



UFRJ
UNIVERSIDADE FEDERAL
DO RIO DE JANEIRO



instituto de
ciências/farmacêuticas
Universidade Federal do Rio de Janeiro - Macaé

JÚLIA MARQUES FIGUEIRA

**PREPARO E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES DE HEC/PAADDA
RETÍCULADOS COM GLUTARALDEÍDO**

MACAÉ

2022

JÚLIA MARQUES FIGUEIRA

PREPARO E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES DE HEC/PAADDA RETÍCULADOS
COM GLUTARALDEÍDO

Trabalho de conclusão de curso (TCC)
apresentado ao Curso de Farmácia do Centro
Multidisciplinar UFRJ Macaé, como requisito
para obtenção do título de farmacêutico.

Orientador: Prof. Dr. Jorge Amim Júnior

MACAÉ

2022

CIP - Catalogação na Publicação

F475

Figueira, Júlia Marques

Preparo e caracterização de filmes de HEC/PAADDA reticulados com glutaraldeído / Júlia Marques Figueira - Macaé, 2022.

41 f.

Orientador(a): Jorge Amim Júnior

Coorientador(a): Juliana Givisiez Valente.

Trabalho de conclusão de curso (graduação) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Instituto de Ciências Farmacêuticas, Bacharel em Farmácia, 2022.

1. Ácido tânico. 2. Polímeros. 3. Taninos. I. Amim Júnior, Jorge orient.

II. Título.

CDD 615

Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca com os
dados fornecidos pelo(a) autor(a)
Biblioteca Central do Centro Multidisciplinar UFRJ-Macaé
Bibliotecário: Anderson dos Santos Guarino CRB7 – 5280

Júlia Marques Figueira

Preparo e caracterização de filmes de HEC/PAADAA reticulados com glutaraldeído.

Trabalho de conclusão de curso (TCC) defendido e aprovado como requisito para
obtenção do título de farmacêutico.

Macaé, 06 de outubro de 2022.

Comissão avaliadora:

Prof. Dr. Jorge Amim Júnior (Presidente da Banca)

CM UFRJ-Macaé

<http://lattes.cnpq.br/1367177135743573>

Prof. Dr. Aridio Mattos Junior

CM UFRJ-Macaé

<http://lattes.cnpq.br/8768895227036467>

Prof^a. Dr^a. Nelilma Correia Romeiro

CM UFRJ-Macaé

<http://lattes.cnpq.br/510387650932510>

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a minha família, que foi essencial durante toda a minha formação acadêmica.

Agradeço a minha mãe, Zione Marques Figueira, por ser minha maior incentivadora. Com seu apoio, muitos problemas tiveram soluções. Sou grata por tanto amor, carinho, honestidade, lealdade e educação.

Agradeço ao meu pai, Valmir Pereira Figueira, que não mediu esforços para me ver voar e conquistar os meus sonhos, me dando suporte, carinho, atenção e amor.

Agradeço os meus irmãos, Nayre Marques Figueira e Arthur Marques Figueira, que me acalmaram e aconselharam durante toda trajetória, fazendo com que a vida acadêmica fosse mais feliz.

Agradeço a minha tia Zenaide, minha madrinha Veruska, meu namorado Júnior, meus primos Letícia, Sávio e Mariana e todos os parentes que de alguma forma me auxiliaram, mentalmente ou financeiramente, durante esses 5 anos de estudo. Obrigada por me ajudarem e acolherem. Vocês têm um pedaço especial no meu coração.

Agradeço os amigos que conquistei durante a graduação. Júlia Vitorino, Yasmim, Gabriela, Fernanda, Luiza e Sarah, com vocês os 5 anos se tornarem ainda mais especiais. Obrigada pelo suporte e carinho.

Agradeço ao amigo Gustavo Gusmão pela ajuda laboratorial nas etapas de pesquisa e por todo suporte na graduação quando precisei.

Agradeço ao meu orientador Jorge Amim Junior, por me escolher para realização de um projeto científico e permanecer me auxiliando durante toda minha vida acadêmica. Serei eternamente grata por todos os ensinamentos.

RESUMO

Atualmente, existe um crescente investimento no desenvolvimento e caracterização de novos materiais provenientes da mistura de diferentes polímeros. De acordo com a IUPAC, a mistura homogênea de dois ou mais polímeros leva à formação de blendas poliméricas. Blendas poliméricas possuem propriedades físico-químicas otimizadas em relação ao polímero de origem, sendo, portanto, muito utilizadas na área de alimentos, fármacos e de engenharia. A 2-hidroxietilcelulose (HEC) é um éter de celulose muito utilizado em formulações farmacêuticas, tintas, revestimento de papel e em processos de adsorção. A poli(acrilamida-co-dialildimetilamônio) (PAADDA) é um copolímero catiônico, solúvel em água, atóxico, utilizado na indústria de produção de papel, tratamento de água e como aditivo para fins cosméticos e farmacêuticos. O ácido tânico (AT) é um polifenol com propriedades antimicrobianas e antitumorais utilizado na indústria farmacêutica e também tem sido usado como aditivo em filmes poliméricos. O objetivo do trabalho foi preparar e caracterizar filmes formados pela blenda HEC/PAADDA reticulada com o glutaraldeído (GLU) e investigar a capacidade dos filmes de incorporar o AT. Os filmes das blendas de HEC/PAADDA reticulados com GLU foram preparados pelo método da evaporação do solvente. Os polímeros foram misturados em solução aquosa 10% m/m de GLU de forma a obter soluções com as proporções em massa de HEC/PAADDA de 70/30, 50/50, e 30/70 (%). Após 1 hora de agitação a 25°C, as soluções foram colocadas em placas de Petri e deixadas em uma estufa a 50°C para secagem e formação dos filmes. A adsorção do AT nos filmes foi investigada deixando 25 mL de uma solução de AT ($6,11 \times 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$) em contato com 0,1g dos filmes por 2h. A quantidade de AT incorporado nos filmes foi determinada por espectrofotometria UV-Vis. Os filmes foram caracterizados por espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), difratometria de raios X (DRX), análise termogravimétrica (TGA) e microscopia eletrônica de varredura (MEV). Os espectros FTIR de todas os filmes de HEC/PAADDA/GLU preparados neste trabalho mostraram uma diminuição da intensidade da banda NH do PAADDA em relação ao espectro do PAADDA, sugerindo que a reticulação com a HEC ocorreu satisfatoriamente. Os difratogramas de raios X mostraram que todas as membranas HEC/PAADDA/GLU são mais cristalinas do que o PAADDA. Provavelmente, o PAADDA organiza as suas cadeias ao reticular com o HEC, gerando a formação de mais cristais nos filmes. A estabilidade térmica dos filmes de HEC/PAADDA/GLU é maior do que o PAADDA, indicando que a reticulação do HEC aumenta a estabilidade térmica do PAADDA. As imagens de MEV revelaram que os filmes de HEC/PAADDA/GLU com 50 e 70% em massa de PAADDA possuem maior porosidade na superfície, podendo favorecer o processo de imobilização de fármacos. A quantidade de AT incorporado nos filmes seguiu a ordem: 70/30 < 50/50 < 30/70 (HEC/PAADDA). Os resultados experimentais mostraram que novas membranas de HEC/PAADDA foram obtidas após a reticulação com o GLU e que esses filmes são materiais promissores para sistemas de incorporação e liberação controlada de AT.

Palavras-chave: Glutaraldeído. HEC. Membrana. PAADDA.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Estrutura química dos taninos hidrolisáveis: (a) tanino gálico e (b) tanino elágico	12
Figura 2. Unidades constituintes dos taninos condensados: (a) catequina e (b) epicatequina.	13
Figura 3. Estrutura química do ácido tânico.....	14
Figura 4. Estrutura química do HEC.....	20
Figura 5. Estrutura química do PAADDA.	21
Figura 6. Espectro de infravermelho (FTIR) para os filmes de HEC e PAADDA.	26
Figura 7. Espectro de infravermelho (FTIR) para os filmes de HEC/PAADDA reticulados com glutaraldeído.	27
Figura 8. Difractogramas de raios x para os filmes de HEC, PAADDA e para HEC/PAADDA filmes reticulados com glutaraldeído.....	28
Figura 9. Curvas termogravimétricas (TGA) dos filmes de HEC, PAADDA e das blendas HEC/PADDA reticulados com glutaraldeído.....	29
Figura 10. Imagens de MEV para os filmes de (a) HEC/PAADDA (70/30), (b) HEC/PAADDA (50/50) e (c) HEC/PAADDA (30/70) reticulados com glutaraldeído.	31
Figura 11. Curva de calibração relacionando a absorvância versus a concentração de ácido tânico.	32
Figura 12. Cinética de adsorção do ácido tânico sobre os filmes de HEC/PAADDA (30/70), HEC/PAADDA (50/50) e HEC/PAADDA (70/30) (%) reticulados com glutaraldeído em pH 6 a 25°C.....	33

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Quantidades em massa (g) de HEC e PAADDA dissolvidas em água.....	23
--	----

LISTA DE ABREVIACOES

DRX	Difratometria de Raios X
FTIR	Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier
GLU	Glutaraldeido
HEC	2-hidroxietilcelulose
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
PAADDA	Poli(acrilamida-co-dialildimetilamônio)
TA	cido Tânico
TGA	Análise Termogravimétrica
T_{onset}	Temperatura de decomposio onset
UV	Ultravioleta

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	11
1.1 Taninos	11
1.2 Ácido Tânico	14
1.3 Atividade Antiviral	15
1.4 Atividade Antibacteriana.....	16
1.5 Polímeros	17
1.6 Blendas Poliméricas	18
2. JUSTIFICATIVA	21
3. OBJETIVOS	21
3.1 Objetivo geral	21
3.2 Objetivos específicos.....	21
4. MATERIAIS E MÉTODOS	22
4.1 Materiais	22
4.2 Metodologia.....	22
4.2.1 Preparo dos filmes	22
4.2.2 Caracterização dos filmes.....	23
4.2.2.1 Solubilidade dos filmes	23
4.2.2.2 Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR).....	24
4.2.2.3 Difratomia de raios X (DRX).....	24
4.2.2.4 Análise termogravimétrica (TGA).....	24
4.2.2.5 Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	24
4.2.3 Cinética de adsorção do ácido tânico nos filmes de HEC/PAADDA	24
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	25
5.1 Caracterização dos filmes.....	25
5.1.1 Solubilidade dos filmes	25
5.1.2 Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR).....	25
5.1.3 Difratomia de raios X (DRX).....	27
5.1.4 Análise termogravimétrica (TGA).....	28
5.1.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	30
5.2 Estudo da adsorção de ácido tânico.....	31

5.2.1 Cinética de adsorção.....	31
6. CONCLUSÃO.....	34
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	34

1. INTRODUÇÃO

1.1 Taninos

Os organismos humanos estão expostos a vários fatores externos que podem causar doenças e que podem representar uma ameaça à vida das pessoas. Segundo os relatórios do Instituto Nacional de Saúde dos EUA, 80% de todas as infecções microbianas no corpo humano estão associadas à formação de biofilme de patógenos. Atualmente, há dificuldade em encontrar compostos que sejam eficazes e que demonstrem propriedades antivirais e antibacterianas para proteção contra patógenos, o que acaba sendo um problema para os seres humanos, visto que a proteção contra vírus e bactérias é uma questão crucial para todos (ZOROFCHIAN et al., 2014; TAREQ et al., 2005; KUMARA et al., 2016).

Alguns estudos demonstram estratégias relacionadas a inibição de patógenos. Um deles está relacionado à inibição da adesão de micróbios a superfícies que foram especialmente modificadas para repelir patógenos (KOO et al., 2017). Outro estudo destaca a adição de compostos antimicrobianos como aditivos durante a fabricação do material ou como revestimentos. Dentre diversas estratégias, observa-se que o problema da resistência bacteriana aos antibióticos tornou-se recentemente sério (CHUNG, PARK, 2007; VASILEV, COOK, GRIESSER, 2009; THAKUR et al., 2008).

Nos últimos anos, polifenóis atraíram uma grande atenção significativa e vêm sendo testados devido ao seu efeito antiviral e por possuir ótimas propriedades antibacterianas. Eles formam um grande grupo de compostos orgânicos. Possuem diversos anéis fenólicos em suas estruturas, com grupos carboxílicos e hidroxila predominantes e podem ser divididos em dois grupos: ácidos fenólicos e álcoois fenólicos. Além disso, possuem mais de setecentos compostos polifenólicos já identificados como derivados de fontes naturais e são biossintetizados naturalmente por plantas e organismos marinhos, dos quais são comumente extraídos. Os polifenóis incluem flavonóides, ácidos fenólicos, estilbenos e lignanas. Como grupo, eles ocupam uma posição especial na ciência biológica por suas propriedades biológicas únicas (SILVA, POGACNIK, 2020).

Taninos são compostos polifenólicos que ocorrem comumente na natureza. Eles estão presentes no metabolismo secundário de vegetais e desempenham funções específicas

relacionadas com a interação planta - ecossistema, como a diminuição da taxa de predação por herbívoros, em virtude de sua característica adstringente que o torna impalatável (MOLE, ROGLERS, BUTLER, 1993; MONTEIRO et al., 2005). Os compostos tânicos são responsáveis pela adstringência de muitos frutos e produtos vegetais. A adstringência é devido a precipitação de glicoproteínas salivares, ocasionando a perda do poder lubrificante (BRUNETON, 1991). Além disso, eles podem ser facilmente extraídos das plantas. Seu método de extração influencia a natureza química dos compostos, sua massa molecular e contaminação. Sendo assim, é difícil analisar e escolher corretamente, por exemplo, o tipo de planta e solvente a ser utilizado devido à dificuldade de encontrar métodos de extração que dariam os mesmos compostos resultantes. É sugerido que cada método de extração deva ser seguido pela caracterização do produto final (GUAN et al., 2020; VAZQUEZ et al., 2017).

De acordo com a estrutura química, os taninos podem ser classificados em hidrolisáveis e condensados (SANTOS, MELLO, 2003). Em ambos os casos, a estrutura fenólica proporciona a formação de ligações de hidrogênio intra e intermoleculares sendo, portanto, solúveis em água e solventes orgânicos polares. Os taninos hidrolisáveis são ésteres de ácidos gálico ou elágico glicosilados, onde os grupos hidroxila dos açúcares são esterificados com os ácidos fenólicos (BRUNETON, 1991), conforme apresentado na

Figura 1.

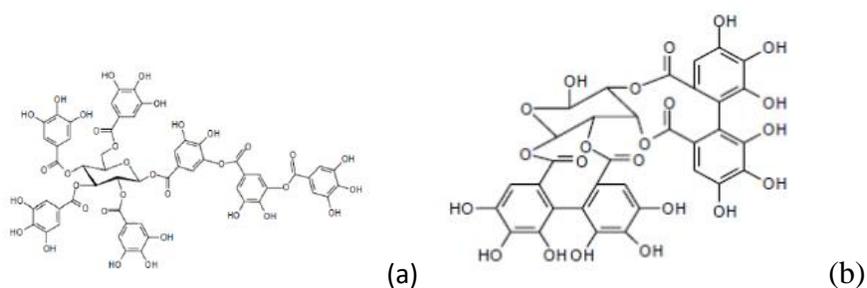


Figura 1. Estrutura química dos taninos hidrolisáveis: (a) tanino gálico e (b) tanino elágico.

Os taninos condensados são polímeros formados pelas unidades flavan-3-ol e/ou flavan-3,4-diol, como a catequina ou epicatequina, sendo também denominados proantocianidinas por apresentarem pigmentos avermelhados da classe das antocianidinas (BRUNETON, 1991). Elas possuem uma rica diversidade estrutural, resultante de padrões de substituições entre unidades flavânicas, diversidade de posições entre suas ligações e a estereoquímica de seus compostos (MONTEIRO et al., 2005). (Figura 2)

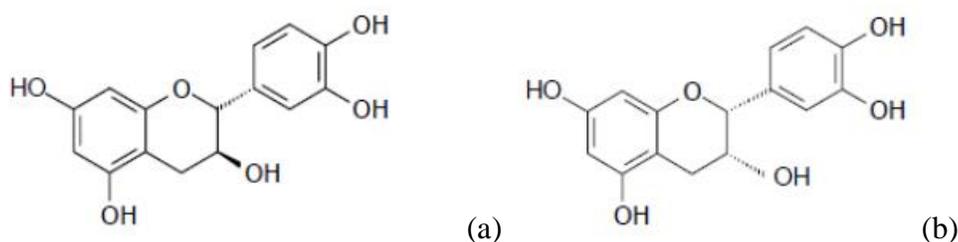


Figura 2. Unidades constituintes dos taninos condensados: (a) catequina e (b) epicatequina.

Trabalhos encontrados na literatura mostram a grande variedade de estudos com taninos. A maior parte deles está relacionada com a função de defesa dos compostos fenólicos ao inibir o consumo do vegetal por herbívoros e, quando combinados a algumas proteínas, torna a planta resistente à putrefação (BRUNETON, 1991; SMITH, 1976). Os taninos apresentam ainda outras propriedades, como antimicrobianos (SCALBERT, 1991), anticarcinogênicos (CHUNG, WEI, JOHNSON, 1998), antiinflamatórios e cicatrizantes (SANTOS, MELLO, 2003), como também inibidores de transcriptase reversa em HIV (sigla em inglês para o vírus da imunodeficiência humana) (KILKUSKIE et al., 1992). O efeito antimicrobiano, antiinflamatório e cicatrizante está associado à sua capacidade de precipitar proteínas, formando uma camada composta por um complexo tanino-proteína e/ou polissacarídeo, que protege o tecido lesionado até a sua cura natural (SANTOS, MELLO, 2003).

1.2 Ácido Tânico

O ácido tânico (Figura 3), um tanino hidrolisável formado pela decomposição de matéria orgânica presente no solo é natural do grupo ácido fenólico. Sua estrutura é composta por uma unidade central de glicose, conectada por 10 moléculas de ácido gálico (AELENEI, 2009). O ácido tânico atrai muito interesse científico pelo fato de ser um tanino que pode ser extraído eficientemente de fontes naturais e possui uma massa molecular maior do que, por exemplo, o ácido gálico. Dessa forma, tem sido estudado como um reticulador de biopolímeros, ou um aditivo ativo para revestimentos de metais e nanopartículas.

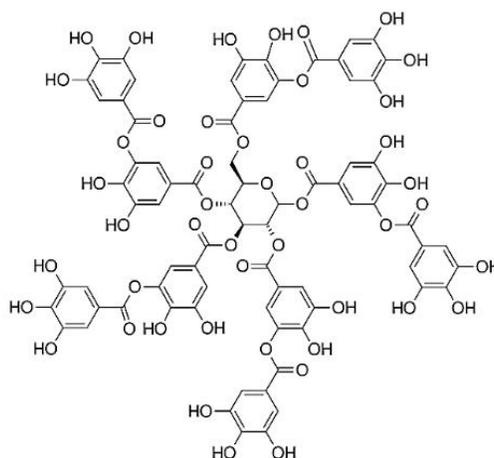


Figura 3. Estrutura química do ácido tânico.

O ácido tânico possui diversas propriedades importantes como antimutagênicas e antitumorais. Ele apresenta atividade antimicrobiana. Atua também como antioxidante e agente homeostático. Além disso, o ácido tânico pode neutralizar os radicais livres que causam o desenvolvimento de diferentes doenças, como alergias, diabetes, Parkinson, Alzheimer e cardiovasculares. Atualmente, ele também está sendo estudado como aditivo polimérico orgânico, pois possui propriedades bioativas e potencializa as propriedades de materiais para aplicações biomédicas. Dessa forma, é um composto ativo interessante que

pode ser utilizado como ingrediente em produtos nutricionais, e também em vários tipos de consumíveis (KUMAR, GOEL, 2019; BOŽIĆ, GORGIEVA, KOKOL, 2012; KIM et al., 2010; ZHANG et al., 2013; GÓMEZ et al., 2002; BOUKI et al., 2013; RIVERO, GARCIA, PINOTTI, 2010; GÜLÇIN et al., 2010; UYAMA, 2007; ABBAS et al., 2014).

Atualmente, é de extrema importância buscar compostos naturais que sejam biocompatíveis e apresentem atividade antiviral e antibacteriana para proteger os organismos humanos contra fatores patogênicos. Compostos naturais podem apresentar boas perspectivas para apoiar o combate a muitas doenças. O ácido tânico pode ser utilizado como um componente farto de suplementos, bem como diferentes tipos de materiais úteis.

1.3 Atividade Antiviral

Existem vários estudos que comprovam a atividade antiviral do ácido tânico. Um deles é a atividade do ácido tânico contra o vírus Influenza A, sendo 12 vezes maior do que outro ácido fenólico, o ácido gálico. A atividade do ácido tânico, que possui um alto peso molecular, está relacionada à inibição tanto da ligação do receptor do vírus influenza A (IAV) quanto da atividade da neuraminidase. O ácido gálico, como tanino de baixo peso molecular, inibe a neuraminidase, mas não a hemaglutinação. Sendo assim, o ácido tânico apresenta maior atividade contra IAV (THEISEN et al., 2014).

Um outro estudo relata que um extrato enriquecido com ácido tânico inibe a infecção pelo vírus do papiloma humano (HPV) tipo 16. O HPV é um tipo de vírus não envelopado que pode causar verrugas genitais ou carcinoma. Devido ao alto custo da vacina contra o HPV, limitando a frequência do uso, há uma grande demanda de compostos ativos baratos e eficazes contra o HPV. O ácido tânico (TA) pode se ligar ao receptor da célula hospedeira do HPV e, como resultado, inibir sua ligação (THEISEN et al., 2014).

A eficácia do ácido tânico é conhecida há muito tempo contra norovírus (NoVs). O TA inibe a ligação do norovírus aos receptores de antígenos de grupo histo-sanguíneo (HBGA). Em um estudo foram testadas diferentes formas de taninos hidrolisáveis. De acordo com o resultado da pesquisa, o TA tem o mais forte inibidor que limita a ligação das proteínas NoVs aos seus receptores HBGA (ZHANG et al., 2012).

O vírus herpes simplex tipo 1 (HSV-1) é um importante patógeno humano. Algumas plantas medicinais são usadas há anos para o tratamento de doenças humanas. Foi comprovado que os extratos de ervas contendo ácido tânico apresentam atividade contra o HSV-1 em estudos *in vitro* e apresentam baixa citotoxicidade. O ácido tânico inibe a replicação do HSV-1, conforme indicado pela relativa ausência ou redução de CPE. A maioria dos medicamentos antivirais é tóxica e, portanto, os benefícios relacionados à aplicação de ácido tânico devem ser enfatizados (KARIMI et al., 2012).

O ácido tânico tem sido estudado como componente de extratos isolados de fontes naturais, mas também como composto puro. Sua atividade antiviral resulta na adsorção da membrana celular do vírus, que sucede na inibição da atividade do vírus e na capacidade de atacar as células humanas. Porém, o ácido tânico não é registrado comercialmente como suplemento ou medicamento. Recomenda-se que mais estudos devem ser realizados. Estudos *in vivo* em animais mostraram alguns resultados promissores, no entanto, faltam evidências clínicas sobre a atividade do ácido tânico. Há dificuldade ao realizar estudos em ácidos fenólicos pela alta capacidade de se ligarem a proteínas. Assim, antes que o ácido tânico seja considerado um potencial composto antiviral, sua influência em várias proteínas presentes no corpo humano deve ser determinada.

1.4 Atividade Antibacteriana

Por possuir diversas propriedades químicas e biológicas, o ácido tânico atraiu um interesse significativo. Devido a constante disseminação de bactérias multirresistentes, torna-se necessário a demanda por agentes antimicrobianos eficazes que revelam mecanismos bactericidas mais diretos (PRONANTYO et al., 2018). A resistência aos antibióticos é um grande desafio a ser enfrentado e para aplicação de testes bacterianos é necessário estudos prolongados, custos médicos mais elevados, hospitalização prolongada, entre outros. Uma lista extensa de infecções como: pneumonia, tuberculose, gonorreia e doenças transmitidas por alimentos demonstra ainda mais que o tratamento com antibióticos está se tornando mais difícil e às vezes impossível, pelo fato dos antibióticos estarem se tornando menos eficazes. Há necessidade de novos compostos antibacterianos naturais; além de que, é importante uma melhor compreensão do mecanismo de suas ações sobre as bactérias.

Alguns estudos reportam a atividade antimicrobiana para muitos taninos extraídos de plantas. Extratos vegetais ricos em tanino têm mostrado altos efeitos antimicrobianos. Sua atividade antibacteriana depende de diversos fatores como: pH, temperatura, tipo de solvente/matriz e tempo de ação (SARNI-MANCHADO et al., 1999; FRAZIER et al., 2010). Os taninos são ligantes multidentados e podem se ligar a proteínas, principalmente por interações hidrofóbicas e ligações de hidrogênio. (THEISEN et al., 2014; JÖBSTL et al., 2006). Sendo assim, a inibição do metabolismo das bactérias é alcançada.

Um estudo discute sobre a atividade do ácido tânico contra *Staphylococcus aureus* e *Escherichia coli* que dependem do teor de grupos hidroxila fenólicos. Foi demonstrado a atividade antibacteriana contra ambos os tipos de bactéria devido ao aumento da atividade, que estava relacionado ao aumento do teor de TA no material. (DABBAGHI et al., 2009). Um outro estudo demonstra a atividade antibacteriana de taninos obtidos por extração de *Anthemis praecox* Link. O ácido tânico apresentou amplo espectro de atividade, principalmente contra *Staphylococcus aureus* e *Enterococcus faecalis*, o que indica que bactérias Gram-positivas foram mais suscetíveis ao ácido tânico do que Gram-negativas. O ácido tânico funciona como um inibidor da bomba de efluxo NorA, sendo considerado o principal mecanismo responsável pela sua atividade antibacteriana (BELHAOUES, AMRI, BENSOUILAH, 2020).

1.5 Polímeros

Os polímeros são materiais orgânicos ou inorgânicos, de origem natural ou sintética, que possuem um alto peso molecular, e sua estrutura consiste na repetição de pequenas unidades intra e intermoleculares chamadas de “meros”, que compõem as macromoléculas (AKAY, 2012; LUNA et al., 2015). As macromoléculas são aquelas moléculas cujo número de átomos ligados ultrapassa a casa das centenas, sem limite máximo de unidades formadoras, as quais passam a possuir características distintas das moléculas menores, mesmo das que possuem constituintes atômicos semelhantes. Suas propriedades distintas acabam se tornando perceptíveis em cerca de 1.000 a 1.500 e vão se tornando cada vez mais proeminentes à medida que se aumenta o peso molecular, até atingir a casa das centenas de milhares, aonde a resistência/viscosidade se mostra pouco sensível a aumentos subsequentes, mostrando comportamento gráfico de platô. Isto ocorre devido à existência das já citadas

interações intramoleculares, ou seja, as interações químicas realizadas dentro da própria molécula, com os seus constituintes químicos entre si, e das interações intermoleculares, que são as interações realizadas entre a molécula e as demais (MANO, MENDES, 2004).

A formação de polímeros se dá através da reação química denominada polimerização, que constitui uma reação funcional, que pode ainda ter a capacidade de continuar indefinidamente se mantidas condições ideais para preservar o centro ativo terminal da reação. A polimerização, em geral, se caracteriza pelo crescimento de uma espécie química intitulada monômero, o qual é uma micromolécula susceptível à incorporação de novas moléculas para a formação de polímeros, através da adição de novos monômeros adicionados à reação na extremidade terminal da macromolécula em formação. Há quatro principais formas de ocorrer a reação, ou seja, o encadeamento de unidades monoméricas, análogas ao que ocorre na química orgânica: cabeça-cauda, mais comumente realizada, ou cabeça-cabeça, forma cauda-cauda, e ainda mista. Essas reações podem gerar mais de um tipo de configuração da macromolécula, como por exemplo em relação à posição estereoquímica em que os monômeros são adicionados de acordo com as condições da reação (MANO, MENDES, 2004; AKCELRUD, 2007).

A polimerização de dois ou mais monômeros resulta no processo de copolimerização. Dois ou mais monômeros são combinados em um único meio reacional e as unidades de cada um deles se ligam formando uma só cadeia (YILMAZ, 2013). As propriedades dos copolímeros dependem de diversos fatores como: a natureza dos monômeros constituintes, a proporção entre eles e a forma da distribuição dos meros. Além da copolimerização, um outro processo para modificar as propriedades de sistemas poliméricos é a mistura física de mais de um polímero (blenda polimérica). Esse processo é mais econômico e necessita de ajustes das condições operacionais do reator de polimerização para cada razão entre os monômeros, devido a cinética e a troca de calor mudarem para cada composição (AKCELRUD, 2007).

1.6 Blendas Poliméricas

Segundo a IUPAC (União Internacional de Química Pura e Aplicada), uma blenda polimérica é uma mistura macroscopicamente homogênea de duas ou mais espécies de polímeros (ALEMÁN et al., 2007), cuja formação promove a conquista de materiais com

propriedades diferentes às dos polímeros puros, e geralmente é observada a melhora das mesmas, como consequência da miscibilidade entre os componentes (VASILE, KULSHERESHTHA, BUMBU, 2003). A interação molecular entre as cadeias poliméricas se dá através de interações secundárias (BARLOW, PAUL, 1981). Desde quando as misturas poliméricas começaram a ser desenvolvidas, a partir do ano 1960, a indústria privilegiava a busca de novos polímeros para responder a demanda da população. Porém, a viabilização comercial de novos polímeros começou a se tornar cada vez mais difícil. A opção pelas misturas permite na verdade encurtar o tempo de desenvolvimento de novos materiais. Uma nova mistura pode ser desenvolvida com um tempo médio inferior comparada com o desenvolvimento comercial e a síntese de um novo polímero, que demanda anos de estudos. (ROBESON, 2007). Além disso, as misturas possibilitam a dispensação da construção de novas instalações de polimerização, uma vez que elas já são obtidas por técnicas de “compounding” a partir de polímeros que já existem. Sendo assim uma estratégia interessante do ponto de vista do custo dos produtos (LIU, 2013). Além disso, a combinação de polímeros permite uma adequação mais fina do material às condições específicas de utilização. É possível obter uma variedade específica de propriedades, partindo das características individuais dos componentes (KIM, BURNS, 1987). Logo, existem várias razões para a utilização de blendas poliméricas como: melhora de propriedades, melhora de processabilidade, promover melhor estabilidade dimensional, melhorar a resistência à chama, possibilidade de reaproveitamento de resíduos de polímeros, reduzir custo do produto, ajustar a composição da blenda às necessidades do produto final (BIZI, 2007).

No presente projeto foram preparados filmes da blenda 2-hidroxietilcelulose (HEC) e poli(acrilamida-co-dialildimetilamônio) (PAADDA) reticulados com glutaraldeído, com o propósito de obtenção de um novo material para adsorção do ácido tânico. Poucos são os trabalhos encontrados na literatura sobre a produção de blendas poliméricas para a adsorção de espécies químicas. Koushkbaghi e colaboradores fizeram o estudo de adsorção de íons de Cr (IV) e Pb (II) em uma solução aquosa com uma membrana formada por camadas de quitosana/PVA/PES incorporadas com nanopartículas de Fe₃O₄ aminado (KOUSHKBAGHI et al., 2018). As membranas exibiram alta capacidade de adsorção e reutilização por três ciclos, apresentando aplicação industrial. Outro trabalho mostra a adsorção de tetraciclina em uma solução aquosa com nanofibras de quitosana/PVA

reticuladas com glutaraldeído, cujo valor de capacidade máxima de adsorção foi igual a 102 mg/g, seguindo uma cinética de adsorção de pseudo-segunda ordem (ABDOLMALEKI et al., 2018).

Os éteres de celulose são utilizados em diferentes áreas da ciência e tecnologia, como excipiente em formulações farmacêuticas, espessante em tintas à base de látex, revestimento de papel, agente para formação de espuma, processos de adsorção, entre outras aplicações (LUO et al., 2008; KALYANI et al., 2006; SENGÜL et al., 2009; GRZADKA, 2012). São solúveis em água e apresentam excelentes propriedades para formação de filmes (LUO et al., 2008; GANZ, 1969). Estudos mostram a utilização da 2-hidroxiethylcelulose (HEC) (Figura 4) como membranas para separação de soluções aquosas de álcoois (KALYANI et al., 2006; CHANACHAI et al., 2000), em engenharia de tecido (PETROV et al., 2016), para aperfeiçoar o crescimento da produção de polissacarídeos e armazenamento da microalga vermelha *Rhodella reticulata* (IVANOVA et al., 2015), dentre outras aplicações.

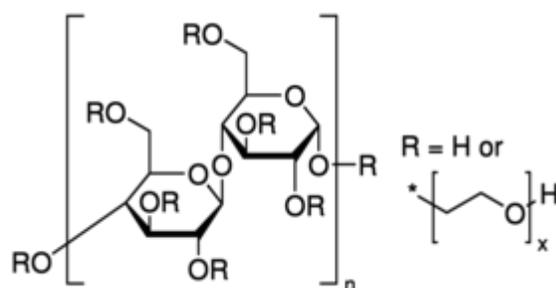


Figura 4. Estrutura química do HEC.

O PAADDA (poliacrilamida-co-dialildimetilamônio) é um copolímero catiônico, solúvel em água, derivado do cloreto de poli(dialildimetil)amônio e acrilamida (Figura 5). Possui um grande destaque dentro do grupo de polímeros catiônicos de amônio quaternário, devido a propriedades como cadeia de alto peso molecular, cargas expressivas, solubilidade em água, atoxidade, estrutura catiônica estável, alta estabilidade dos monômeros e obtenção por síntese simples e de baixo custo, sendo seu preço inferior aos demais polímeros catiônicos do mercado internacional. Por possuir todas essas características, é utilizado em indústrias

de produção de papel, tratamento de água, ou ainda como aditivo para fins cosméticos e farmacêuticos (BRAND et al., 1997; GUAN et al., 2015; MELO et al., 2010).

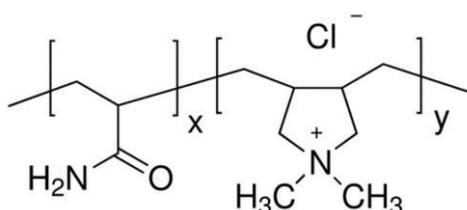


Figura 5. Estrutura química do PAADDA.

Considerando a escassez de trabalhos sobre a produção de filmes de HEC/PAADDA reticulados com glutaraldeído, como potencial adsorvente para o ácido tânico, tanto do ponto de vista acadêmico quanto tecnológico, o presente projeto se propôs a estudar alguns aspectos, descritos nos próximos itens, relacionados a esse tema.

2. JUSTIFICATIVA

Produzir um novo material que possa ser utilizado como substrato para liberação controlada do ácido tânico, visto que existem poucos estudos/materiais na literatura referentes a aplicação de filmes poliméricos como substrato de liberação.

3. OBJETIVOS

3.1 Objetivo geral

O objetivo geral do presente trabalho é obter filmes da blenda 2-hidroxietilcelulose (HEC) e poli(acrilamida-codialildimetilamônio) (PAADDA) reticulada com o glutaraldeído e investigar o seu potencial como substrato para imobilização e liberação controlada do ácido tânico.

3.2 Objetivos específicos

1) Preparar filmes da blenda HEC e PAADDA em três proporções 30/70, 50/50 e 70/30 (%) e reticular esses filmes com glutaraldeído (0,2 mol. L⁻¹).

2) Avaliar a solubilidade dos filmes de HEC/PAADDA antes e após a reticulação com o glutaraldeído.

3) Caracterizar os filmes obtidos através das técnicas de espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), difratometria de raios X (DRX), análise termogravimétrica (TGA) e microscopia eletrônica de varredura (MEV).

4) Avaliar a capacidade de incorporação do ácido tânico pelos filmes da blenda de HEC/PADDA nas três proporções: 30/70, 50/50 e 70/30 (%) através de estudos cinéticos de adsorção.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Materiais

Os principais reagentes utilizados nesse estudo foram: cloreto de poli(acrilamida-codialildimetilamônio) (PAADDA) (10% m/v), 2-hidroxietilcelulose (HEC), glutaraldeído e ácido tânico. Ambos foram obtidos comercialmente do fabricante Sigma-Aldrich®, sem purificação prévia nem alteração química em suas estruturas, mantendo as características informadas pelo fabricante. Os demais materiais utilizados foram água destilada, obtida de destilador simples, placas de aquecimento com agitação magnética, estufa e vidrarias de laboratório convencionais.

4.2 Metodologia

4.2.1 Preparo dos filmes

Os filmes das blends de HEC com PAADDA foram preparados com quantidades adequadas em massa (g) de HEC e PAADDA dissolvidas em água. As proporções de HEC/PAADDA foram baseadas em unidades percentuais de 70/30, 50/50 e 30/70 (%). Foi utilizada a concentração de $0,2 \text{ mol.L}^{-1}$ de gluraldeído nas soluções aquosas. A quantidade em massa (g) de HEC e PAADDA dissolvidas em água são descritas na tabela abaixo:

Tabela 1. Quantidades em massa (g) de HEC e PAADDA dissolvidas em água.

Proporções	HEC	PAADDA	Glutaraldeído
70/30	0,07g	0,03g	0,2 mol.L ⁻¹
50/50	0,05g	0,05g	0,2 mol.L ⁻¹
30/70	0,03g	0,07g	0,2 mol.L ⁻¹

Para tal, as diferentes concentrações de HEC e PAADDA eram pesadas em bécheres de vidro de 50 mL, aos quais eram adicionados 20 mL de água destilada, medidos em proveta de 25 mL e aproximadamente 0,2 mol. L⁻¹ de glutaraldeído, medidos com pipeta Pauster de vidro. Todas as pesagens foram feitas em balanças analíticas. Após identificadas, eram colocadas sob agitação magnética, à temperatura ambiente, pelo período de 1 hora, em placas separadas. Para evitar a deposição de poeiras e sujidades, todos os bécheres eram selados com plástico filme, com pequenos orifícios feitos manualmente, a fim de a expansão gasosa não gerar acidentes com as dispersões. Ao fim de 1 hora do período de agitação, as soluções eram transferidas para recipientes plásticos, de formato quadrado, para a secagem em estufa, na temperatura controlada de 40° c, com variação de $\pm 1^{\circ}\text{C}$. A secagem completa se dava, normalmente, após períodos de 24 horas em estufa onde ocorria a evaporação do solvente e obtenção dos filmes - método casting, também conhecido como método de evaporação do solvente.

4.2.2 Caracterização dos filmes

Os filmes foram caracterizados utilizando as técnicas de solubilidade, espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), difratometria de raios X (DRX), análise termogravimétrica (TGA) e microscopia eletrônica de varredura (MEV), descritas a seguir.

4.2.2.1 Solubilidade dos filmes

Após o preparo, foi realizado o teste de solubilidade dos filmes de HEC/PAADDA puro e nas proporções: 70/30, 50/50 e 30/70 (%). Os filmes obtidos foram transferidos para

um béquer de 25 ml e colocados sob agitação magnética, à temperatura ambiente, pelo período de 24 horas, em placas separadas.

4.2.2.2 Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros vibracionais na região do infravermelho dos filmes de HEC/PAADDA reticulados com glutaraldeído foram realizados em um aparelho IRAffinity-1 da Shimadzu. Os espectros foram registrados na região entre 4000-400 cm^{-1} , com uma resolução de 4 cm^{-1} , através da técnica de modo de reflexão total atenuada (ATR).

4.2.2.3 Difractometria de raios X (DRX)

Os difratogramas de raios X dos filmes de HEC/PAADDA reticulados com glutaraldeído foram registrados em um difratômetro Rigaku, modelo Miniflex, usando fonte de radiação de Cu que passa por um filtro de níquel, tensão de 30 kV e corrente de 15 mA. O ângulo 2θ utilizado foi de 3° a 60° . Para o registro dos difratograma, os filmes foram fixados com fita adesiva em um porta amostra metálico vazado.

4.2.2.4 Análise termogravimétrica (TGA)

As análises termogravimétricas dos filmes de HEC/PAADDA reticulados com glutaraldeído foram realizadas em um aparelho TG-DSC Netzsch, modelo STA 409 PC - Luxx, empregando cadinho de alumina, fluxo de nitrogênio (50 ml/min) e intervalo de análise de 25 a 600°C , com uma taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$.

4.2.2.5 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) dos filmes de HEC/PAADDA reticulados com glutaraldeído foram obtidas em um microscópio Field Emission Scanning Electrons Microscope da Jeol, modelo JSM 7401F. As amostras foram depositadas sobre uma fita adesiva de cobre dupla face, aderida ao porta-amostra de alumínio.

4.2.3 Cinética de adsorção do ácido tânico nos filmes de HEC/PAADDA

A cinética de adsorção do ácido tânico sobre os filmes de HEC/PAADDA nas proporções 30/70, 50/50 e 70/30 (%) foi realizada adicionando-se 0,1g do filme a 25 mL de

uma solução aquosa de ácido tânico ($6,11 \times 10^{-6}$ mol. L⁻¹) em pH = 6 a 25°C. A solução foi agitada a 150 rpm durante todo o estudo. Após diferentes intervalos de tempo, uma alíquota do sobrenadante foi retirado e a concentração do ácido tânico no sobrenadante foi determinada através de um espectrofotômetro UV/Vis (Shimadzu, UV-26000) em $\lambda = 274$ nm. A Equação 1 mostra o cálculo do percentual de incorporação do ácido tânico pelo filme, respectivamente, em função do tempo:

$$\%_I = \left(\frac{C_i - C_t}{C_i} \right) * 100 \quad \text{Equação 1}$$

Onde: %_I é o percentual de incorporação do ácido tânico na superfície dos filmes (adimensional); C_i é a concentração inicial do ácido tânico (mol.L⁻¹) e C_t é a concentração do ácido tânico em um determinado tempo (mol.L⁻¹).

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Caracterização dos filmes

5.1.1 Solubilidade dos filmes

Após agitação magnética, pode-se observar a solubilização completa dos filmes puros. Entretanto, posteriormente a reticulação com glutaraldeído, para todas proporções de HEC/PAADDA, os filmes se tornaram insolúveis em meio aquoso, indicando que a reticulação com o GLU tornou os filmes mais hidrofóbicos.

5.1.2 Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros de infravermelho são importantes para a caracterização de substâncias sólidas, como os filmes, pois indicam os modos vibracionais dos polímeros, apontando também possíveis interações que podem estar ocorrendo. Dessa forma, foram analisados os espectros de infravermelho (FTIR) para os filmes de HEC e PAADDA e HEC/PAADDA reticulados com glutaraldeído.

Na Figura 6 estão representados os espectros FTIR dos componentes puros (PAADDA e HEC). O espectro vermelho indica o filme de HEC (2-hidroxietilcelulose) e o

preto o de PAADDA (poliacrilamida-co-dialildimetilamônio). Nesses espectros podem-se observar grupos funcionais.

O HEC apresentou bandas típicas em: $3600-3300\text{ cm}^{-1}$, 2900 cm^{-1} , 2800 cm^{-1} e $1000-1100\text{ cm}^{-1}$. A banda na região de aproximadamente $3600-2800\text{ cm}^{-1}$ é referente a uma banda de OH, indicando a possível presença de água no filme. As bandas menores observadas na região de 2900 cm^{-1} e 2800 cm^{-1} indicam grupamentos metilenos (CH₂) e metilas (CH₃), respectivamente. Em torno de $1000\text{ cm}^{-1} - 1100\text{ cm}^{-1}$ observa-se a banda de C-O-C. O anel da celulose. (QIAO et al., 2012a; QIAO et al., 2012b; SILVERSTEIN et al., 2014).

O espectro do PAADDA exibiu diversos modos vibracionais. As bandas na região em torno de 3500 cm^{-1} e 3250 cm^{-1} são devido às vibrações de deformação axial simétricas e assimétricas do grupamento amina (N-H). A banda em 1650 cm^{-1} é referente a carbonila (C=O) e a banda em aproximadamente 1600 cm^{-1} é a banda de NH. (QIAO et al., 2012a; QIAO et al., 2012b; SILVERSTEIN et al., 2014).

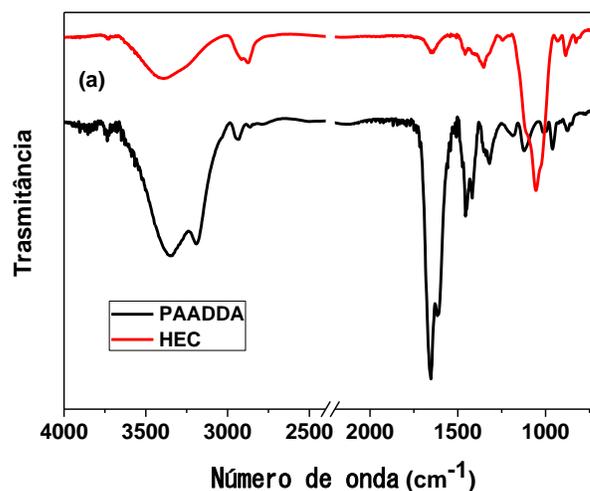


Figura 6. Espectro de infravermelho (FTIR) para os filmes de HEC e PAADDA.

A Figura 7 mostra os espectros FTIR dos compósitos de HEC e PAADDA reticulados com glutaraldeído nas três proporções: 70/30, 50/50 e 30/70 (%). Nesta figura, é possível observar que há uma diminuição da intensidade nas bandas de NH, em aproximadamente 3500 cm^{-1} , devido a reticulação do filme com o glutaraldeído. Além disso, também é possível identificar o alongamento do grupo OH. Um comportamento semelhante é descrito por

ROSLI et al., 2021, onde foram analisados espectros FTIR de nanofibras HC/PVA originais e modificadas.

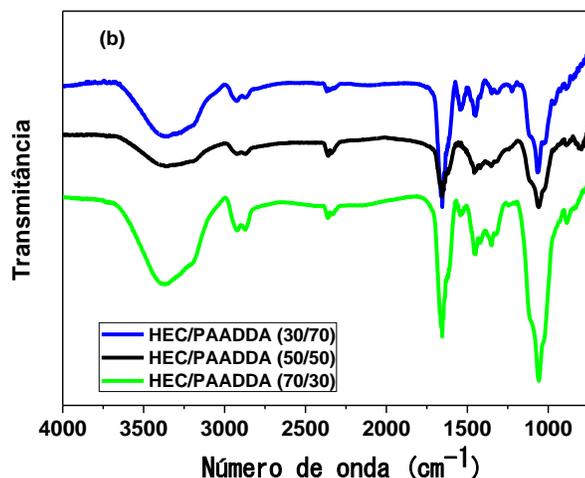


Figura 7. Espectro de infravermelho (FTIR) para os filmes de HEC/PAADDA reticulados com glutaraldeído.

5.1.3 Difratometria de raios X (DRX)

A difração de raios-X (DRX) é uma técnica de caracterização que fornece informações importantes como identificação de fase, a pureza e a morfologia da amostra. Um feixe de raios x incide sobre um material que absorve parte desse feixe e reflete a outra parte, os feixes espalhados sofrem interferência entre si e produzem um padrão de difração, de acordo com o ângulo de espalhamento. A combinação da intensidade dos feixes refletidos e difratados com os ângulos de incidência do feixe e de reflexão fornece informações das posições dos átomos no material. A técnica de DRX é bastante utilizada para identificar a cristalinidade dos materiais poliméricos (ROE, 1985; HOLDER, SCHAAK, 2019).

A Figura 8 mostra o difratograma do PAADDA/HEC puros e reticulados com glutaraldeído nas proporções de 70/30, 50/50 e 30/70 (%). Diferenças significativas são observadas nos difratogramas em relação as intensidades e posições dos picos em 2θ . O filme de PAADDA apresentou um pico em aproximadamente $2\theta = 24^\circ$, indicando um pico de difração com menor valor de intensidade comparado com pico de HEC e com os reticulados com glutaraldeído nas proporções de 70/30, 50/50 e 30/70 (%). Pode-se observar na Figura

8 que à medida que os filmes foram reticulados com o glutaraldeído, a intensidade deles aumentou em comparação com o PAADA puro.

A cristalinidade é proporcional à regularidade das cadeias. Estruturas regulares são necessárias para que as cadeias se agrupem ordenadamente em uma rede cristalina tridimensional. Dessa forma, polímeros com estruturas regulares são mais susceptíveis a cristalinidade que os irregulares (ROSEN, 1993). Sendo assim, observa-se que o PAADDA está numa estrutura mais organizada formando mais cristais com o HEC do que sozinho.

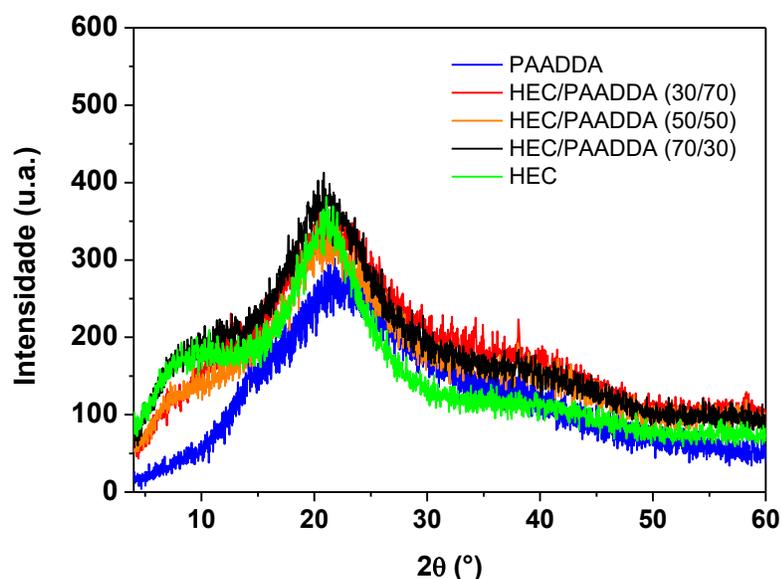


Figura 8. Difratogramas de raios x para os filmes de HEC, PAADDA e para HEC/PAADDA filmes reticulados com glutaraldeído.

5.1.4 Análise termogravimétrica (TGA)

A análise termogravimétrica (TGA) é utilizada para investigar processos relacionados a estabilidade térmica e decomposição, desidratação e oxidação (XIAO et al., 2014). A TGA mede as variações da massa de uma amostra em função da temperatura e do tempo durante o aquecimento (TENGGU-ROZAINA, BIRCH, 2019). Um gráfico de massa ou

porcentagem de massa em função do tempo é chamado de curva de decomposição térmica, curva termogravimétrica ou curva TGA (JESUS, 2014).

A estabilidade térmica dos filmes de PAADDA, HEC e de suas blendas foi investigada através da análise termogravimétrica (TGA). A Figura 9 mostra as curvas TGA para todos os filmes preparados neste estudo.

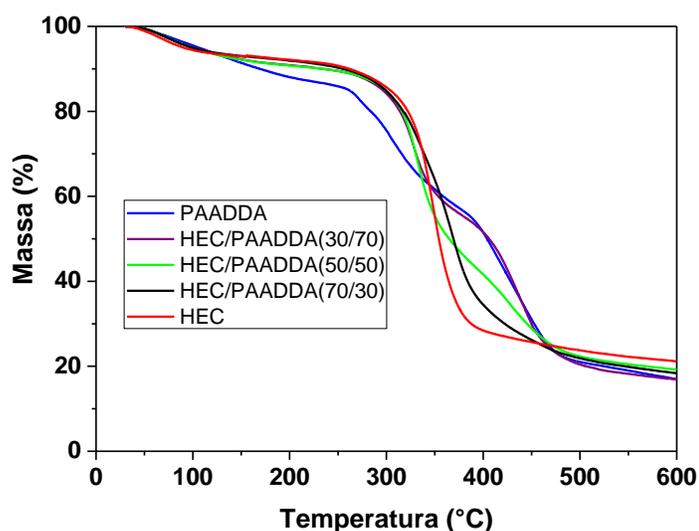


Figura 9. Curvas termogravimétricas (TGA) dos filmes de HEC, PAADDA e das blendas HEC/PADDA reticulados com glutaraldeído.

Analisando as curvas termogravimétricas na figura 9, conclui-se que todas apresentam um comportamento semelhante. É possível observar uma pequena perda de massa entre os intervalos de 30 a 150°C, que pode ser relacionada com a perda de água livre adsorvida em filmes, também chamada “umidade residual” (NAGARAJAN et al., 2013). Além disso, as curvas apresentaram entre as temperaturas de 200°C a 500°C, eventos de perda de massa que podem estar associados a decomposição térmica dos polímeros utilizados.

A partir dessas curvas também foram determinadas as temperaturas de decomposição *onset* (T_{onset}). Os valores obtidos para as curvas termogravimétricas do PAADDA, HEC/PAADDA 30/70 (%), HEC/PAADDA 50/50 (%), HEC/PADDA 70/30 (%) e HEC foram, respectivamente: $T_{onset} = 262,9^{\circ}\text{C}$; $T_{onset} = 300^{\circ}\text{C}$; $T_{onset} = 307,7^{\circ}\text{C}$; $T_{onset} = 306,8^{\circ}\text{C}$ e $T_{onset} = 315,5^{\circ}\text{C}$. Esses valores demonstram que uma maior porcentagem de HEC nas misturas tende a manter a estabilidade térmica dos filmes mais elevada, comparadas ao PAADDA e menos elevada, comparadas ao HEC puro.

5.1.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A MEV é aplicada a observar a superfície das amostras, ou seja, sua principal aplicação baseia-se na análise topográfica das superfícies (HINKS, 2009). A morfologia dos filmes de PAADDA/HEC reticulados com glutaraldeído nas proporções de 70/30, 50/50 e 30/70 (%) são apresentados na Figura 10. Ainda não foi realizada a Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) dos filmes puros.

Foi observado nas figuras que à medida que se aumenta a quantidade de PAADDA no filme, formam-se poros em sua superfície, tornando-a rugosa. Esse efeito tende a ser favorável no processo de absorção. Nas proporções de 50/50 (%) e 70/30 (%) obteve-se poros maiores. A superfície começou a se tornar mais hidrofóbica.

Alguns bastões puderam ser identificados nas figuras devido a impurezas da água destilada usada para obtenção dos filmes.

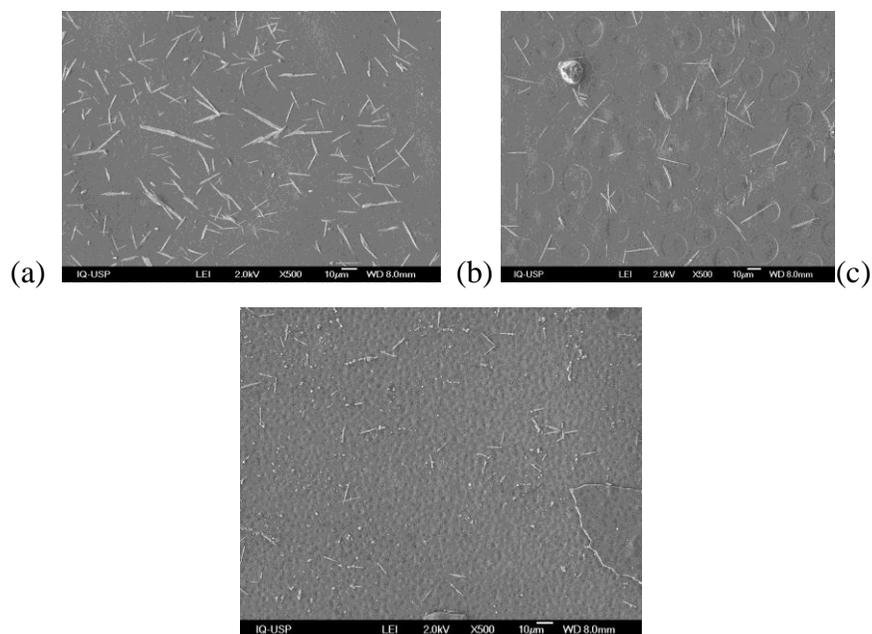


Figura 10. Imagens de MEV para os filmes de (a) HEC/PAADDA (70/30), (b) HEC/PAADDA (50/50) e (c) HEC/PAADDA (30/70) reticulados com glutaraldeído.

5.2 Estudo da adsorção de ácido tânico

5.2.1 Cinética de adsorção

A cinética de adsorção relaciona a quantidade de ácido tânico adsorvido em relação ao tempo de contato dos materiais HEC/PAADDA. Para isso, fez-se necessário construir uma curva de calibração com concentrações de ácido tânico entre $6,11 \times 10^{-6}$ e $1,22 \times 10^{-6}$ mol.L⁻¹ usando como método de quantificação o UV/Vis. A Figura 11 apresenta a curva de calibração relacionando a absorvância e a concentração teórica de ácido tânico.

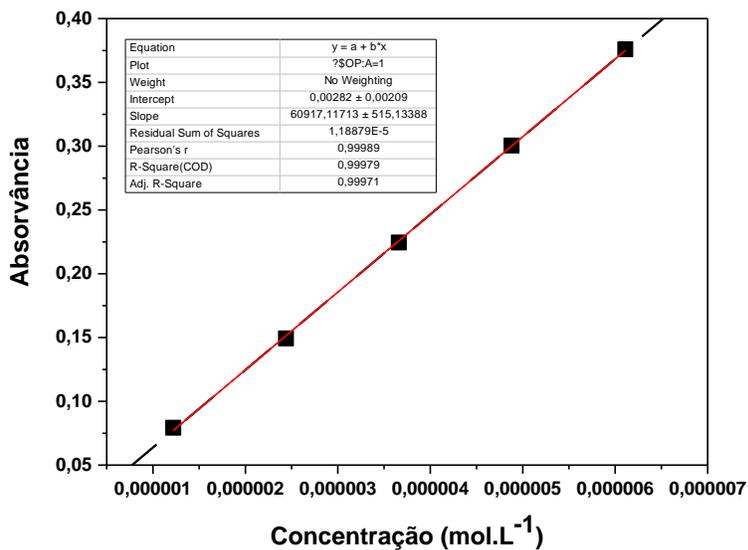


Figura 11. Curva de calibração relacionando a absorvância versus a concentração de ácido tânico.

Após as caracterizações dos filmes e construção da curva de calibração, foram realizadas as cinéticas de adsorção de ácido tânico sobre as partículas de HEC/PAADDA a 25°C e pH= 6. A Figura 12 mostra o gráfico do percentual de incorporação em função do tempo de contato do TA com os filmes de HEC/PAADDA nas proporções 30/70, 50/50 e 70/30 (%).

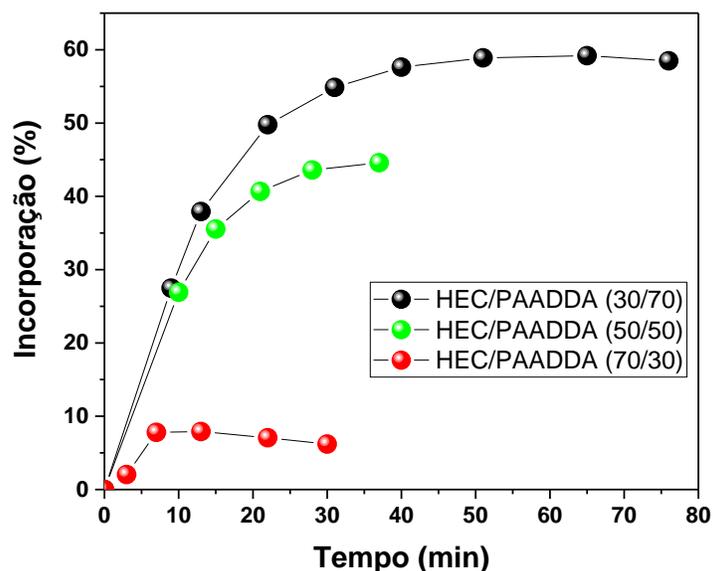


Figura 12. Cinética de adsorção do ácido tânico sobre os filmes de HEC/PAADDA (30/70), HEC/PAADDA (50/50) e HEC/PAADDA (70/30) (%) reticulados com glutaraldeído em pH 6 a 25°C.

A Figura 12 mostra o decaimento da concentração do TA em função do tempo de contato com os filmes de HEC/PAADDA (30/70), HEC/PAADDA (50/50) e HEC/PAADDA (70/30) (%) reticulados com glutaraldeído até alcançar o percentual máximo de incorporação. Verifica-se que a incorporação do TA, no tempo máximo de adsorção, foi a menor para o filme de HEC/PAADDA (70/30) (%), que alcançou o equilíbrio em 7 minutos. A adsorção do TA sobre o filme de HEC/PAADDA (50/50) (%) também foi rápida. Em 15 minutos, a capacidade de adsorção já estava bem próxima ao equilíbrio, atingido aos 21 minutos, incorporando aproximadamente 45%. Para o filme de HEC/PAADDA (30/70) (%) a adsorção se mostrou mais lenta, atingindo o equilíbrio em 40 minutos de processo. Entretanto, apresentou um alto nível de incorporação, comparada aos demais, atingindo aproximadamente 58%. De acordo com os resultados obtidos, foi possível observar que quanto maior a concentração de PAADDA presente no filme, maior é a adsorção do TA,

devido a maior presença de blocos catiônicos presentes no PADDA, que proporcionam uma maior interação com o ácido tânico.

6. CONCLUSÃO

Neste trabalho, filmes de HEC e PAADDA reticulados com glutaraldeído foram preparados pelo método da evaporação do solvente e caracterizados por diferentes técnicas. A espectroscopia na região do infravermelho mostrou uma diminuição na intensidade da banda NH do PAADDA em relação ao espectro do PAADDA, sugerindo que a reticulação com a HEC ocorreu de forma satisfatória. A difração de raio x mostrou que todas as membranas HEC/PAADDA/GLU são mais cristalinas do que o PAADDA. Certamente, o PAADDA organiza as suas cadeias ao reticular com o HEC, gerando a formação de mais cristais nos filmes. A análise termogravimétrica mostrou que a estabilidade térmica dos filmes de HEC/PAADDA/GLU é maior do que o PAADDA, indicando que a reticulação do HEC aumenta a estabilidade térmica do PAADDA. As imagens de MEV revelaram que os filmes de HEC/PAADDA/GLU com 50 e 70% em massa de PAADDA possuem maior porosidade na superfície, podendo favorecer o processo de imobilização de fármacos. A quantidade de AT incorporado nos filmes seguiu a ordem: 70/30 < 50/50 < 30/70 (%) (HEC/PAADDA). A cinética de adsorção mostrou que os filmes de HEC/PAADDA/GLU alcançaram o percentual máximo de incorporação de TA rapidamente. O filme de HEC/PAADDA (30/70) (%) foi o que apresentou uma adsorção mais lenta; entretanto, exibiu um alto nível de incorporação, comparada aos demais, atingindo aproximadamente 58%. Os resultados experimentais mostraram que novas membranas de HEC/PAADDA foram obtidas após a reticulação com o GLU e que esses filmes são materiais promissores para sistemas de incorporação e liberação controlada de AT.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABBAS, S.R.; SABIR, M.S.; AHMAD, S.D.; BOLIGON, A.A.; ATHAYDE, M.L. **Phenolic profile, antioxidant potential and DNA damage protecting activity of sugarcane (*Saccharum officinarum*)**. Food Chem. 2014, 147, 10–16.

ABDOLMALEKI, A. Y., ZILOUEI, H., KHORASANI, S. N., ZARGOOSH, K., **Water Sci. Technol.**, 77: 1324, 2018.

AELENEI, N.; POPA, M.I.; NOVAC, O.; LISA, G.; BALAITA, L. **Tannic acid incorporation in chitosan-based microparticles and in vitro controlled release.** J. Mater. Sci. Mater. Med. 2009, 20, 1095–1102.

AKAY, M. **Introduction to Polymer Science and Technology.** 1° ed. Reino Unido: Universidade de Ulster, 2012. 269 p.

AKCELRUD, L. **Fundamentos da ciência dos polímeros.** Editora Manole Ltda, 2007.

ALEMÁN, J., CHADWICK, A. V., HE, J., HESS, M., HORIE, K., JONES, R. G., KRATOCHVÍL, P., MEISEL, I., MITA, I., MOAD, G., PENCZEK, S., STEPTO, R. F. T., **Pure Appl. Chem.**, 79: 1801, 2007.

BARLOW, J. W.; PAUL, D. R. **Polymer Blends and Alloys a Review of Selected Considerations.** Polymer Engineering & Science, v. 21, n. 15, p. 985-996, 1981.

BELHAOUES, S.; AMRI, S.; BENSOUILAH, M. **Major phenolic compounds, antioxidant and antibacterial activities of Anthemis praecox Link aerial parts.** S. Afr. J. Bot. 2020, 131, 200–205.

BIZI, C. M. P. **Efeito das Condições de Processamento e da Adição de Borracha TransPoliocetileneno nas Propriedades de Blendas de Borracha Natural/Estireno Butadieno.** Dissertação de Mestrado, Centro de Ciências e Tecnologia, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2007.

BOUKI, E.; DIMITRIADIS, V.K.; KALOYIANNI, M.; DAILIANIS, S. **Antioxidant and pro-oxidant challenge of tannic acid in mussel hemocytes exposed to cadmium.** Mar. Environ. Res. 2013, 85, 13–20.

BOŽIČ, M.; GORGIEVA, S.; KOKOL, V. **Homogeneous and heterogeneous methods for laccase-mediated functionalization of chitosan by tannic acid and quercetin.** Carbohydr. Polym. 2012, 89, 854–864.

BRAND., F, DAUTZENBERG, H., JAEGER, W., HAHN, M. **Macromol. Mater. Eng.**, 248: 41, 1997.

BRUNETON, J.; **Elementos de Fitoquímica y de Farmacognosia**. AS/Espanha: Ed. Acribia,1991. 594p.

CHANACHAI, A., JIRARATANANON, R., UTTAPAP, D., MOON, G. Y., ANDERSON, W. A., HUANG, R. Y. M., J. **Membrane Sci.**, 166: 271, 2000.

CHUNG, H.J.; PARK, T.G. **Surface engineered and drug releasing pre-fabricated scaffolds for tissue engineering**. Adv. Drug Deliv. Rev. 2007, 59, 249–262.

CHUNG, K., WEI, C., JOHNSON, M. G., **Trends Food Sci. Technol.**, 9: 168. 1998.

DABBAGHI, A.; KABIRI, K.; RAMAZANI, A.; ZOHURIAAN-MEHR, M.J.; JAHANDIDEH, A. **Synthesis of bio-based internal and external cross-linkers based on tannic acid for preparation of antibacterial superabsorbents**. Polym. Adv. Technol. 2009, 30, 2894–2905.

FRAZIER, R.A.; DEAVILLE, E.R.; GREEN, R.J.; STRINGANO, E.; WILLOUGHBY, I. **Interactions of tea tannins and condensed tannins with proteins**. J. Pharm. Biomed. Anal. 2010, 51, 490–495.

GANZ, A., **Food Prod. Dev.**, 3: 65, 1969.

GÓMEZ-TAYLOR, C.B.; GARCÍA, M.J.V.; LAHUERTA, Z.L.; MARTÍNEZ, C.J. **Determination of tannic acid by direct chemiluminescence in a FIA assembly**. Talanta 2002, 58, 1243–1251.

GRZADKA, E., **J. Surfact. Deterg.**, 15: 513, 2012.

GUAN, Q., ZHENG, H., ZHAI, J., LIU, B., SUN, Y., WANG, Y., XU, Z., ZHAO, C., J. **Appl. Polym. Sci.**, 132: n. 13, 2015.

GUAN, S.; ZHU, K.; DONG, Y.; LI, H.; YANG, S.; WANG, S.; SHAN, Y. **Exploration of binding mechanism of a potential streptococcus pneumoniae neuraminidase inhibitor from herbaceous plants by molecular simulation**. Int. J. Mol. Sci. 2020, 21, 1003.

GÜLÇİN, İ.; HUYUT, Z.; ELMASTA, S. M.; ABOUL-ENEIN, H. Y. **Radical scavenging and antioxidant activity of tannic acid.** Arab. J. Chem. 2010, 3, 43–53.

HINKS, J.A. **A review of transmission electron microscopes with in situ ion irradiation.** Nuclear Instruments and Methods in Physics Research. Amsterdam, v. 267, n. 23/24, p. 3652-3662. December, 2009.

HOLDER, C. F.; SCHAACK, R. E. **Tutorial on Powder X-ray Diffraction for Characterizing Nanoscale Materials.** ACS Nano. v.13.n.7, pp:7359–7365. 2019.

IVANOVA, J. G., KABAIVANOVA, L. V., PETROV, P. D., YANKOVA, S. N., **Bulgarian Chem. Comm.**, 47: 167, 2015.

JESUS, L. C. C. **Obtenção e caracterização de compósitos de poliestireno expandido pós-consumo reforçados com celulose de bagaço de cana-de-açúcar.** Dissertação de Mestrado em Integridade de Materiais da Engenharia. Universidade de Brasília Faculdade UnB Gama / Faculdade de Tecnologia. 2014.

JÖBSTL E.; HOWSE, J.R.; FAIRCLOUGH, J.P.; WILLIAMSON, M.P. **Noncovalent crosslinking of casein by epigallocatechin gallate characterized by single molecule force microscopy.** J. Agric. Food Chem. 2006, 54, 4077–4081.

KALYANI, S., SMITHA, B., SRIDHAR, S., KRISHNAIAH, A., **Carbohydr. Polym.**, 64: 425, 2006.

KARIMI, A.; MORADI, M.T.; SAEEDI, M.; ASGARI, S.; RAFIEIAN-KOPAEI, M. **Antiviral activity of Quercus persica L.: High efficacy and low toxicity.** Adv. Biomed. Res. 2013, 2, 36.

KILKUSKIE, R. E., KASHIWADA, Y., NONAKA, G., NISHIOKA, I., BODNER, A., CHENG, Y., LEE, K., **Bioorg. Med. Chem. Lett.**, 2: 1529, 1992.

KIM, T.J.; SILVA, J.L.; KIM, M.K.; JUNG, Y.S. **Enhanced antioxidant capacity and antimicrobial activity of tannic acid by thermal processing.** Food Chem. 2010, 118, 740–764.

KIM, W. N.; BURNS, C. M. **Thermal Behavior, Morphology, and the Determination of the Flory–Huggins Interaction Parameter of Polycarbonate-Polystyrene blends.** Journal of Applied Polymer Science, v. 34, n. 3, p. 945-967, 1987.

KOO, H.; ALLAN, R.N.; HOWLIN, R.P.; STOODLEY, P.; HALL-STOODLEY, L. **Targeting microbial biofilms: Current and prospective therapeutic strategies.** Nat. Rev. Microbiol. 2017, 15, 740–755.

KOUSHKBAGHI, S., ZAKIALAMDARI, A., PISHNAMAZI, M., RAMANDI, H. F., ALIABADI, M., IRANI, M. **Chem. Eng. J.**, 337: 169, 2018.

KUMAR, N.; GOEL, N. **Phenolic acids: Natural versatile molecules with promising therapeutic applications.** Biotechnol. Rep. 2019, 24, e00370.

KUMARA, S.M.; SAYEED, A.M.; RANI, S.U. **Antimicrobial Properties of Plant Essential Oils against Human Pathogens and Their Mode of Action: An Updated Review.** Evid. Based Complement. Alternat. Med. 2016, 3012462.

LIU, Y. **Polymerization-induced phase separation and resulting thermomechanical properties of thermosetting/reactive nonlinear polymer blends: A review.** Journal of Applied Polymer Science, v. 127, n. 5, p. 3279-3292, 2013.

LUNA, C. B. B.; SILVA, D. F.; BASÍLIO, S. K. T.; ARAÚJO, E. M.; 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, 2015a.

LUO, K., YIN, J., KHUTORYANSKAYA, O. V., KHUTORYANSKIY, V. V., **Macromol. Biosci.**, 8: 184, 2008.

MANO, E. B.; MENDES, L.C. **Introdução a polímeros.** 2ª. 2004.

MELLO, J. C.P.; SANTOS, S. C. Taninos. In: SIMÕES, C.M.; SCHENKEL, E. P.; GOSMANN, G.; MELLO, J. C.P.; MENTZ, L.A.; PETROVICK, P.R. **Farmacognosia: da planta ao medicamento.** 3 ed. Porto Alegre: Ed.UFRGS/Ed.UFSC, 2001. cap. 24, p.517-543.

- MELO, L., MAMIZUKA, D., CARMONA-RIBEIRO, A. M., **Langmuir**, 26: 12300, 2010.
- MOLE, S., ROGLERS, J. C., BUTLER, L. G., **Biochem. Syst. Ecol.**, 21: 667, 1993.
- MONTEIRO, J. M.; ALBUQUERQUE, U. P., ARAÚJO, E. L., AMORIM, E. L. C., **Quim. Nova**, 28: 892, 2005.
- NAGARAJAN, M. et al. **Film forming ability of gelatins from splendid squid (*Loligo formosana*) skin bleached with hydrogen peroxide**. Food Chemistry, v. 138, n. 2–3, p. 1101-1108, 2013.
- PETROV, P., MOKREVA, P., KOSTOV, I., UZUNOVA, V., TZONEVA, R., **Carbohydr. Polym.**, 140: 349, 2016.
- PRONANTYO, D.; XU, L.Q.; KANG, E.T.; CHAN-PARK, M.B. **Chitosan-based peptidopolysaccharides as cationic antimicrobial agents and antibacterial coatings**. Biomacromolecules 2018, 19, 2156–2165.
- QIAO, JINLI et al. **Highly stable hydroxyl anion conducting membranes poly (vinyl alcohol)/poly (acrylamide-co-diallyldimethylammonium chloride)(PVA/PAADDA) for alkaline fuel cells: Effect of cross-linking**. International journal of hydrogen energy, v. 37, n. 5, p. 4580-4589, 2012.
- QIAO, Jinli et al. **Synthesis and properties of chemically cross-linked poly (vinyl alcohol)–poly (acrylamide-co-diallyldimethylammonium chloride)(PVA–PAADDA) for anion-exchange membranes**. Solid State Ionics, v. 214, p. 6-12, 2012.
- RIVERO, S.; GARCÍA, M.A.; PINOTTI, A. **Crosslinking capacity of tannic acid in plasticized chitosan films**. **Carbohydr. Polym.** 2010, 82, 270–276.
- ROBESON, L. M. **Polymer Blends: A Comprehensive Review**. 1° ed. Londres: Hanser Library, 2007. 471 p.
- ROE, R. **X-ray diffraction**. **Encyclopedia of Polymer Science and Engineering**. v.17. Nova York, 1985.
- ROSEN, S. L. **Fundamental principles of polymeric materials**. Nova York: Wiley, 1993. 420p.

ROSLI, N.; YAHYA, W.Z.N.; WIRZAL, M.D.H. **Crosslinked chitosan/poly(vinyl alcohol) nanofibers functionalized by ionic liquid for heavy metal ions removal.** *Int. J. Biol. Macromol.* 2022, 195, 132–141.

SARNI-MANCHADO, O.; CHEYNIER, V.; MOUTOUNET, M. **Interactions of grape seed tannins with salivary proteins.** *J. Agric. Food Chem.* 1999, 47, 42–47.

SCALBERT, A., **Phytochemistry**, 30: 3875, 1991.

SENGÜL, G., DEMIRCI, S., ÇÖREKÇİ, S., CAYKARA, T., **Appl. Surf. Sci.**, 255: 7703, 2009.

SILVA, R.F.; POGACNIK, L. **Polyphenols from food and natural products: Neuroprotection and safety.** *Antioxidant* 2020, 9, 61.

SILVERSTEIN, Robert M. et al. **Spectrometric identification of organic compounds.** John Wiley & sons, 2014.

SMITH, P. M., **The Chemotaxonomy of Plants**, Edward Arnold (Publishers) Limited., England. 1976.

TAREQ, H.K.M.; ATHER, A.; THOMPSON, K.D.; GAMBARI, R. **Extracts and molecules from medicinal plants against herpes simplex viruses.** *Antiviral Res.* 2005, 67, 107–119.

TENGGU-ROZAINA, T.M.; BIRCH, E.J. **Thermal Analysis for Lipid Decomposition by DSC and TGA.** *Encyclopedia of food chemistry*, v.2, 345-352, 2019.

THAKUR, R.A.; FLOREK, C.A.; KOHN, J.; MICHNIAK, B.B. **Electrospun nanofibrous polymeric scaffold with targeted drug release profiles for potential application as wound dressing.** *Int. J. Pharm.* 2008, 364, 87–93.

THEISEN, L.L.; ERDELMEIER, C.A.J.; SPODEN, G.A.; BOUKHALLOUK, F.; SAUSY, A.; FLORIN, L.; MULLER, C.P. **Tannins from Hamamelis virginiana bark extract: Characterization and improvement of the antiviral efficacy against influenza a virus and human papillomavirus.** *PLoS ONE* 2014, 9, e88062.

UYAMA, H. **Artificial polymeric flavonoids: Synthesis and applications.** *Macromol. Biosci.* 2007, 7, 410–422.

VASILE, C., KULSHERESHTHA, A. K., BUMBU, G. G. **Miscibility and Compatibility.** *Handbook of Polymer Blends and Composites. Volume 3, (1^a ed.)* Shawbury, Reino Unido: Rapra Technology. Chapter 1.1, 2003.

VASILEV, K.; COOK, J.; GRIESSER, H.J. **Antibacterial surfaces for biomedical devices.** *Expert Rev. Med. Devices* 2009, 6, 553–567.

VAZQUEZ-CALVO, A.; DE OYA, N.J.; MARTIN-ACEBER, M.A.; GARCIA-MORUNO, E.; SAIZ, J.C. **Antiviral properties of the natural polyphenols delphinidin and epigallocatechin gallate against the flaviviruses west nile virus, zika virus, and dengue virus.** *Front. Microbiol.* 2017, 8, 1314.

XIAO, Z.; LIU, W.; ZHU, G.; ZHOU, R.; NIU, Y. **Production and characterization of multinuclear microcapsules encapsulating lavender oil by complex coacervation.** *Flavour and Fragrance Journal*, v.29, 166-172, 2014.

YILMAZ, F. **Polymer Science.** 1^o ed. Turquia: InTech Editora, 2013. 256 p.

ZHANG, X.F.; DAI, Y.C.; ZHONG, W.; TAN, M.; LV, Z.P.; ZHOU, Y.C.; JIANG, X. **Tannic acid inhibited norovirus binding to HBGA receptors, a study of 50 Chinese medicinal herbs.** *Bioorg. Med. Chem.* 2012, 20, 1616–1623.

ZHANG, Y.; SU, Y.; PENG, J.; ZHAO, X.; LIU, J.; ZHAO, J.; JIANG, Z. **Composite nanofiltration membranes prepared by interfacial polymerization with natural material tannic acid and trimesoyl chloride.** *J. Membr. Sci.* 2013, 429, 235–242.

ZOROFCHIAN, M.S.; ABDUL, K.H.; HASSANDARVISH, P.; TAJIK, H.; ABUBAKAR, S.; ZANDI, K. **A Review on Antibacterial, Antiviral, and Antifungal Activity of Curcumin.** *Biomed. Res. Int.* 2014, 186864.