



DETERMINAÇÃO DAS FRAÇÕES POLARES E APOLARES DA SUPERFÍCIE DE FILMES BIOPOLIMÉRICOS POR MEDIDA ESTÁTICA DE ÂNGULO DE CONTATO

O.B.G. Assis¹, D. de Britto²

(1) Embrapa Instrumentação, Rua XV de Novembro, 1452, 13561-206 São Carlos, SP, odilio.assis@embrapa.br
(2) Embrapa Semiárido, BR 428 Km 152, 56302-970 Petrolina, PE, douglas.britto@embrapa.br

Resumo: Empregou-se sistema ótico automatizado de medida de ângulo de contato para a determinação das frações polares e dispersivas em superfícies de filmes biopoliméricos de características distintas (quitosana e de zeínas), de interesse à confecção de embalagens. O método de gota sessile estático mostrou-se apropriado para a determinação das frações constituintes empregando a relação harmônica de Wu.

Palavras-chave: ângulo de contato, energia superficial, filmes biopoliméricos, quitosana, zeínas.

DETERMINATION OF POLAR AND NONPOLAR FRACTIONS ON BIOPOLYMERIC FILMS SURFACES BY STATIC CONTACT ANGLE MEASUREMENT

Abstract: An optical automated system for contact angle measurement was used in the determination of polar and dispersive fractions on biopolymeric distinct films (chitosan and zein proteins) of interest to the manufacture of packaging. The static sessile drop method showed to be suitable for the determination of the constituent fractions by using the harmonic relation as proposed by Wu.

Keywords: contact angle, surface energy, biopolymeric films, chitosan, zein.

1. Introdução

Biopolímeros são definidos como estruturas de padrões repetitivos produzidas por organismos vivos, ou seja, são biomoléculas dispostas de forma ordenada (VERT et al., 2012). Os biopolímeros não se distinguem dos polímeros sintéticos (a partir do petróleo) apenas por sua constituição estrutural, mas também por apresentarem uma série de propriedades funcionais como bioadesão e biocompatibilidade, grupos ativos (com atividade biocida como antifúngica e bactericida) e, na maioria dos casos, solubilidade em água. Estas características têm sido exploradas em diferentes segmentos biotecnológicos como na confecção de embalagens e revestimentos protetores em alimentos (ASSIS & BRITTO, 2014), no processamento de compostos antimicrobianos naturais (SILVA et al., 2010), na confecção de *scaffolds* para a engenharia de tecidos e em dispositivos de liberação controlada de fármacos e (OLIVEIRA et al., 2013), por exemplo.

Um aspecto fundamental da estrutura de um biopolímero é a ocorrência de heterogeneidades estruturais como a presença de “porções” com terminações hidrofóbicas e hidrofílicas ao longo de sua cadeia, sendo assim fundamental a caracterização da predominância dessas porções para a definição de potenciais aplicações. Esta caracterização pode ser conduzida pelo grau de molhabilidade e pelo balanço energético da superfície através de medidas do ângulo de contato de uma gota líquida sobre a superfície polimérica.

Para estimar esta interação considera-se uma gota em contato com uma superfície plana, definindo assim o ângulo em função da tensão em três diferentes interfaces: líquido-sólido (γ_{ls}), líquido-gas (ar) (γ_{lg}) e sólido-gas (γ_{sg}), como ilustrada na Figura 1. O equilíbrio entre essas grandezas é medido pela tangente de acordo com a relação de Young: $\gamma_{lg} \cos \theta = \gamma_{sg} - \gamma_{sl}$

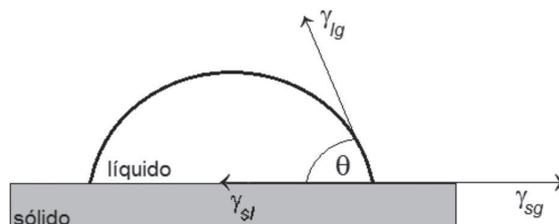


Figura 1. Definição de ângulo de contato em uma interface sólido-líquido-gás.

Neste sistema, duas quantidades podem ser numericamente avaliadas: o ângulo de contato θ e, por conseguinte, a tensão líquido-gas (γ_{lg}). Temos assim a molhabilidade como o equilíbrio entre duas forças atuantes: o trabalho de adesão (W_a) e o trabalho de coesão (W_c). O primeiro promove o espalhamento do líquido sobre a superfície e o segundo limita a área de contato. A combinação algébrica dessas forças é expressa pela relação de Young-Dupré (SCHRODER, 1999).

Arbitrariamente estabelece-se que a água molha uma superfície quando $0^\circ < \theta < 90^\circ$ e não molha quando $90^\circ < \theta < 180^\circ$ (SHAW, 1975). Em outras palavras um ângulo inferior a 90° indica que a superfície tende a ser hidrofílica e valores superiores a este, hidrofóbica. Contudo, a interação com uma superfície que possui baixa energia livre superficial (como os biopolímeros) é melhor descrita em função da média harmônica, segundo relação genérica proposta por Wu (1971), como:

$$\gamma_i(1 + \cos \theta_i) = 4 \left(\frac{\gamma_i^d \gamma_s^d}{\gamma_i^d + \gamma_s^d} + \frac{\gamma_i^p \gamma_s^p}{\gamma_s^p + \gamma_s^p} \right), i = 1, 2 \quad (1)$$

Nos quais os sobrescritos p e d indicam polar e disperso (não-polar) respectivamente. Assim empregando dois líquidos com γ_1^d e γ_2^p conhecidos (água e óleo, por exemplo) podemos inferir as interações que ocorrem entre o líquido e o sólido (como dipolo - dipolo, dipolo induzido - dipolo, ligações de hidrogênio, etc). Neste trabalho, o método de gota sessile estático (SCHRODER, 1999), foi utilizado para a medida dos ângulos e em dois tipos de filmes com características distintas: o polissacarídeo quitosana (altamente hidrofílico) e as proteínas zeínas (tipicamente hidrofóbicas), materiais estes largamente avaliados em aplicações como coberturas comestíveis e no desenvolvimento de embalagens e bioplásticos.

2. Materiais e Métodos

Filmes de quitosana e de zeínas (ambos da Aldrich e na concentração de $2,0 \text{ gL}^{-1}$), foram separadamente processados por *casting*, segundo procedimento corrente empregado na Embrapa instrumentação (FORATO et al., 2013). Para os filmes de proteína adicionou-se 0,5% em massa de ácido oleico como plastificante. As molhabilidades foram estimadas pela medida do ângulo de água deionizada em gotas em volumes próximos a $5 \mu\text{L}$ em sistema CAN101 Optical Contact Angle Meter (KSV Instruments), seguindo norma ASTM D 5725 - 99. O registro dos ângulos foi realizado de forma automática por software residente e o cálculo tomado como a média dos ângulos ao longo de 60 segundos após o contato líquido-superfície. A Figura 2 ilustra os esquema do sistema CAN101 e a captura de tela no programa de análise para uma gota de água. O cálculo da energia livre foi realizado pelo método "Harmonic Mean of Wu", levando em consideração as contribuições das partes polar e dispersiva em dois líquidos: água deionizada (Milli-Q) e etilenoglicol.

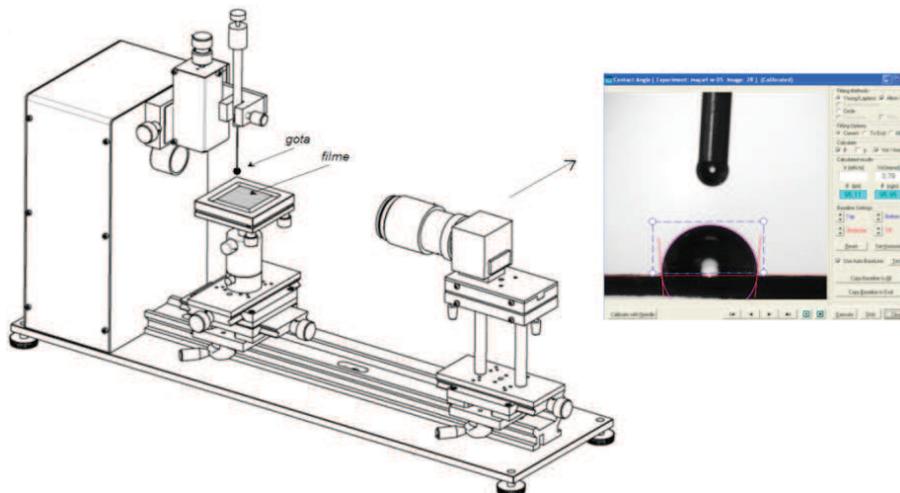


Figura 2. Imagem ilustrativa da montagem do sistema CAN101 (KSV, 2008) e uma imagem real da captura de tela e análise de uma gota de água sobre filme de quitosana.

3. Resultados e Discussão

Temos na Figura 3 os comportamentos típicos da evolução dos ângulos de molhabilidade medidos com água (composto polar) e etilenoglicol (predominância apolar) sobre as superfícies dos filmes de quitosana (polissacarídeo hidrofílico) e daqueles processados com zeínas (proteínas hidrofóbicas). Nota-se uma inversão com respeito à estabilização dos ângulos, após os primeiros segundos de medida. Para as medidas em água, temos na

quitosana, como esperado baixos ângulos (elevado grau de hidrofiliidade superficial). Os baixos ângulos indicam alta molhabilidade e espalhamento da gota sobre a superfície (predominância de forças de adesão W_a). A histerese observada (queda inicial de aproximadamente 43° a uma estabilização em 22°) é típica de biopolímeros nos quais há forte interação entre a superfície e o líquido. Comparado com os ângulos da água nos filmes de zeínas, vemos altos valores de ângulos (em torno de 105°) característicos de superfícies hidrofóbicas. A histerese neste caso é bastante sutil, indicado uma estabilidade da gota sobre a superfície, o que corrobora com a predominância, neste caso, de forças de coesão (W_c).

Esse comportamento é invertido quando os ensaios são conduzidos com a solução apolar (etilenoglicol). Neste caso, os maiores ângulo (baixa molhabilidade) são registrados para os filmes de quitosana e a melhor molhabilidade ocorre sobre a superfície hidrofóbica (zeínas). Tal comportamento é esperado e encontra-se em boa concordância com os valores disponíveis na literatura. Detalhes dos mecanismos que predominam em uma superfície podem ser encontrados em FARRIS et al., 2011.

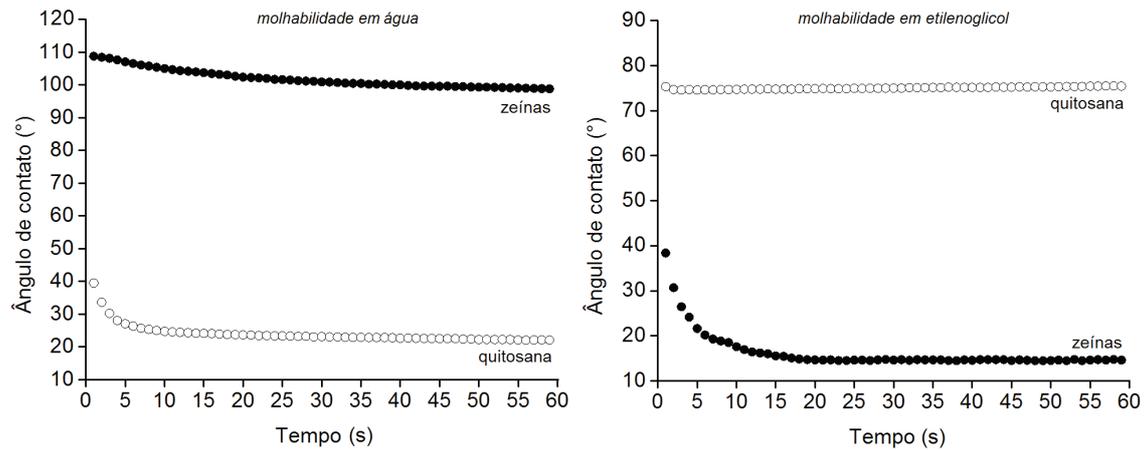


Figura 3. Variação do ângulo de contato com o tempo, conforme médias medidas sobre as superfícies de filmes de zeínas e de quitosana para líquido polar (água) e apolar (etilenoglicol).

Com base nas medidas dos ângulos e empregando a relação de Wu (eq. 1), calcula-se as frações polares e apolares assim como a energia superficial de cada biopolímero avaliado (Tabela 1), confirmando uma maior densidade de sítios apolares (dispersivos) sobre a superfície da dos filmes de zeínas.

Tabela 1. Valores para as Energias Superficiais (E.S.) dispersiva, polar e total (em mN/m).

Filme	E.S. Dispersiva	E.S. Polar	E.S. Total
quitosana	$6,7 \pm 1,0$	$28,6 \pm 6,0$	$35,5 \pm 5,1$
Zeínas	$54,0 \pm 3,1$	$14,8 \pm 0,5$	$67,0 \pm 3,0$

4. Conclusões

A técnica mostra-se adequada na determinação das frações constituintes de biopolímeros. A quitosana por se tratar de um material hidrofílico, apresenta uma fração superior de sítios polares (em torno de 80%) enquanto nos filmes a base de zeínas, a relação é relativamente proporcional. Nestes aproximadamente 81% dos grupos são apolares, caracterizando assim o caráter fortemente hidrofóbico dessas proteínas.

Agradecimentos

Ao CNPq e Rede AgroNano (Embrapa) por recursos disponibilizados.

Referências

ASSIS, O.B.G.; BRITTO, B. Revisão: coberturas comestíveis protetoras em frutas: fundamentos e aplicações. Brazilian Journal of Food Technology, Campinas, v. 17, n. 2 p.87-97, 2014.
 FARRIS, S.; INTROZZI, L.; BIAGIONI, P.; HOLZ, T.; SCHIRALDI, A.; PIERGIOVANNI, L. Wetting of Biopolymer coatings: Contact angle kinetics and image analysis investigation. Langmuir. v.27, p.7563-7574, 2011.
 FORATO, L.A.; BRITTO, D.; SCRAMIN, J.A.; COLNAGO, L.A.; ASSIS, O.B.G. Propriedades mecânicas e molhabilidade de filmes de zeínas extraídas de glúten de milho. Polímeros, São Carlos, v. 23, n.1, p. 42-48, 2013.
 KSV Instruments: Operating manual: Contact Angle and Surface Tension Meter. KSV Helsink, Finland. 106 p., 2008.

- OLIVEIRA, J.E.; MEDEIROS, E.S.; CARDOZO, L.; VOLL, F.; MADUREIRA, E.H.; MATTOSO, L.H.C.; ASSIS, O.B.G. Development of poly(lactic acid) nanostructured membranes for the controlled delivery of progesterone to livestock animals. *Materials Science & Engineering. C, Biomimetic Materials, Sensors and Systems*, v. 33, n.2, p. 844-849, 2013.
- SHAW, D.J. *Introdução à Química de Colóides e Superfícies*. Editora Edgard Blucher/Edusp, 1ª Ed., São Paulo, 1975.
- SILVA, L.P.; BRITTO, B.; SELEGHIM, M.H.R.; ASSIS, O.B.G. In vitro activity of water-soluble quaternary chitosan chloride salt against *E. coli*. *World Journal of Microbiology & Biotechnology*, v. 26, n.5, p. 2089-2092, 2010.
- SCHRODER, M.E. Work of adhesion of a sessile drop to a clean surface. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 213, n.2, p. 602-605, 1999.
- VERT, M.; DOI, Y.; HELLWICH, K-H.; HESS, M.; HODGE, P.; KUBISA, P.; RINAUDO, M.; SCHUÉ F. Terminology for biorelated polymers and applications (IUPAC Recommendations 2012). *Pure and Applied Chemistry*, v. 84, n. 2, p. 377-410, 2012.
- WU, S. Calculation of interfacial tension in polymer systems *Journal of Polymer Science C: Polymer Symposia*, v. 34, n. 1, p. 19-30, 1971.