

INFLUÊNCIA DA ADIÇÃO DE PLASTIFICANTE E DO PROCESSO DE RETICULAÇÃO NA MORFOLOGIA, ABSORÇÃO DE ÁGUA E PROPRIEDADES MECÂNICAS DE FILMES DE ALGINATO DE SÓDIO**Aline Margarete Furuyama Lima, Larissa Andreani e Valdir Soldi***

Departamento de Química, Universidade Federal de Santa Catarina, CP 476, 88040-900 Florianópolis - SC, Brasil

Redouane Borsali

Bordeaux University, 16 Avenue Pey- Berland, 33607 Pessac, França

Recebido em 24/3/06; aceito em 15/9/06; publicado na web em 26/3/07

INFLUENCE OF PLASTICIZER ADDITION AND CROSSLINKING PROCESS ON MORPHOLOGY, WATER ABSORPTION AND MECHANICAL PROPERTIES OF SODIUM ALGINATE FILMS The effects of sorbitol and formaldehyde on the morphology, water absorption and mechanical properties of sodium alginate films were analyzed. The morphology of the films indicated the presence of small aggregates in the surface of uncrosslinked films, which disappeared with the crosslinking process. The water uptake and percentage of elongation increased with the addition of sorbitol in uncrosslinked films. At the same time, a decrease in tensile strength and Young's modulus occurred. The swelling ratio and water uptake of crosslinked alginate/sorbitol films decreased with an increase in sorbitol content suggesting an enhanced crosslinking density due to the presence of plasticizer.

Keywords: sodium alginate; sorbitol; formaldehyde.

INTRODUÇÃO

Polímeros biodegradáveis, como polissacarídeos, têm sido estudados com o objetivo de utilizá-los na substituição de embalagens sintéticas tradicionais, que causam grande impacto sobre o meio ambiente^{1,2}. O alginato de sódio é um polissacarídeo linear obtido a partir de algas marrom ou bactérias e é composto por resíduos dos ácidos β -D-manurônico e α -L-gulurônico na forma de sal de sódio, unidos por ligações glicosídicas (1 $\rightarrow$ 4) e distribuídos em diferentes proporções ao longo da cadeia^{3,4}. Características como a ação gelificante e espessante, biodegradabilidade, biocompatibilidade e ausência de toxidez tornam o alginato de sódio um material interessante para inúmeras aplicações. Por ex., filmes de alginato têm sido estudados com o objetivo de utilizá-los em embalagens, cobertura e proteção de diferentes materiais⁵, matriz ou cobertura reticulada para sistemas de liberação de fármacos^{6,7} e no encapsulamento de células vivas^{8,9}. Entretanto, considerando que filmes de alginato de sódio não oferecem propriedades mecânicas adequadas para muitas das aplicações acima mencionadas, a adição de plastificantes tem sido uma alternativa para reduzir a fragilidade, melhorar o escoamento e aumentar a flexibilidade, tenacidade, tração e resistência ao impacto¹⁰. Plastificantes como o sorbitol, que apresentam alto ponto de ebulição e solubilidade em água, têm se mostrado adequados para a mistura com polímeros solúveis em água¹¹. Por outro lado, mesmo com propriedades mecânicas adequadas, sistemas como alginato de sódio e sorbitol, em função da sua natureza hidrofílica, exibem baixa resistência à água, limitando em muitos casos sua aplicabilidade. Como alternativa, filmes preparados a partir de polissacarídeos têm sido submetidos a processos de reticulação visando diminuir a solubilidade em água. Por ex., filmes de alginato de sódio reticulados com íons cálcio (CaCl_2) têm sido utilizados na imobilização de células vivas e proteínas, tais como os peptídeos e em sistemas de liberação de fármacos¹²⁻¹⁴. Filmes de alginato de sódio reticulados por imersão

em diferentes concentrações de solução aquosa de CaCl_2 mostraram-se insolúveis em água, mas permeáveis a vapores de água¹⁵. Recentemente, Yeom e Lee¹⁶ reticularam membranas de alginato de sódio com glutaraldeído, usando HCl como catalisador em solução de acetona. O processo de reticulação reduziu significativamente a solubilidade em água. Reticulantes, como o formaldeído, têm sido largamente utilizados para induzir modificações em proteínas e polissacarídeos. Exemplos incluem a reticulação da quitosana via formação de N-metileno-quitosana¹⁷; reticulação da blenda alginato de sódio e hidroxietilcelulose com glutaraldeído em meio ácido seguido de um segundo processo de reticulação com uréia-formaldeído e ácido sulfúrico^{18,19}; reticulação por formaldeído e epícloridrina de açúcares obtidos da polpa de beterraba²⁰; formação de pontes estáveis de metileno em modelos de peptídeos²¹; reticulação de colágeno²² e proteína de semente de algodão^{23,24}; efeito sobre as propriedades mecânicas, permeabilidade ao vapor de água e solubilidade de glúten²⁵, gliadina^{26,27}, proteína de amendoim²⁸, filmes de proteína isolada de soja^{29,30} e, ainda, modificações em filmes de gelatina³¹.

Neste estudo, os efeitos da adição de sorbitol como plastificante e do processo de reticulação com formaldeído, nas propriedades de filmes de alginato de sódio e alginato de sódio/sorbitol, foram investigados. Além dos aspectos associados à reticulação e morfologia, os filmes foram avaliados em termos das propriedades mecânicas e absorção de água.

PARTE EXPERIMENTAL**Materiais**

Alginato de sódio de média viscosidade (viscosidade de solução na concentração 2% 3500 cps a 25 °C) obtido de algas marrom *Macrocystis pyrifera* foi fornecido pela Sigma-Aldrich (St. Louis, USA). A massa molecular viscosimétrica (375 kD) foi determinada através da viscosidade intrínseca usando-se a equação de Mark-Houwink. As constantes $a = 0,92$ and $k = 7,3 \times 10^{-5}$ foram obtidas da literatura³². Acetona e HCl (35%) foram provenientes da Dinâmica

*e-mail: vsoldi@gmc.ufsc.br

(São Paulo, Brasil), enquanto formaldeído (37%) e sorbitol foram fornecidos pela Nuclear (São Paulo, Brasil).

Preparação dos filmes

Alginato de sódio foi dissolvido em água deionizada (2% m/v) sob agitação magnética constante. Sorbitol foi adicionado em diferentes concentrações (11, 25 e 43% m/m) em relação à massa fixa do alginato de sódio (1,0 g) obtendo-se as misturas alginato de sódio/sorbitol (A/S): 90/10; 80/20 e 70/30. Cada solução foi colocada em placas de poliestireno (15 cm de diâmetro) para evaporação da água a temperatura ambiente, por 48 h. Para a reticulação, os filmes de alginato de sódio e alginato de sódio/sorbitol obtidos por evaporação foram imersos por 24 h em solução de formaldeído (6% formaldeído e 0,5% HCl em solução aquosa de acetona 50%), como descrito na literatura³³. Após o tempo determinado, os filmes foram lavados várias vezes com metanol puro para eliminar possíveis resíduos de HCl e formaldeído e secos em estufa a 40 °C por 8 h.

Espectroscopia no infravermelho

Os espectros no infravermelho foram obtidos em espectrômetro com transformada de Fourier da Perkin Elmer (modelo 16PC) na região de 4000–400 cm⁻¹, resolução de 4 cm⁻¹. Os filmes de alginato de sódio e alginato de sódio/sorbitol na concentração de 0,20% (m/v) foram analisados antes e após o processo de reticulação.

Microscopia eletrônica de varredura

A morfologia dos filmes foi investigada por MEV (Philips XL 30). As análises de MEV foram realizadas tanto na superfície como na seção transversal a partir da fratura em nitrogênio líquido. Previamente às análises de MEV, as amostras foram recobertas com uma fina camada de ouro.

Absorção de água

A absorção de água de filmes reticulados foi analisada considerando-se primeiramente o intumescimento, que foi também usado como medida da extensão de reticulação, e a absorção de água em umidade relativa (UR) constante de 43%. A razão de intumescimento (RI) foi expressa com a razão do ganho de massa em relação à massa inicial do filme seco. A RI foi determinada considerando-se 3 amostras escolhidas aleatoriamente em cada composição de filme, previamente secas a 105 °C por 24 h para obtenção da massa inicial. As amostras dos filmes de massa conhecida (2 x 2 cm) foram imersas em um recipiente com 20 mL de água deionizada a temperatura ambiente com agitação controlada e por diferentes períodos de tempo. Nos tempos pré-determinados, os filmes foram retirados da água, a água superficial removida com papel filtro e a massa final determinada. A RI foi calculada a partir da relação M_t/M_0 , sendo M_t a massa do filme no tempo t e M_0 a massa do filme no tempo inicial (filme seco). Experimentos em triplicata foram realizados para cada composição.

Uma segunda análise de absorção de água foi realizada mantendo-se uma umidade relativa constante de 43%. A cinética de absorção de água foi determinada para todas as composições e foi realizada de acordo com o método descrito por Àngles e Dufresne³⁴. Após registro da massa inicial, as amostras foram colocadas em um dessecador (a 25 °C) contendo carbonato de potássio para assegurar a UR de 43%. As massas de cada amostra foram determinadas após remoção das mesmas do dessecador, em intervalos de tempo pré-determinados. A absorção de água (AA) dos filmes foi

calculada através da Equação 1, onde M_0 e M_t representam as massas antes e após a exposição na umidade relativa constante de 43%, respectivamente.

$$AA(\%) = \frac{M_t - M_0}{M_0} \times 100 \quad (1)$$

Propriedades mecânicas

As espessuras dos filmes foram medidas em cinco pontos aleatórios com um micrômetro (Modelo 102-217, Mitutoyo) com precisão de 0,01 mm. Resistência à tração, deformação e módulo de elasticidade foram determinados utilizando-se uma máquina de tração (EMIC- DL 500) e de acordo com as normas ASTM D882-95a. As condições de temperatura e umidade relativa do ar no laboratório onde foram efetuados os testes eram de 23 ± 2 °C e $40 \pm 5\%$. Foram analisadas entre 10 a 15 amostras para cada filme. A separação inicial das garras e velocidade do ensaio foram de 50 mm e 25 mm min⁻¹, respectivamente. As curvas de tensão-deformação foram obtidas em microcomputador, com auxílio de um programa desenvolvido pelo próprio fabricante do equipamento (EMIC). As medidas foram realizadas dentro de um período de tempo médio de 5 min para que as condições de temperatura e umidade relativa não interferissem nos resultados experimentais. Antes das análises, os filmes foram mantidos por 21 dias em umidade relativa constante de 43%.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Espectroscopia no infravermelho

Os filmes de alginato não reticulados com ou sem adição de sorbitol mostraram-se transparentes. Os espectros no infravermelho de filmes de alginato de sódio puro sugerem que estes não foram afetados de forma significativa com a adição de sorbitol (dados não mostrados). Apenas uma ligeira mudança no deslocamento e na intensidade na região de deformação de grupos OH e nas bandas associadas a ligações de hidrogênio (3363 cm⁻¹ para alginato de sódio e 3347 cm⁻¹ para filmes de alginato de sódio/sorbitol (70/30) foram observadas.

Na Figura 1 são mostrados os espectros no infravermelho dos filmes de alginato de sódio e alginato de sódio/sorbitol antes e após a reticulação. O filme de alginato de sódio não reticulado (Figuras 1A e B – espectro a) apresentou as bandas em 1620 e 1416 cm⁻¹ associadas a vibrações de deformação assimétricas e simétricas de grupos carboxilatos, respectivamente. Após a reticulação (Figuras 1A e B - espectro b) foi observado o aparecimento de uma banda intensa em 1743 cm⁻¹. De acordo com Huang e colaboradores³⁵ essa nova banda deve estar associada a grupos carboxila do ácido algínico. O espectro no infravermelho também sugere a ausência de resíduos de formaldeído nos filmes reticulados. Essa conclusão foi baseada no estudo realizado por Yeom e Lee³⁶ na reação de poli (vinil álcool) e glutaraldeído em que as bandas posicionadas a 1720, 2731 e 2866 cm⁻¹ foram associadas a resíduos de grupos aldeído do reticulante.

No presente estudo, a formação de ácido algínico foi favorecida pela alta concentração de HCl (dez vezes mais em relação à concentração usada no estudo citado acima) usada para a reticulação. Entretanto, a reticulação dos filmes foi confirmada pela presença da banda em 1250 cm⁻¹, que foi atribuída à formação de ligação acetal resultante da reação entre os grupos hidroxilas do alginato de sódio e os grupos aldeído do formaldeído. Esta conclusão concorda com o mecanismo de formação de anel acetal entre os gru-

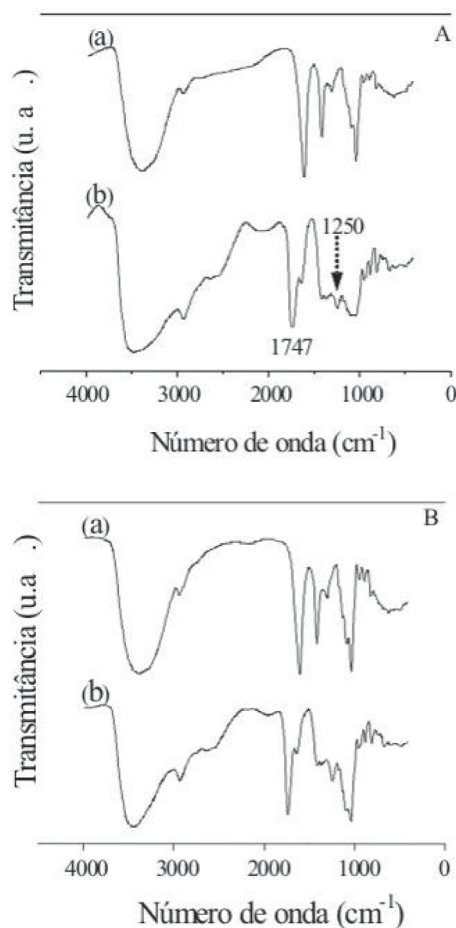


Figura 1. Espectro na região do infravermelho: (A) alginato de sódio e (B) alginato de sódio/sorbitol (70/30) para filmes (a) não reticulados e (b) reticulados, respectivamente

pos aldeído do glutaraldeído com os grupos hidroxilas do alginato de sódio¹⁶, ácido hialurônico³⁷ e poli (álcool vinílico)³³, descrito na literatura. No presente trabalho, na reação entre alginato e formaldeído ocorre a formação da ligação acetal, sem, no entanto, ocorrer a formação de anel acetal como mencionado acima. Um segundo aspecto a ser mencionado e que também deve estar associado à formação da ligação acetal é a alteração observada na região de estiramento C-O (1150-1000 cm^{-1}). Por ex., na Figura 1B a banda em aproximadamente 1100 cm^{-1} aumentou com a reticulação, comparativamente à banda em 1040 cm^{-1} . Este comportamento concorda com os resultados descritos por Soriano Jr. e colaboradores³⁸ que atribuíram ao estiramento C-O do grupo acetal a banda observada na região 1100-1120 cm^{-1} no estudo de clivagem eletrolítica de trioxolanos produzidos pela ozonização de ésteres de metila derivados do óleo de girassol. Bandas na região entre 1116-1134 cm^{-1} , correspondentes a ligações C-O-C (ligações éter), foram atribuídas à reticulação da blenda alginato de sódio e hidroxietilcelulose com glutaraldeído e uréia-formaldeído em meio ácido^{18,19}. Nos sistemas alginato de sódio puro ou alginato de sódio/sorbitol, a ausência de reticulação ou a não formação da ligação acetal poderia favorecer a formação de estrutura hemiacetal. No entanto, conforme descrito na literatura³⁹, a estrutura hemiacetal apresenta banda característica em 3128 cm^{-1} , não observada nos sistemas reticulados da Figura 1.

Além das evidências acima mencionadas, ocorreu a diminuição da intensidade da banda em 3300-3440 cm^{-1} , tanto no alginato puro, como no sistema alginato de sódio/sorbitol (Figuras 1A e B).

A diminuição da intensidade das bandas associadas aos grupos hidroxilas do alginato de sódio e provavelmente do sorbitol era esperada, devido à reação de reticulação com o formaldeído. Este fato pode ser comprovado pela maior intensidade da banda em 1250 cm^{-1} no sistema alginato de sódio/sorbitol 70/30 (Figura 1B) quando comparada com o alginato puro (Figura 1A). Maiores evidências da participação do sorbitol no processo de reticulação serão mostradas nas próximas seções.

Morfologia dos filmes

As micrografias das superfícies e das seções transversais dos filmes de alginato de sódio/sorbitol (80/20) não reticulados e reticulados são apresentadas na Figura 2. A micrografia de superfície para o filme não reticulado (Figura 2A) mostra a presença de domínios de agregados do polímero dispersos no filme. A formação de agregados foi aparentemente acentuada pela presença de sorbitol, tendo em vista que estes não foram observados em filmes de alginato de sódio puro (micrografia não mostrada). Com a reticulação com formaldeído, a micrografia de superfície do filme de alginato/sorbitol (80/20) mostrou maior homogeneidade e o desaparecimento dos agregados, sugerindo a participação do sorbitol na reação de reticulação (Figura 2B). Esse comportamento parece razoável se considerarmos que a estrutura do sorbitol possui seis grupos hidroxila, que podem ser disponibilizados para interações com o agente reticulante.

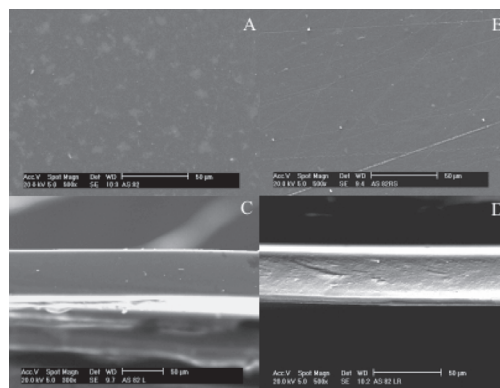


Figura 2. Micrografias de MEV das superfícies e seções transversais dos filmes de alginato de sódio/sorbitol (80/20) não reticulados (A e C) e reticulados com formaldeído (B e D)

A análise da micrografia da seção transversal do filme não reticulado (Figura 2C) mostra uma estrutura homogênea, lisa e densa. Após a reação de reticulação (Figura 2D), a seção transversal ainda se mostrou homogênea, mas com aspecto rígido e características lamelares. Aparentemente o plastificante aumenta o grau de reticulação, afetando as amostras tanto na estrutura (fazendo com que estruturas mais complexas sejam formadas), quanto nas suas propriedades (como absorção de água e propriedades mecânicas). O efeito do sorbitol será melhor discutido nas seções seguintes.

Absorção de água

A razão de intumescimento (RI) dos filmes, que foi também usada como parâmetro de medida da extensão da reticulação⁴⁰ (considerando a solubilidade total do filme não reticulado), foi analisada em termos do tempo de exposição e quantidade de sorbitol adicionada à temperatura ambiente (Figura 3). Em geral, um menor

grau de intumescimento é atribuído a um maior grau de reticulação⁴¹.

A capacidade de intumescimento dos filmes reticulados por imersão em solução de formaldeído mostrou-se dependente do tempo e inversamente proporcional à porcentagem de sorbitol. Os filmes mantiveram sua integridade na presença de água, ao contrário dos filmes não reticulados, que se dissolveram em poucos minutos.

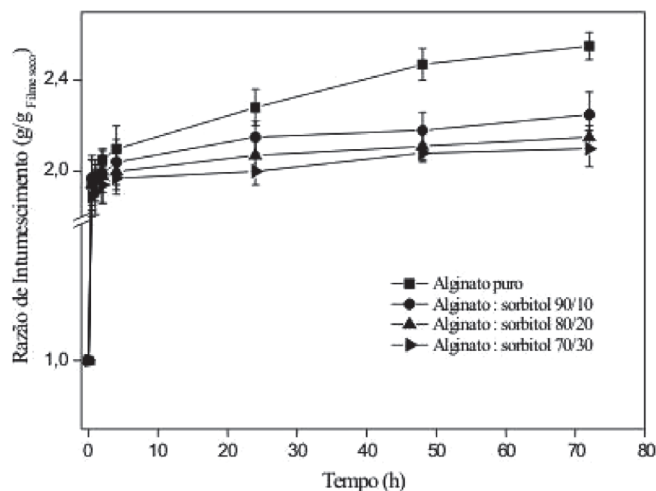


Figura 3. Razão de intumescimento dos filmes reticulados de alginato de sódio/sorbitol preparados por imersão em solução de formaldeído por 24 h

O efeito do agente reticulante no intumescimento tem sido extensivamente estudado em sistemas macromoleculares. A diminuição da taxa de intumescimento com a reticulação foi observada em micropartículas de alginato de sódio reticuladas com glutaraldeído⁴², em polissiloxanos reticulados⁴³, em géis de quitosana parcialmente acetilada e glutaraldeído⁴⁴ e em membranas de polivinil álcool⁴⁵. Em geral, com a presença de reticulante ocorre maior superposição das cadeias, favorecendo a formação de maior número de pontos de reticulação.

Para o sistema alginato de sódio/sorbitol/formaldeído (Figura 3), a RI aumentou com o tempo e diminuiu com a concentração de sorbitol no filme. Um efeito adicional devido à presença de plastificante (sorbitol) foi observado. O aumento mais significativo ocorreu com 5 h de imersão (aproximadamente 100%), sendo que os maiores valores de RI foram os relacionados ao alginato de sódio puro. A razão de intumescimento foi baixa para os filmes reticulados e diminuiu com o aumento da quantidade de sorbitol nos filmes. Em geral, em macromoléculas não reticuladas o efeito do agente plastificante pode ser analisado em termos da diminuição da temperatura de transição vítrea e aumento no volume livre devido a uma redução nas interações inter- e intramacromoleculares⁴⁶. O sorbitol, que estruturalmente possui uma alta densidade de grupos hidroxila, interage com as carbonilas do alginato de sódio por ligações de hidrogênio. O formaldeído reage covalentemente com os grupos hidroxila do alginato de sódio, do mesmo modo que nas reações do poli (vinil álcool) com glutaraldeído³⁶. Ao mesmo tempo, o sorbitol pode reagir com o formaldeído aumentando a densidade de reticulação, fazendo com que o sistema seja menos susceptível à absorção de água. Esse efeito foi mais pronunciado nos estudos de absorção de água para os sistemas alginato de sódio/sorbitol não reticulados e reticulados em umidade relativa de 43% (discutidos a seguir).

Uma segunda análise foi realizada considerando-se a absorção de água em umidade relativa constante (43% UR). Nestas condições, os filmes não reticulados de alginato de sódio/sorbitol tam-

bém permaneceram estáveis na presença de água, sendo possível utilizá-los em experimentos de absorção. Os gráficos com a porcentagem de absorção de água em função do tempo são mostrados nas Figuras 4A e B. Para as amostras não reticuladas de alginato (Figura 4A), a absorção de água aumentou com o aumento da quantidade de sorbitol. Por ex., a absorção de água aumentou de 16% (alginato de sódio puro) para 28% (filmes com 30% de sorbitol). Dois efeitos podem ser considerados: um relacionado ao aumento do caráter hidrofílico da mistura e, o outro associado com o efeito do plastificante. Conforme discutido anteriormente, a presença de sorbitol aumenta tanto o caráter hidrofílico quanto o volume livre do sistema, favorecendo o aumento da absorção de água^{47,48}. Este comportamento é comparável ao observado nos filmes de amido/sorbitol⁴⁹ e de gelatina⁵⁰.

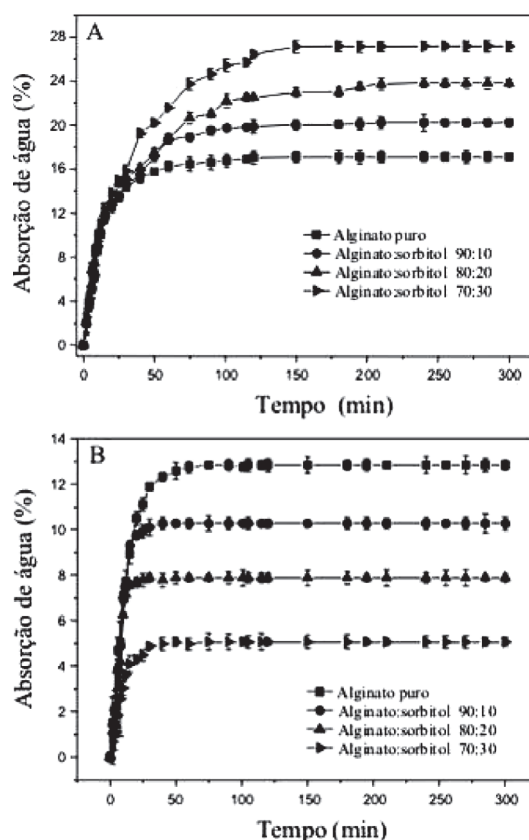


Figura 4. Absorção de água por filmes de alginato de sódio/sorbitol: (A) não reticulados e B) reticulados por imersão em solução de formaldeído por 24 h

A Figura 4B mostra o gráfico de absorção de água para os sistemas reticulados. Nenhum efeito significativo foi observado para alginato de sódio puro. De fato, a absorção de água de 16% para o alginato de sódio não reticulado diminuiu para 13% após a reticulação. No entanto, um efeito contrário e significativo foi observado quando a quantidade de sorbitol na mistura foi aumentada. A absorção de água diminuiu para aproximadamente 5% para o sistema com 30% de sorbitol. Após a reticulação e com o aumento na porcentagem de sorbitol, uma estrutura mais compacta foi aparentemente formada, diminuindo a absorção de água. Este comportamento confirma a reação aparente de reticulação do formaldeído com os grupos hidroxila do sorbitol. Este efeito foi similar à diminuição na absorção de água com o aumento da concentração de reticulante observada em membranas de quitosana/proteína de soja⁵¹ e em géis de quitosana parcialmente acetilada e glutaraldeído⁴⁴.

Com o objetivo de melhor caracterizar o efeito da presença de sorbitol, o equilíbrio de absorção de água para os sistemas alginato de sódio/sorbitol não reticulados e reticulados é apresentado na Figura 5. Para filmes não reticulados o equilíbrio de absorção de água aumentou linearmente com o aumento da concentração de sorbitol ($r^2 = 0,999$; coeficiente linear = 0,14). Esses resultados refletem o aumento no volume livre e o caráter hidrofílico do sistema, favorecendo a absorção de água. Os filmes reticulados mostraram um efeito contrário ($r^2 = 0,999$; coeficiente linear = - 0,14), sugerindo uma participação efetiva do sorbitol no aumento da densidade de reticulação.

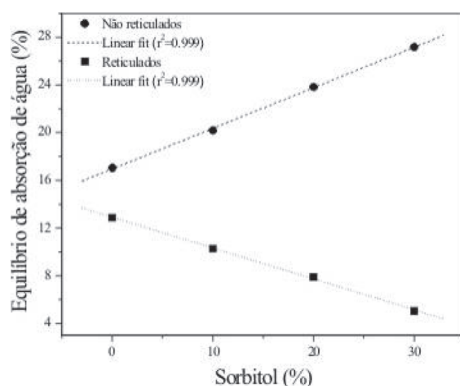


Figura 5. Equilíbrio de absorção de água em função da quantidade de sorbitol para filmes de alginato de sódio/sorbitol não reticulados e reticulados

Propriedades mecânicas

A Figura 6 mostra a dependência do módulo de elasticidade, resistência à tração e deformação com o conteúdo de sorbitol e com o processo de reticulação dos filmes. Para alginato puro, o módulo de elasticidade, por ex., diminui de 480 para 122 MPa (filme com 30% sorbitol), sugerindo uma redução na rigidez do filme (Figura 6A). Aparentemente, a presença de 30% de sorbitol reduziu as interações polímero-polímero, aumentando o volume livre entre as cadeias, promovendo a diminuição no módulo de elasticidade. Comportamento similar foi observado por Meier *et al.*⁵² no estudo do efeito da poli (caprolactona triol) nas propriedades mecânicas de filmes de acetato de celulose. Para os filmes de alginato reticulados, o módulo de elasticidade diminuiu de 524 para 420 MPa com a quantidade de sorbitol variando de 0 para 10%, respectivamente, permanecendo praticamente constante na faixa de 10 a 30% de sorbitol, sugerindo a formação de filmes mais resistentes.

A resistência à tração para filmes de alginato puro diminuiu de 49 para 18 MPa com o aumento na concentração de sorbitol de 0 para 30% (Figura 6B). Para filmes de alginato reticulados, a resistência à tração diminuiu de 56 para 48 MPa com a adição de 10% de sorbitol, seguido por um leve aumento para cerca de 53 MPa com 30% de sorbitol. A discreta variação na resistência à tração mostra que com a reticulação, a presença de plastificante não altera de maneira significativa as propriedades mecânicas. Ao mesmo tempo, estes valores podem ser considerados como moderados e baixos, sendo associados à definição de um material com características maleáveis. Os valores de resistência à tração apresentados acima foram mais baixos que os descritos na literatura para filmes de alginato reticulados por imersão em solução aquosa de CaCl_2 ⁵³. Para este sistema, os autores determinaram valores de resistência à tração na faixa de 68 a 80 MPa, quando a concentração do sal na solução variou entre 1 e 3 g/100 mL. O

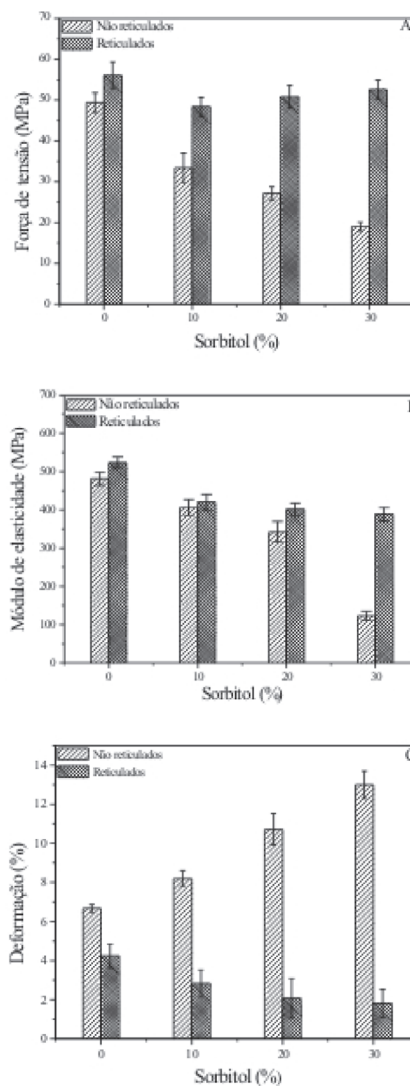


Figura 6. (A) Resistência à tração, (B) módulo de elasticidade e (C) elongamento de filmes de alginato de sódio/sorbitol não reticulados e reticulados

grau de reticulação com CaCl_2 foi maior que o obtido no presente estudo com formaldeído.

O efeito do plastificante foi bem definido com relação à deformação de filmes de alginato de sódio puro. Variando-se a quantidade de sorbitol de 0 para 30%, a deformação aumentou de 6,5 para 13% (Figura 6C). Entretanto, para os filmes reticulados a porcentagem de deformação diminuiu de aproximadamente 4% (alginato puro) para 1,8% (com 30% de sorbitol). A diminuição na deformação com a quantidade de sorbitol concorda com o discreto aumento observado para a resistência à tração quando a quantidade de sorbitol aumentou de 10 para 30%. Os valores acima foram consistentes com os descritos por Rhim⁵³ para alginato reticulado com CaCl_2 .

CONCLUSÕES

Os efeitos da adição de sorbitol e do processo de reticulação por formaldeído em filmes de alginato de sódio foram analisados. A absorção de água e a porcentagem de deformação aumentaram com a adição de sorbitol em filmes não reticulados. Ao mesmo

tempo, uma diminuição na resistência à tração e no módulo de elasticidade foi observada. Esse comportamento sugere que moléculas de sorbitol enfraquecem as forças intermoleculares entre as cadeias, aumentando o volume livre do sistema, facilitando, em consequência, a absorção de água.

Entretanto, a razão de intumescimento e a absorção de água de filmes de alginato de sódio e alginato de sódio/sorbitol reticulados diminuem com o aumento da quantidade de sorbitol, sugerindo um aumento do grau de reticulação devido à presença de sorbitol. Os grupos hidroxilas do sorbitol parecem favorecer o processo de reticulação com o formaldeído. Para o alginato de sódio, a reticulação ocorre via formação de ligação acetal como resultado da reação entre grupos hidroxila do alginato de sódio e aldeído do formaldeído. A resistência à tração e o módulo de elasticidade dos filmes reticulados permaneceram praticamente constantes com o aumento da quantidade de sorbitol.

Finalmente, as características dos filmes de alginato de sódio e alginato de sódio/sorbitol reticulados com formaldeído, em termos de absorção de água e propriedades mecânicas, sugerem que estes podem ser utilizados em embalagens e coberturas para diferentes materiais, bem como em matrizes em sistemas de liberação de fármacos.

AGRADECIMENTOS

Esse estudo foi financiado pela Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), projeto CAPES/COFECUB (348/1) e Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC).

REFERÊNCIAS

- Lourdin, D.; Della Valle, G.; Colonna, P.; *Carbohydr. Polym.* **1995**, 27, 261.
- Elghaouth, A.; Arul J.; Ponnampalam, R.; Boulet, M.; *J. Food Sci.* **1991**, 56, 1618.
- Smidsrod, O.; Skjak-Braek, G.; *Trends Biotechnol.* **1990**, 8, 71.
- Johnson, F. A.; Craig, D. Q. M.; Mercer, A. D.; *J. Pharm. Pharmacol.* **1997**, 49, 639.
- Rhim, J-W.; Lee, J-H.; Hong, S-I.; *Lebensm-Wiss Technol.* **2006**, 39, 806.
- Abletshauser, C. B.; Schneider, R.; Rupprecht, H.; *J. Controlled Release* **1993**, 27, 149.
- Iannuccelli, V.; Coppi, G.; Vandelli, M. A.; Leo, E.; Bernabei, M. T.; *Drug Dev. Ind. Pharm.* **1995**, 21, 2307.
- Najafpour, G.; Younesi, H.; Ismail, K. S. K.; *Bioresour. Technol.* **2004**, 92, 251.
- Tze, W. J.; Cheng, S. C.; Tai, J.; Ye, H.; *Transplant P.* **1998**, 30, 477.
- Banker, G. S.; *J. Pharm. Sci.* **1966**, 55, 81.
- Barreto, P. L. M.; Pires, A. T. N.; Soldi, V.; *Polym. Degrad. Stab.* **2003**, 79, 147.
- Lim, F.; Sun, A. M.; *Science* **1980**, 210, 908.
- Bodmeier, R.; Chen, H. G.; Paeratakul, O.; *Pharm. Res.* **1989**, 6, 413.
- Kwor, K. K.; Groves, M. J.; Burgess, D. J.; *Pharm. Res.* **1991**, 8, 341.
- Remuñán-López, C.; Bodmeier, R.; *J. Controlled Release* **1997**, 44, 215.
- Yeom, C. K.; Lee, K-H.; *J. Appl. Polym. Sci.* **1998**, 67, 209.
- Ginani, M. F.; Navarro, M. V.; Nascimento, E. G.; Oliveira, U. O. B.; *Quim. Nova* **1999**, 22, 801.
- Naidu, B. V. K.; Rao, K. S. V. K.; Aminabhavi, T. M.; *J. Membr. Sci.* **2005**, 260, 131.
- Naidu, B. V. K.; Sairam, M.; Raju, K. V. S. N.; Aminabhavi, T. M.; *Carbohydr. Polym.* **2005**, 61, 52.
- Dronnet, V. M.; Axelos, M. A. V.; Renard, C. M. G. C.; Thibault, J.-F.; *Carbohydr. Polym.* **1998**, 35, 29.
- Metz, B.; Kersten, G. F. A.; Hoogerhout, P.; Brugghe, H. F.; Timmermans, H. A. M.; Jong, A.; Meiring, H.; Hove, J.; Hennink, W. E.; Crommelin, D. J. A.; Jiskoot, W.; *J. Biol. Chem.* **2004**, 279, 6235.
- Usha, R.; Ramasami, T.; *Colloids Surf., B* **2005**, 41, 21.
- Marquié, C.; Aymard, C.; Cuq, J. L.; Guilbert, S.; *J. Agric. Food Chem.* **1995**, 43, 2762.
- Marquié, C.; *J. Agric. Food Chem.* **2001**, 49, 4676.
- Micard, V.; Belamri, R.; Morel, M-H.; Guilbert, S.; *J. Agric. Food Chem.* **2000**, 48, 2948.
- Hernandez-Munoz, P.; Villalobos, R.; Chiralt, A.; *Food Hydrocolloids* **2004**, 18, 403.
- Hernandez-Munoz, P.; López-Rubio, A.; Lagarón, J. M.; Gavara, R.; *Biomacromolecules* **2004**, 5, 415.
- Liu, C-C.; Tellez-Garay, A. M.; Castell-Perez, M. E.; *Lebensm-Wiss Technol.* **2004**, 37, 731.
- Rhim, J. W.; Gennadios, A.; Weller, C. L.; Cezeirar, C.; Hanna, M. A.; *Ind. Crop Prod.* **1998**, 8, 195.
- Rhim, J. W.; Gennadios, A.; Handa, A.; Weller, C. L.; Hanna, M. A.; *J. Agric. Food Chem.* **2000**, 48, 4937.
- Carvalho, R. A.; Grosso, C. R. F.; *Food Hydrocolloids* **2004**, 18, 717.
- Martinsen, A.; Skjaak-Braek, G.; Smidsroed, O.; Zanetti, F.; Paoletti, S.; *Carbohydr. Polym.* **1991**, 15, 171.
- Moon, G. Y.; Pal, R.; Huang, R. Y. M.; *J. Membr. Sci.* **1999**, 156, 17.
- Angles, M. N.; Dufresne, A.; *Macromolecules* **2000**, 33, 8344.
- Huang, R. Y. M.; Pal, R.; Moon, G. Y.; *J. Membr. Sci.* **1999**, 160, 101.
- Yeom, C. K.; Lee, K. H.; *J. Membr. Sci.* **1996**, 109, 257.
- Tomihata, K.; Ikada, Y.; *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **1997**, 35, 3553.
- Soriano Jr., N. U.; Migo, V. P.; Matsumura, M.; *Electrochim. Acta* **2005**, 50, 1131.
- Jetzki, M.; Signorelli, R.; *J. Chem. Phys.* **2002**, 117, 8063.
- Weadock, K.; Olson, R. M.; Silver, F. H.; *Biomater. Med. Dev. Artif. Organs* **1984**, 11, 293.
- Tomihata, K.; Ikada, Y.; *J. Biomed. Mater. Res.* **1997**, 37, 243.
- Kulkarni, A. R.; Soppimath, K. S.; Aralaguppi, M. I.; Aminabhavi, T. M.; Rudzinski, W. E.; *Drug Dev. Ind. Pharm.* **2000**, 26, 1121.
- Li, H. Y.; Yu, D. S.; Zhang, J. Y.; *Polymer* **2005**, 46, 5317.
- Crescenzi, V.; Francescangeli, A.; Taglienti, A.; Capitani, D.; Mannina, L.; *Biomacromolecules* **2003**, 4, 1045.
- Praptowidodo, V. S.; *J. Mol. Struct.* **2005**, 739, 207.
- Matveev, Y. I.; Grinberg, V. Ya.; Tolstoguzov, V. B.; *Food Hydrocolloids* **2000**, 14, 425.
- Meier, M. M.; Kanis, L. A.; Soldi, V.; *Int. J. Pharm.* **2004**, 278, 99.
- Kanis, L. A.; Generoso, M.; Meier, M. M.; Pires, A. T. N.; Soldi, V.; *Eur. J. Pharm. Biopharm.* **2005**, 60, 383.
- Mathew, A. P.; Dufresne, A.; *Biomacromolecules* **2002**, 3, 609.
- Yang, L.; Paulson, A. T.; *Food Res. Int.* **2000**, 33, 571.
- Silva, S. S.; Santos, M. I.; Coutinho, O. P.; Mano, J. F.; Reis, R. L.; *J. Mater. Sci.: Mater. Med.* **2005**, 16, 575.
- Meier, M. M.; Kanis, L. A.; De Lima, J. C.; Pires, A. T. N.; Soldi, V.; *Polym. Adv. Technol.* **2004**, 15, 593.
- Rhim, J. W.; *Lebensm-Wiss Technol.* **2004**, 37, 323.