

# COATING OF GLASS BEADS WITH CHITOSAN THROUGH DIFFERENT TECHNIQUES OF DEPOSITION

**Tatiane Piva, Nathália F. Tessmann, Mery L.G. Vieira, Luiz A.A. Pinto**

Universidade Federal do Rio Grande - FURG

Escola de Química e Alimentos - Rio Grande - RS

[tatipival@gmail.com](mailto:tatipival@gmail.com), [tatatessmann@hotmail.com](mailto:tatatessmann@hotmail.com), [meryluiza@yahoo.com.br](mailto:meryluiza@yahoo.com.br),

[dqmpinto@furg.br](mailto:dqmpinto@furg.br)

**Abstract.** *Chitosan is a biopolymer versatile because it can present themselves in different forms, such as powders, flakes, nanoparticles, films, membranes, sponges, fibers, and supported on inert material. In this context, the objective of this work was the deposition of chitosan on glass beads using different coating techniques. The dip coating and casting techniques were used. In addition, it evaluated the effect of addition of plasticizer, glycerol or sorbitol in the chitosan solution. The chitosan was deposited on the glass beads through of the dip coating and casting technique. The study showed that the best result of coating was obtained by casting technique, and the 89% coating percentage. This is twice the mass of chitosan adhered glass beads when used the dip coating technique. Regarding the addition of plasticizers, these had no difference in the mass adhered on glass beads. So, the two plasticizers used are indicated for use in the coating solution. The scanning electron microscopy it was observed that the surface of the glass beads was coated evenly. Thus, the casting technique showed promise for the application of coating onto glass beads.*

**Palavras-chave:** *Chitosan, Dip coating, Casting*

## 1. INTRODUÇÃO

A quitosana,  $\beta$ -(1-4) -D-glicosamina, é um biopolímero obtido pela desacetilação

alcalina da quitina,  $\beta$ -(1-4) -N-acetil-D-glicosamina [1]. Os grupos amino da quitosana estão disponíveis para reações químicas e formação de sais com ácidos. Os grupos hidroxila C-6 (primário) e C-3 (secundário) podem ser utilizados na preparação de derivados [2]. Estes grupos amino e hidroxila presentes na cadeia polimérica da quitosana são responsáveis pela sua alta hidrofilicidade [3]. Do ponto de vista tecnológico, estes grupamentos permitem a utilização da quitosana como biomaterial na forma de géis, filmes, membranas, pós, flocos, microesferas, micropartículas, esponjas, fibras e apoiada em material inerte [4].

Dentre as técnicas aplicadas para a produção de filmes e de recobrimento de partículas, estão as técnicas *casting* e *dip coating*, respectivamente [5,6]. Destaca-se que a solução formadora de filme ou recobrimento pode ser a mesma em ambas as técnicas. Sendo essa composta por uma base polimérica, um plastificante e um solvente.

Os filmes biopoliméricos são obtidos de polímeros naturais, como polissacarídeos e proteínas, por serem capazes de formar uma matriz contínua [7]. A técnica *casting* tem sido utilizada para a elaboração destes filmes. Esta técnica consiste da solução filmogênica, a qual é disposta sobre um suporte de área conhecida e a partir da evaporação do solvente ocorre à formação do filme [8].

A aplicação do recobrimento em partículas inertes tem como finalidade adicionar propriedades químicas e físicas à

superfície desse material Ref. [6]. A técnica *dip coating* é uma das mais utilizadas. Esta é uma técnica de revestimento em massa, a qual consiste na aplicação de grandes quantidades de solução de revestimento sobre a superfície a ser recoberta [9,10]. Neste contexto, o objetivo deste trabalho foi a deposição de quitosana sobre esferas de vidro através de diferentes técnicas. Foram utilizadas as técnicas *dip coating* e *casting*. Além disso, foi avaliado o efeito da adição de plastificante, glicerol ou sorbitol, na solução de quitosana.

## 2. MATERIAL E MÉTODOS

### 2.1 Material

As esferas de vidro (diâmetro de partícula,  $dp = 3$  mm, massa específica,  $\rho = 2300$  kg m<sup>-3</sup> e esfericidade,  $\phi = 0,99$ ) foram adquiridas da Nacional Esferas Ltda., Brasil.

A quitosana (massa molar,  $MM = 146 \pm 5$  kDa e grau de desacetilação,  $GD = 85 \pm 1\%$ ) foi obtida de resíduos de camarão (*Penaeus brasiliensis*) conforme descrito por Ref.[1].

Os plastificantes utilizados foram glicerol, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>O<sub>3</sub> ( $MM = 92$  g mol<sup>-1</sup>) e sorbitol, C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>O<sub>6</sub> ( $MM = 182$  g mol<sup>-1</sup>), adquiridos da Synth. Os demais reagentes utilizados foram de grau analítico.

### 2.2 Preparo da solução de revestimento

A solução de revestimento foi preparada pela dissolução de 0,5 g (b.s) de quitosana em pó em 100 mL de ácido acético 1% (v/v), sob agitação de 600 rpm por 2h a temperatura ambiente ( $25 \pm 2$  °C). A adição do plastificante foi de 0,3 g (b.s).

### 2.3 Revestimento

Para os ensaios foi utilizada quitosana como base polimérica e os plastificantes foram glicerol e sorbitol. As técnicas de revestimento foram *dip coating* e *casting*.

O revestimento de esferas foi realizado

pelos etapas sequenciais de preparação da superfície, aplicação do recobrimento e cura físico/química, conforme descrito por Vieira *et al.* [11].

A aplicação do recobrimento foi dada pela imersão de 100 g de esferas em 100 mL de solução de revestimento, em placas circulares plásticas acondicionadas em estufa com circulação de ar. Na técnica *dip coating* as esferas permaneceram imersas por 12h na temperatura de  $25 \pm 2$  °C. Ao término deste período o excesso de solução é retirado por filtração. Na técnica *casting* as esferas permaneceram imersas por 12 h na temperatura de 40 °C [12]. A solução sofre evaporação do solvente e formação de filme sobre a superfície das esferas.

A massa de quitosana aderida nas esferas foi determinada por ensaio de desprendimento de quitosana. Alíquotas de 25 g de esferas recobertas foram transferidas para becker contendo solução de ácido acético 3% e deixadas sob agitação por 30 min. Após foram lavadas, secas e pesadas em balança analítica (Marte, AY220, Brasil).

O percentual de revestimento ( $\%R_{qts}$ ) foi dado pela diferença de massa inicial das esferas recobertas ( $m_{iesf}$ ) e a massa final de esferas ( $m_{fesf}$ ), conforme a Eq. (1), na qual  $m_{iqts}$  é a massa inicial de quitosana.

$$\%R_{qts} = \frac{m_{iesf} - m_{fesf}}{m_{iqts}} 100 \quad (1)$$

## 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 3.1 Revestimento

A Tabela 1 apresenta os resultados para a massa aderida nas esferas obtidas em diferentes métodos de revestimento e tipos de plastificante.

Pode ser observado na Tabela 1 que a técnica de revestimento teve influencia significativa sobre a massa de quitosana recoberta nas esferas ao nível de significância de 95% ( $p > 0,05$ ). O percentual de revestimento foi de 43,6 % para a técnica

*dip coating*, e teve uma média de 89,3% para a técnica *casting*, independente do uso ou não do plastificante. Nas duas técnicas há formação de uma camada de quitosana sobre as esferas, no entanto a técnica *casting* há um melhor aproveitamento da quitosana devido a evaporação do solvente e com isso, maior deposição em massa sobre as esferas. Enquanto na técnica *dip coating* mais de 50% da quitosana foi retirada na etapa de filtração.

Tabela 1. Massa de quitosana recoberta nas esferas.

Técnica de Recobrimento	Plastificante	Massa recoberta (mg <sub>qts</sub> /g <sub>esf</sub> )*
<i>Dip coating</i>	–	2,18 ± 0,23 <sup>a</sup>
<i>Casting</i>	–	4,49 ± 0,47 <sup>b</sup>
<i>Casting</i>	Glicerol	4,57 ± 0,36 <sup>b</sup>
<i>Casting</i>	Sorbitol	5,11 ± 0,42 <sup>b</sup>

\*média ± erro padrão (n=3). Letras iguais indicam que não há diferença significativa (p>0.05); letras diferentes indicam que há diferença significativa (p<0.05).

Em relação à adição de plastificante, este não teve influência sobre a massa de quitosana recoberta ao nível de significância de 95% (p>0,05).

Com isto, a técnica *casting* pode ser utilizada para o recobrimento de esferas de vidro, a qual teve um rendimento duas vezes maior que a técnica tradicional de recobrimento *dip coating*. Em relação a adição do plastificante, tanto o glicerol quanto o sorbitol podem ser utilizados.

### 3.2 Caracterização do recobrimento

As esferas de vidro recobertas por quitosana foram submetidas à observação no microscópico eletrônico de varredura (MEV) a fim analisar a sua superfície [13] como mostra Fig. 1.

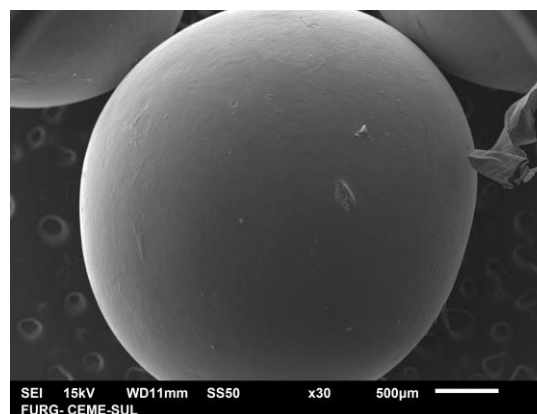


Figura 1. MEV das esferas recobertas por quitosana através da técnica *casting*.

De acordo com o observado na Fig. 1, as esferas recobertas por quitosana através da técnica *casting* apresentaram uma superfície homogênea, sem presença de poros. Estes resultados corroboram aos encontrados em estudos anteriores com esferas recobertas por quitosana através da técnica *dip coating* Ref. [11].

## 4. CONSIDERAÇÕES FINAIS

As esferas de vidro foram recobertas por quitosana através de diferentes técnicas. A condição mais adequada de recobrimento foi utilizando a técnica *casting*. Nesta condição, a massa de quitosana recoberta teve uma média de 4,5 mg de quitosana por grama de esfera, sendo o percentual de recobrimento de 89%. O plastificante a ser adicionado na solução de recobrimento pode ser tanto o glicerol, quanto o sorbitol.

A técnica *casting*, usualmente aplicada para obtenção de filmes mostrou-se viável para aplicação de recobrimento em esferas de vidro, aumentando em torno de 50% a massa aderida nas esferas quando comparada com a técnica *dip coating*.

### Agradecimentos

Os autores agradecem a Capes e ao CNPq.

## REFERÊNCIAS

- [1] R.F. Weska, J.M. Moura, L.M. Batista, J. Rizzi, L.A.A. Pinto, "Optimization of deacetylation in the production of chitosan from shrimp wastes: Use of response surface methodology", *Journal of Food Engineering*, vol. 80, 2007, pp. 749–753.
- [2] E. Guibal, "Interactions of metals ions with chitosan-based sorbents: a review", *Separation and Purification Technology*, vol. 38, 2004, pp. 43–74.
- [3] G. Crini and P.M. Badot, "Application of chitosan, a natural aminopolysaccharide, for dye removal from aqueous solutions by adsorption processes using batch studies: A review", *Progress in Polymer Science*, vol. 33, no. 4, 2008, pp. 399–447.
- [4] W.S. Wan Ngah, L.C. Teong, M.A.K.M. Hanafiah, "Adsorption of dyes and heavy metal ions by chitosan composites: A review", *Carbohydrate Polymers*, vol. 83, 2011, pp. 1446–1456.
- [5] P.K. Dutta, Shipra Tripathi, G.K. Mehrotra, Joydeep Dutta, "Perspectives for chitosan based antimicrobial films in food applications", *Food Chemistry* no. 114, 2009, pp. 1173–1182.
- [6] M.W. Wan, C.C. Kan, B.D. Rogel, M.L.P Dalida, "Adsorption of copper (II) and lead (II) ions from aqueous solution on chitosan-coated sand", *Carbohydrate Polymers*, vol. 80, 2010, pp. 891–899.
- [7] J.W. Rhim and P.K.W. Ng "Natural biopolymer-based nanocomposite films for packaging applications" *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, vol. 47, 2007, pp. 411–433.
- [8] G. Denavi, D.R. Tapia-Blácido, M.C. Anon, P.J.A. Sobral, A.N. Mauri, F.C. Menegalli, "Effects of drying conditions on some physical properties of soy protein films", *Journal of Food Engineering*, vol. 90, 2009, pp. 341–349.
- [9] K. Jittavanich, C.K.L. Clemons, M. Aljarrah, E. Evans; G.W. Young, "Modeling, simulation and fabrication of coated structure using the dip coating technique", *Chemical Engineering Science*, vol. 65, 2010, pp. 6169–6180.
- [10] D.M. Mattox, "Commercial applications of overlay coating Techniques", *Thin Solid Films*, vol. 84, 1981, pp. 361–365.
- [11] M.L.G. Vieira, V.M. Esquerdo, L.R. Nobre, G.L. Dotto, L.A.A. Pinto, "Glass beads coated with chitosan for the food azo dyes adsorption in a fixed bed column", *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, vol. 20, 2014, pp. 3387–3393.
- [12] G.L. Dotto, V.C. Souza, J.M. Moura, C.M. Moura, L.A.A. Pinto, "Influence of drying techniques on the characteristics of chitosan and the quality of biopolymer films", *Drying Technology*, vol. 29, 2011, pp. 1784–1791.
- [13] S. Chatterjee, B.P. Chatterjee, A.K. Guha, "Adsorptive removal of congo red, a carcinogenic textile dye by chitosan hydrobeads: Binding mechanism, equilibrium and kinetics", *Colloids and Surfaces A: Physicochemical Engineering Aspects*, vol. 299, 2007, pp.146–152.