

ESTUDO DAS PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DE BIOFILMES DE CARBOXIMETILCELULOSE RETICULADOS COM ÁCIDO CÍTRICO EM DIFERENTES CONCENTRAÇÕES

Maurício Fábio da Silva¹
Marcos Antonio Pereira Morais²
Maria Karolina da Silva Vieira de Barros³
Glória Maria Vinhas⁴

O desenvolvimento de novos materiais baseia-se na modificação de compostos sintéticos ou naturais já existentes com o objetivo de obter propriedades adicionais ou melhorar as já existentes. Além disso, a diminuição do uso de polímeros de origem sintética também é um fator considerado, pois visa promover a redução do impacto ambiental causado por esses polímeros e o custo requerido na produção dos mesmos. Por isso, os polímeros naturais, ou biopolímeros, tem sido usados por serem relativamente baratos e por terem estruturas que podem ser alteradas pela adição de certos compostos, como plastificantes ou reticulantes (BANEGAS, 2008).

Os polímeros são macromoléculas formadas pela união de inúmeras unidades monoméricas de moléculas mais simples por ligação covalente, e apresentam enorme importância na atualidade. São classificados em dois grandes grupos: os polímeros sintéticos, produzidos artificialmente e os biopolímeros, formados por biomoléculas sintetizadas ou existentes em muitos organismos vivos (BRUICE, 2006). Os biopolímeros, em especial, apresentam inúmeras características de interesse sendo estes definidos como materiais biodegradáveis, biocompatíveis e não-tóxicos, possibilitando sua aplicação para géis, adesivos, filmes para liberação controlada de fármacos, embalagens plásticas e também como suporte para adesão celular (BANEGAS, 2008). Estes polímeros, ditos como naturais, são obtidos através de reações catalisadas por enzimas e também reações de crescimento de cadeia, ou polimerização por condensação, a partir de compostos formados por processos metabólicos complexos que ocorrem no interior das células vivas (FRANCHETTI, MARCONATO, 2006). Mesmo com todas as suas vantagens, os biopolímeros possuem certas limitações que dificultam o seu uso e processamento e, por isso, diversas pesquisas envolvendo a modificação dessas estruturas têm sido desenvolvidas para superar tais barreiras. Desta forma, blendas, compósitos, nano-compósitos e outros tipos de modificações tem sido desenvolvidas para melhorar propriedades como taxa de degradação, propriedades mecânicas e diversas outras propriedades físico-químicas (BRITO *et al.*, 2011).

Um dos biopolímeros que apresenta muitas características importantes é o carboximetilcelulose, pois apresenta diversas aplicações de relevância quanto a floculação, detergentes, papel, alimentos e perfuração de poços de petróleo. (BISWAL, SINGH, 2004). Uma das aplicações mais interessantes é na área biomédica, visto que este composto forma filmes biodegradáveis e biocompatíveis permitindo a utilização do mesmo como curativo e

¹ Graduando pelo Curso de Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco - UFPE, mauricio250fabio@gmail.com;

² Mestrando do Curso de Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco - UFPE, marcos.morais.ufpb@gmail.com;

³ Graduanda pelo Curso de Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco - UFPE, mariakarolinavb@gmail.com;

⁴ Professora adjunto do Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco - UFPE, gmvinhas@yahoo.com.br;

pele artificial (NÁDIA *et al*, 2016). O carboximetilcelulose, ou CMC, trata-se de um copolímero derivado do polissacarídeo celulose através da introdução de um grupo carboximetil por meio de ligações β -1,4-glicosídicas entre a β -D-glicose e o sal monossódico de β -D-glicopiranosose e 2-o- (carboximetil) -(HASAN, NURHAN, 2003). Este derivado de celulose é de fácil acesso, biodegradável (MALI *et al*, 2018) e apresenta alta solubilidade em água dependendo do número de grupos de carboximetil (CH_2COONa) que são introduzidos em moléculas de celulose. Suas propriedades dependem do peso molecular, do número de carboxilas e da distribuição das mesmas ao longo da cadeia polimérica (BISWAL, SINGH, 2004). Para promover a diminuição da solubilidade dos filmes de CMC em água, usa-se agentes reticulantes, compostos que têm a capacidade de formar ligações cruzadas entre as cadeias do polímero, o que gera resistência ao contato com água (SILVA, 2016). Um dos agentes reticulantes mais utilizados é o ácido cítrico; pois, além de ser atóxico, ele modifica a estrutura química da carboximetilcelulose através da reação de esterificação entre os grupos hidroxilas presentes no polímero e os grupos carboxílicos do ácido, seguida por aquecimento, o que permite a obtenção de filmes com maior estabilidade termoquímica, rigidez estrutural e permeabilidade à gases, além de diminuir o caráter altamente hidrofílico do CMC (ANDRADE *et al*, 2019).

O objetivo do presente trabalho é a avaliação da mudança nas propriedades de filmes produzidos com carboximetilcelulose pelo uso de ácido cítrico como agente reticulante em três diferentes concentrações. Os filmes reticulados apresentaram redução percentual de solubilidade em água com o aumento da concentração de ácido cítrico em sua composição indicando que o processo de reticulação é eficaz para a obtenção de filmes mais resistentes ao contato com a água.

A preparação dos filmes com 0,9% (m/v) de teor de carboximetilcelulose se deu a partir da solubilização de 1,8g de carboximetilcelulose (CMC) em 200 mL de água destilada. Para preparação de filmes reticulados, adicionou-se uma quantidade do agente reticulante proporcional à massa de CMC solubilizada. Neste estudo, foram produzidos filmes contendo 10% (m/m) e 20% (m/m) da quantidade de CMC. A solução filmogênica foi mantida em aquecimento (55°C) e em agitação constante durante um período de 3 horas. A adição do polímero foi feita de maneira lenta e gradual para garantir a solubilização deste de forma mais rápida e eficaz. Controlou-se também a velocidade de agitação do homogeneizador (máximo de 20 rpm). A solução filmogênica foi então colocada em um equipamento ultrassônico durante 20 minutos para promover a retirada das bolhas formadas durante o processo de homogeneização. Os filmes foram produzidos pelo método de “*casting*”, isto é, evaporação do solvente. A solução filmogênica foi vertida em uma placa circular de acrílico e colocada em uma estufa de circulação de ar em uma temperatura de 50°C durante 24h. Amostras de tamanho 3cm x 3cm foram pesadas e levadas para uma estufa a uma temperatura de 140°C por um intervalo de tempo de 5 minutos. A massa final de cada amostra foi posteriormente medida.

A fim de investigar indícios da ocorrência do processo de reticulação do CMC pelo ácido cítrico, os filmes de CMC passaram por análises de espectroscopia na região do infravermelho, usando um espectrômetro de infravermelho SHIMATZU (FTIR) para medir a absorvância no intervalo de 4000 a 500 cm^{-1} . O software Origin 8.0 foi usado para realizar o tratamento de dados. Assim, foi possível identificar possíveis bandas que indicassem ligações características formadas durante o processo de reticulação dos filmes.

Para observar a solubilidade dos filmes reticulados em meio aquoso, três das amostras dos filmes com 10% (m/m) e 20% (m/m) de ácido cítrico foram colocadas em placas circulares de acrílico e secadas em estufa com fluxo de ar a uma temperatura de 80°C . Foram

feitas várias medições contínuas da massa das amostras até que as mesmas atingissem uma massa constante. Separou-se, para cada amostra, um béquer de 50ml com 30 ml de água destilada. As amostras foram submergidas em água destilada e deixadas em repouso durante 24 horas. Após isso, cada amostra foi retirada e secada novamente na estufa na mesma temperatura até atingir massa constante. Para avaliar o percentual de massa solubilizada, foi utilizado o modelo previsto por KOKABI *et al*, mostrado na equação (1) abaixo, onde W_m e W_s são as massas úmida e seca de cada amostra, respectivamente.

$$TS (\%) = (W_m - W_s) / (W_m) \times 100 \quad (1)$$

Através dos espectros de infravermelho obtidos para os filmes de carboximetilcelulose, foi possível identificar bandas características que evidenciam a ocorrência do processo de reticulação. Nos filmes puros de carboximetilcelulose observou-se que na região entre 3500 a 3000cm^{-1} existe uma banda referente ao estiramento da ligação OH, em 2921cm^{-1} existe uma banda relacionada a deformação axial da ligação C-H (NÁDIA *et al*, 2016), em 1587 e 1414cm^{-1} observa-se bandas referentes a deformação simétrica e assimétrica do ânion carboxilato (ASMA *et al*, 2014). Nas bandas em 1319cm^{-1} , existe a deformação do grupo CH-O-CH₂. Em 1266cm^{-1} , ocorre a deformação axial do grupo C-O, enquanto em 1056cm^{-1} e 1114cm^{-1} apresentam bandas que indicam a deformação dos grupos C-O e C-O-C de RCH₂-OCOO- (DURÁN-GUERRERO JG *et al*, 2018). Para os filmes reticulados, além das bandas características de carboximetilcelulose, também pode-se constatar o surgimento de novas bandas referentes ao agrupamento éster e de bandas que indicam a deformação axial do grupo COOH por volta de 1723cm^{-1} e 1727cm^{-1} , respectivamente (HOSSIENE *et al*, 2018). Isso indica, segundo MALI *et al*, a ocorrência da reticulação nesses filmes, caracterizado pela esterificação dos grupos hidroxila do CMC devido a adição do ácido cítrico. Nos espectros para os filmes com 10 e 20% de ácido cítrico, foi observado também uma diminuição da intensidade da banda referente ao estiramento do grupo hidroxila, o que indica uma diminuição desses grupos no polímero devido a reação ocorrida com o ácido adicionado. Esse efeito é gradativo com o aumento da concentração do agente reticulante.

Nos testes de solubilidade realizados nas amostras reticuladas, observou-se que a perda de massa associada as amostras que continham maior concentração de ácido cítrico foi bem menor que nas concentrações inferiores. Os filmes que possuem menor quantidade do agente reticulante incorporada tendem a ser mais solúveis em meio aquoso, dada a alta quantidade de grupos hidroxilas no carboximetilcelulose, que proporciona sua solubilidade. Nos filmes com 20% (m/m) de ácido cítrico é esperado que a solubilidade do mesmo em água seja bastante inferior que nos filmes com 10% de ácido devido a maior esterificação das hidroxilas do CMC. Os filmes reticulados com 10 e 20% do agente reticulante apresentaram os seguintes percentuais de perda de massa $16,04 \pm 1,46\%$ e $15,71 \pm 3,21\%$, respectivamente. Os resultados são condizentes com os dados de solubilidade obtidos por SILVA, G.T para os filmes com 20% de ácido cítrico, confirmando assim a diminuição da solubilidade dos filmes de CMC após uma maior adição de agente reticulante.

A partir das análises de infravermelho pode-se evidenciar a presença de ligações características do polímero de carboximetilcelulose e, nos filmes contendo agente reticulante, foi possível identificar a formação de ligação do tipo éster o que indica ao sucesso do processo de reticulação dos mesmos.

Os testes de solubilidade realizados mostraram que os filmes com maior teor de ácido cítrico são menos solúveis em meio aquoso, pois a reação do carboximetilcelulose com o agente reticulante diminui a quantidade de hidroxilas presentes no CMC puro, responsáveis pela alta solubilidade desse composto, o que justifica a baixa solubilidade em água dos filmes altamente reticulados.

Assim, os resultados obtidos mostram que os filmes carboximetilcelulose apresentam muitas mudanças após a reticulação com um agente adequado, conferindo-lhes propriedades promissoras para diversas aplicações, como a liberação controlada *in vitro* de fármacos, aplicada na área biomédica.

Palavras-chave: Carboximetilcelulose; Ácido cítrico, Filmes poliméricos, Biopolímeros.

ASMA, CHETOUANI & ELKOLLI, MERIEM & MAHMOUD, BOUNEKHEL & BENACHOUR, D. **Physicochemical characterization of gelatin-cmc composite edibles films from polyion-complex hydrogels**. Journal of the Chilean Chemical Society, 2014.

BANEGAS, R. S. **Filmes formados por goma guar: efeito do Plastificante e agente reticulante nas propriedades térmicas, mecânicas e absorção de água**. Trabalho de conclusão do curso. Florianópolis, SC. UFSC, 2008.

BRITO, G. F.; AGRAWAL, P.; ARAÚJO, E. M.; MELO, T. J. A. **Biopolímeros, polímeros biodegradáveis e polímeros verdes**. Revista Eletrônica de Materiais e Processos, v. 6, n. 2, p. 127-139, 2011.

BRUCE, PAULA YURKANIS. **Química Orgânica**. 4. ed. São Paulo: Pearson Prentice Hall, 2006. v.2.

CAPANEMA, NÁDIA S. V.; MANSUR, ALEXANDRA ANCELMO PISCITELLI. SANDER MANSUR, HERMAN. **Hidrogéis de Carboximetilcelulose reticulados com ácido cítrico parapotencial aplicação biomédica**. In: 14º Congresso Brasileiro de Polímeros – CBPOL, 2017, Águas de Lindóia, SP. Hidrogéis de Carboximetilcelulose reticulados com ácido cítrico para potencial aplicação biomédica, 2017. v. 1. p. 890-894.

D. R. BISWAL; R. P. SINGH. **Characterisation of Carboxymethyl cellulose and Polyacrylamide Graft Copolymer**. Carbohydrate Polymers, Vol. 57, p. 379-387, 2004.

DURAN-GUERRERO, J.; MARTINEZ-RODRIGUZ, M.; GARZA-NAVARRO, M.; GONZALEZ-GONZALEZ, V.; TURRES-CASTRO, A. **Magnetic nanofibrous materials based on CMC/PVP polymeric blends**. *Carbohydr. Polym.* 2018, 200, 289–296.

FRANCHETTI, SANDRA MARA MARTINS; MARCONATO, JOSÉ CARLOS. **Polímeros biodegradáveis – uma solução parcial para diminuir a quantidade dos resíduos plásticos**. Quím. Nova, São Paulo, v.29, n.4, p. 811-816, July 2006.

HOSSIENI-AGHDAM, S. J., FOROUGHIANIA, B., ZARE-AKBARI, Z., MOJARAD-JABALI, S., MOTASADIZADEH, H., & FARHADNEJAD, H. **Facile fabrication and characterization of a novel oral pH-sensitive drug delivery system based on CMC hydrogel and HNT-AT nanohybrid**. International Journal of Biological Macromolecules, 2018.

KOKABI, MEHRDAD & SIROUSAZAR, MOHAMMAD & HASSAN, ZUHAIR MOHAMMAD. **PVA-clay nanocomposite hydrogels for wound dressing**. European Polymer Journal, 2007.

MALI, K.K.; DHAWALE, S.C.; DIAS, R.J.; DHANE, N.S.; GHORPADE, V.S.; **Citric acid crosslinked Carboxymethyl Cellulose-based composite hydrogel films for drug delivery**. Indian Journal of Pharmaceutical Sciences, 2018.

SILVA, G.T. **Blendas poliméricas de poli (álcool vinílico) e carboximetilcelulose com aplicação em sistemas de liberação controlada de fármacos**. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, p. 42. 2016.

SILVA, I. D. V. **Estudo de blendas poliméricas constituídas por goma xantana e poli (álcool vinílico) reticuladas com ácido cítrico para aplicação em sistemas de liberação controlada de fármacos**. 2016. 163 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2016.

TOGRUL, H. A. SLAN, N. **Carboxymethyl cellulose from sugar beet pulp cellulose as a hydrophilic polymer in coating of mandarin**. Journal of food engineering 62(3). p. 271-279, 2004.