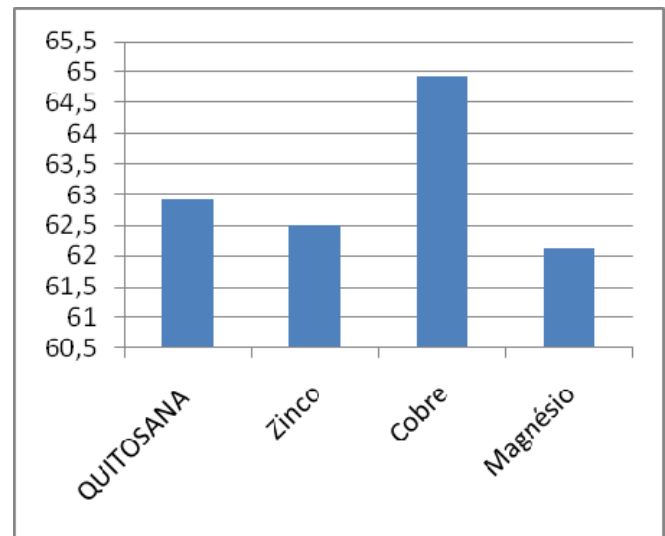


Figura 4. Gráfico com resultados de tensão superficial

Tabela 1. Resultados de ensaio de tração com o respectivo desvio padrão

Amostra	Força Máxi-ma (Kgf)	Tenção Máxima (MPa)	Alongamento na ruptura (%)	Módulo (GPa)
CS	2,63±0,2	79,62±13	9,11±2	2,98±389
CS/ 1%Cu	2,64±0,6	56,96±28	5,56±3	2,32±377
CS/ 1%Zn	1,17±0,1	28,71±15	4,47±1	1,55±420
CS/ 1%Mg	2,1±0,6	50,36±21	5,7±2	2,19±385

5. Conclusões

Pode-se concluir, que a incorporação dos metais nas membranas de quitosana resultou em membranas com uma menor flexibilidade e maior fragilidade devido à formação de ligações coordenativas geradas pelos metais. Estas ligações fixam a posição relativa das correntes de quitosana nos pontos onde tem um íon metálico. Assim a estrutura polimérica torna-se mais rígida.

No caso do zinco se formaram cristais insolúveis devido a uma baixa interação coordenativas entre Zn e quitosana. Estes cristais ainda induzem mudanças na estrutura polimérica, que é evidente pelo baixo valor da tensão e força máxima (Tabela.1).

Referências

- [1] Bough, W. A. Reduction Of Suspended Solids In Vegetable Canning Waste Effluents By Coagulation With Chitosan. *J. Food Sci.* 1975, n 40.
- [2] Damour, A.; Gueugniard, P. Y.; Berthin-Maghit, M.; *Clinical Matter*, 1994, n.15.
- [3] Wadstein, J.; Thom, E.; Heldman, S.; Gudmunsson, S.; Lilja, B. *Em Chitosan per os: from dietary supplement to drug carrier*. 2000.
- [4] Beppu, M. M., Arruda, E. J.; Santana, C. S. Síntese e caracterização de estruturas densas e porosas de quitosana. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*. 1999, n 4.
- [5] Chen X et. al. Molecular Affinity and Permeability of Different Molecular Weight Chitosan Membranes. *J Agric. Food Chem* 2002.
- [6] Roberts, G. A. F.; *Chitin Chemistry* London: Ed. Mc Millan Press Ltd, 1992.
- [7] Abram, A. P.; Higuera, I. *Quitina y quitosano: obtencion, caracterizacion y aplicaciones*, Abram, A. P., Peru: ed.; Programa Cyted - Pontificia Universidad Catolica del Peru/Fondo Editorial: Lima, 2004.
- [8] Khor, E.; et al. *Implantable applications of chitin and chitosan*. Biomaterial. 2003.
- [9] Biagini, G.; Muzzerelli, R. A. A.; Giardino, R. E.; Castaldini, C. Biological Material for wound healing. *In: BRINE, I.; CHARLES, J. Advanced in chitin and chitosan*. London: Elsevier Science Publishers. 1992.
- [10] Rinaudo, M. Chitin and chitosan: Properties and applications. *Progress in Polymer Science*. 2006.

- [11] Fan, Y.; Xu, Y.; Wang, D.; Zhang, L.; Sun, J.; Sun, L.; Zhang, B. Effect of alginate coating combined with yeast antagonist on strawberry (*Fragaria×ananassa*) preservation quality. *Postharvest Biology and Technology*. 2009.
- [12] Jing, S. B.; Li, L.; Ji, D.; Takiguchi, Y.; Yamaguchi, T. Effect of chitosan on renal function in patients with chronic renal failure. *J. Pharm. Pharmacol.* S1, V. 49, 721-723, 1997.
- [13] Casarett; Doull's. *Toxicology: The Basic Science of Poisons*. 6th edition. New York: McGraw-Hill 2001: 840-841.
- [14] Nelson L. S. *Toxicologic Emergencies*. 7th edition. New York: McGraw-Hill 2002: 1262-1271.
- [15] Barceloux D. G.; Copper, J.; *Toxicol Clin Toxicol* 1999.
- [16] Klevay, L. M., Lack of a recommended dietary allowance for copper may be hazardous to your health. *J. Am Coll Nutr.* 1998, n 17.
- [17] Huffman, D. L.; O'halloran, T. V. Function, structure, and mechanism of intracellular copper trafficking proteins. *Annual Review of Biochemistry*. 2001.
- [18] Herkovits, J.; Helguero, L. A. Copper toxicity and copper-zinc interactions in amphibians embryos. *Sci. Total Environ.* 1998.
- [19] Brzóska, M. M., Moniuszko-Jakoniuk, J., Jurczuk, M., Galazyn-Sidorczuk, M., Rogalska, J. The effect of zinc supply on cadmium-induced changes in the tibia of rats. *Food Chem.* 2001.
- [20] Souza A. S. R., Noronha Neto C., Amorim M. M. R., Coutinho I. C., Sulfato de magnésio nas síndromes hipertensivas da gestação: efeitos hemodinâmicos maternos e fetais. *Femina*; 2006.
- [21] Branco, S. M. Poluição e intoxicação de peixes. *Comissão Interestadual da Bacia Paraná- Uruguai*, 216p. 1970.
- [22] Murty, A.S. Toxicity of pesticide to fish. Department of Zoology, University Nagarjunanagar, Nagarjuna, India, 1988.
- [23] Mazon, A. F.; Pinheiro, G. H. D.; Fernandes, M. N. Contaminação dos ecossistemas aquáticos pelo cobre e risco potencial a biodiversidade: estudo da toxicidade do cobre em curimatá, *P. scrofa* (Teleostei, Prochilodontidae), *Ecotoxicologia: perspectivas para o século XXI*. Ed. São Carlos. 2000.
- [24] Fidéles, T. B. In: Filmes reticulados de quitosana para aplicação como biomaterial. *Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciência e Tecnologia*. Campina Grande, 2010.
- [25] Lima, I. de S. Preparo e caracterização de membranas de quitosana modificadas com poli (ácido acrílico). *Dissertação (Mestrado). Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Programa de Pós-Graduação em Química*. Natal, 2007.