

Avaliação da funcionalização de têxteis com quitosana por meio do Delineamento Composto Central Rotacional

Functionalization evaluation of textiles with chitosan through the Central Composite Design

RESUMO

Com a crescente utilização de biopolímeros, destaca-se a quitosana. A quitosana é caracterizado como um polímero natural linear e é obtido a partir da desacetilação da quitina. A quitosana possui diversas propriedades interessantes, entre elas propriedades antimicrobianas e o favorecimento de mecanismos do tipo “*cross-linking*” em têxteis. O presente trabalho objetiva propor um método de avaliação de quitosana em têxteis, verificando quais parâmetros influenciam a fixação na fibra de algodão. Para tal, um método de quantificação de quitosana em banho foi adaptado utilizando o corante laranja BG-2R (CI RO 122) para construção da curva de concentração, sendo possível relacionar a concentração de quitosana em banho com a leitura em espectrofotômetro. Então o método estatístico Delineamento composto central rotacional (DCCR) foi utilizado no planejamento experimental e análise da influência das variáveis na funcionalização das amostras. Por fim foram feitas análises de atividade microbiana qualitativa com a utilização de *Escherichia coli* ATCC® 25922TM. O modelo de superfície de resposta se mostrou significativa com R^2 0.8919 sugerindo uma otimização para o processo de funcionalização, que ficará como perspectivas futuras do trabalho, entretanto as amostras não apresentaram atividade antimicrobiana.

PALAVRAS-CHAVE: Planejamento experimental. Antimicrobiano. Curva de concentração.

Marcos Henrique de Souza Santana
marcossantana@alunos.utfpr.edu.br
Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Apucarana, Paraná, Brasil

Fabio Alexandre Pereira Scacchetti
fabioscacchetti@utfpr.edu.br
Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Apucarana, Paraná, Brasil

Recebido: 19 ago. 2019.

Aprovado: 01 out. 2019.

Direito autorial: Este trabalho está licenciado sob os termos da Licença Creative Commons-Atribuição 4.0 Internacional.



ABSTRACT

With the increasing use of biopolymers, chitosan stands out. Chitosan is characterized as a linear natural polymer and is obtained from the deacetylation of chitin. Chitosan has several interesting properties, including antimicrobial properties and the favoring of cross-linking mechanisms in textiles. The present work aims to propose a method of chitosan evaluation in textiles, verifying which parameters influence the fixation in cotton fiber. For this purpose, a bath chitosan quantification method was adapted using the BG-2R orange dye (CI RO 122) to construct the concentration curve, being possible to relate the bath chitosan concentration with the spectrophotometer reading. Then the statistical method Central Composite Design (CCD) was used in the experimental design and analysis of the influence of the variables on the functionalization of the samples. Finally, qualitative microbial activity analyzes were performed using *Escherichia coli* ATCC® 25922TM. The response surface model was significant with R^2 0.8919 suggesting an optimization for the functionalization process, which will be future perspectives of the work, however the samples showed no antimicrobial activity.

KEYWORDS: Experimental Planning . Keyword two. Keyword three.

INTRODUÇÃO

O Biopolímeros estão cada vez mais em uso devido aos problemas que os que polímeros não degradáveis geram na natureza, tal como a grande quantidade de resíduos destes materiais que demoram de dezenas a centenas de anos para se decomporem. Os biopolímeros são chamados assim por serem extraídos de fontes renováveis (milho, cana-de-açúcar, celulose, quitina e outras), possuindo ciclos de vida menores em comparação aos extraídos de fontes fósseis (BRITO et al., 2011).

Um dos biopolímeros mais aplicados é a quitosana, caracterizada como um polímero natural linear com fórmula poli- $\beta(1\rightarrow4)$ -2-amino-2-deoxi-D-glicopiranosose. Este composto é obtido a partir da desacetilação da quitina, que contém o grupo acetil (NHCOCH_3), quando em solução concentrada de hidróxido de sódio (NaOH) a quitina é desacetilada formando a quitosana que contém o grupo amino (NH_2) (AZEVEDO et al., 2007; DUTTA; RAVIKUMAR; DUTTA, 2002).

O que difere a quitina da quitosana é o grau desacetilação que o polímero possui, sendo este considerado quitosana quando o grau está entre 40 a 98%, uma vez que a desacetilação é quase nunca completa (AL-MANHEL; AL-HILPHY; NIAMAH, 2018; ILLUM, 1998). A quitosana possui diversas propriedades biológicas interessantes que justificam a quantidade de pesquisas em desenvolvimento à cerca deste biomaterial, é caracterizada como biodegradável, biocompatível, tem capacidade hemostática (coagulante), efeito analgésico e propriedade antimicrobiana (MARICATO, 2010).

A versatilidade da quitosana se dá também por ser considerado como um acabamento multifuncional (IBRAHIM et al., 2013). Na revisão dos autores Lim e Hudson (2003) sobre a quitosana, é descrito os mecanismos das amplas possibilidades de aplicações do biopolímero em têxteis, tais como: favorecer a absorção de corantes no tingimento de algodão, acabamentos duráveis no algodão, uma vez que tem capacidade de favorecer mecanismos do tipo “*cross-linking*” com a celulose, melhora o acabamento de tingimentos de lã, além de propiciar o acabamento antimicrobiano em têxteis.

Deste modo, o presente trabalho teve por objetivo propor um método de avaliação de fixação da quitosana em têxteis. Avaliando desta forma, quais parâmetros tem influência na fixação, como a concentração, temperatura e tempo de processo. O estudo de influência dos fatores se deu pelo Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR). Com o propósito final de avaliação antimicrobiana pelo método qualitativo dos têxteis obtidos.

MATERIAL E MÉTODOS

Substrato têxtil, reagentes e auxiliares. Foram utilizados tecidos de malha de ligação Jersey, 100 % algodão, 149 g.m^{-2} , purgados. A quitosana com um peso molecular (M_w) de 320 kDa foi comprada da Polymar (Brasil).

Construção da curva de concentração de quitosana por espectrofotometria. Uma solução de quitosana de 5000 ppm foi preparada utilizando de 2,5 g de quitosana, e 10 mL de ácido acético completada para 500 mL com água, ficando sob agitação e temperatura de $50 \text{ }^\circ\text{C}$ durante duas horas. A partir desta solução, denominada “solução mãe”, foram preparadas soluções em concentrações

menores, gradativamente (4000, 3000, 2000, 1000 e 500 ppm). Uma adaptação foi feita a partir do método de Muzzarelli (1998) para quantificação de quitosana em banho, utilizando o corante laranja BG-2R (CI RO 122). Ainda uma solução tampão contendo glicina, cloreto de sódio e ácido clorídrico foi preparada de acordo com o método. A utilização do corante laranja BG-2R (CI RO 122).

A junção da solução de quitosana com o corante e a solução tampão foi efetuada da seguinte maneira: 1 mL de solução de corante, 100 µL de solução tampão e 3,9 mL de solução de quitosana, completando 5 mL de solução para leitura no espectrofotômetro, de acordo com o método. Ainda, foi utilizado um método melhorado dos autores Mendelovits, Prat e Gonen (2012), pautados em Muzzarelli (1998), com agitação das amostras em centrífuga antes das leituras no visível das amostras, essa agitação ocorreu por um período de 10 minutos. Após, a leitura das soluções foi feita em espectrofotômetro de 400 a 700 nm.

Funcionalização e planejamento experimental. A funcionalização dos tecidos foi desenvolvida por método de esgotamento em máquina de canecas com rotação. Um planejamento experimental para superfície de resposta (DCCR) foi feito por meio do software Design Expert 7.0. De acordo com o planejamento experimental, foram variados concentração de quitosana (1000 a 5000 ppm), temperatura (25 a 80 °C) e tempo de processo (10 a 60 min), no total 31 experimentos foram efetuados. O banho residual de cada experimento foi lido no espectrofotômetro nas mesmas condições do método acima descrito.

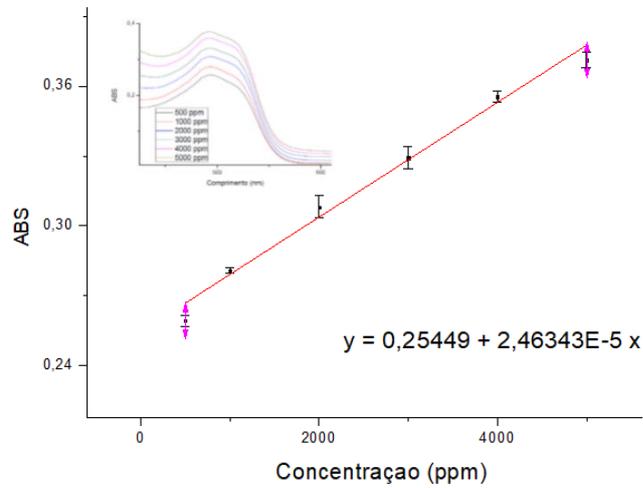
Avaliação da eficiência antimicrobiana. Para a avaliação da atividade antimicrobiana, foi considerado uma adaptação a norma AATCC 147 e utilizadas as bactérias *Escherichia coli* ATCC® 25922™. As amostras foram esterilizadas por radiação ultravioleta (UV) por 15 minutos. Placas de bactérias foram incubadas durante 24 horas a 37 °C. A inibição foi avaliada a partir da comparação entre as amostras funcionalizadas e amostra controle.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Curva de concentração de quitosana por espectrofotometria. A figura 1 apresenta as leituras no espectrofotômetro das diferentes soluções contendo as variações das seguintes concentrações: 500, 1000, 2000, 3000, 4000 e 5000 ppm. A partir dessas leituras foi possível relacionar o valor obtido para o comprimento de onda 493 nm e construir uma equação da reta com o coeficiente da determinação da regressão (R^2) de 0,9861.

A curva também é apresentada na figura 1. Já a figura 2 apresenta a curva de concentração pelo método de leitura da condutividade das soluções, em que é possível relacionar a condutividade das soluções com a concentração de quitosana, o coeficiente da determinação da regressão (R^2) neste caso é de 0,9972. Com a utilização deste método, é possível quantificar a concentração de quitosana em um banho onde essa concentração é desconhecida.

Figura 1 – Curva de concentração



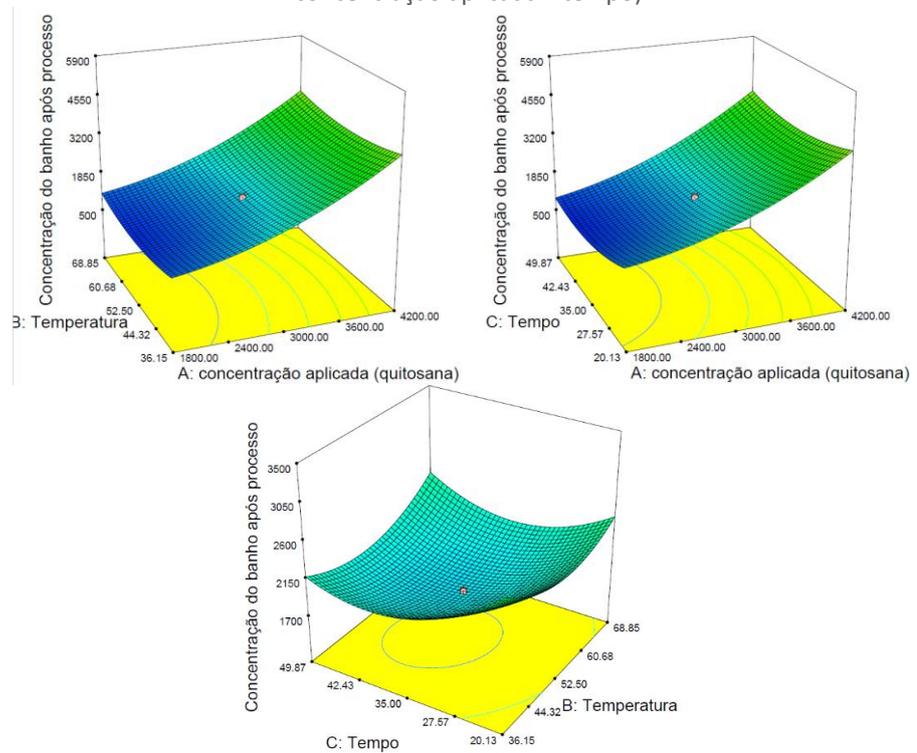
Fonte: Autores

Funcionalização e planejamento experimental. A concentração de quitosana restante no banho foi obtida com a utilização do método de leitura em espectrofotometria utilizando a equação da reta da figura 1. Os valores obtidos alimentaram o planejamento experimental no software Design Expert de acordo com cada experimento. O programa retornou com os resultados da superfície de resposta, de modelo quadrático, que se demonstrou significativo. O valor do R^2 igual a 0,8919 e o erro residual como não significativo. As imagens abaixo (Figura 2) apresentam os resultados do modelo e suas interações (concentração inicial *versus* temperatura, concentração inicial *versus* tempo e tempo *versus* temperatura), respectivamente.

De acordo com os resultados é possível observar que o tempo e temperatura de processo não influenciam significativamente na concentração do banho após o processo. Já a concentração de aplicação é a que mais tem influência na concentração do banho após o processo. O software faz o cálculo de otimização do processo de acordo com as condições desejáveis de processo. Visando um maior esgotamento do banho para a fibra, o Design sugere a otimização da seguinte maneira: 1800 ppm de concentração de solução de quitosana aplicada em uma temperatura de 51,7 °C durante 40 minutos. De acordo com o planejamento, nessas condições, o valor da concentração esgotada para a fibra seria de 1035,3 ppm.

Avaliação da eficiência antimicrobiana. Os resultados das análises qualitativas com a bactéria *Escherichia coli* ATCC® 25922™ são apresentados na figura 3. As amostras funcionalizadas para o teste foram as de número 24 (menor esgotamento de solução de quitosana) e 26 (maior esgotamento), assim como a amostra de controle, onde o tecido analisado não possui aplicação de solução de quitosana. É possível observar que tanto no controle como nas amostras com quitosana houve crescimento da bactéria *Escherichia coli* ATCC® 25922™, onde foram passadas as tiras. Não foi possível identificar nenhum tipo de zona de inibição ao crescimento das bactérias, nem mesmo por contato. É possível observar que elas cresceram também embaixo do tecido, sinalizando que para estas condições de aplicação de quitosana não houve atividade antimicrobiana no material.

Figura 2 – Concentração do banho após processo (concentração aplicada x temperatura e concentração aplicada x tempo)



Fonte: Autores

Figura 3 – análise microbiana experimento 24 (esquerda), 26 (centro) e o controle (direita)



Fonte: Autores

CONCLUSÃO

O presente trabalho teve como objetivo a adaptação de um método de quantificação para soluções de quitosana a fim de testar a interação do biopolímero com fibras celulósicas. Para tal, o planejamento experimental utilizou do Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR) que pode avaliar as melhores condições de processo de esgotamento para a funcionalização com quitosana. Embora as amostras não tenham apresentado atividade antimicrobiana, os resultados se mostram interessantes uma vez que a quitosana pode ser aplicada como agente ligante de outros veículos para as fibras celulósicas.

AGRADECIMENTOS

Aluno do PROGRAMA DE BOLSAS DE INICIAÇÃO EM DESENVOLVIMENTO TECNOLÓGICO E INOVAÇÃO – PIBITI 2018/2019 da Universidade Tecnológica Federal do Paraná e Fundação Araucária, Apoio ao Desenvolvimento Científico e Tecnológico do Paraná

REFERÊNCIAS

AL-MANHEL, A. J.; AL-HILPHY, A. R. S.; NIAMAH, A. K. Extraction of chitosan, characterisation and its use for water purification. **Journal of the Saudi Society of Agricultural Sciences**, v. 17, n. 2, p. 186–190, 1 abr. 2018.

AZEVEDO, V. V. C. et al. Quitina e Quitosana : aplicações como biomateriais. v. 3, p. 27–34, 2007.

BRITO, G. F.; et. al. Biopolímeros , Polímeros Biodegradáveis e Polímeros Verdes. v. 2, p. 127–139, 2011.

DUTTA, P. K.; RAVIKUMAR, M. N. V; DUTTA, J. CHITIN AND CHITOSAN FOR VERSATILE APPLICATIONS. **Journal of Macromolecular Science**, v. C 42, n. 3, p. 307–354, 2002.

IBRAHIM, N. A. et al. Multifunctional finishing of cellulosic/polyester blended fabrics. **Carbohydrate Polymers**, v. 97, n. 2, p. 783–793, 12 set. 2013.

ILLUM, L. **Chitosan and its use as a pharmaceutical excipient** *Pharmaceutical Research*, 1998.

LIM, S.-H.; HUDSON, S. M. Review of Chitosan and Its Derivatives as Antimicrobial Agents and Their Uses as Textile Chemicals. **Journal of Macromolecular Science, Part C: Polymer Reviews**, v. 43, n. 2, p. 223–269, 6 jan. 2003.

MARICATO, É. S. O. **Desenvolvimento de filmes de quitosana insolúveis em meio ácido com actividade antioxidante**. [s.l.] Universidade de Aveiro, 2010.

MENDELOVITS, A.; PRAT, T.; GONEN, Y. Spectroscopic Techniques Improved Colorimetric Determination of Chitosan Concentrations by Dye Binding. v. 66, n. 8, p. 979–982, 2012.

MUZZARELLI, R. A. A. Colorimetric Determination of Chitosan. **Analytical Biochemistry**, v. 260, n. 2, p. 255–257, jul. 1998.