



BIODEGRADAÇÃO DE HIDROGÉIS À BASE DE ALGINATO DE SÓDIO E QUITOSANA EM SOLO ARGILOSO: ACOMPANHAMENTO DA RESISTÊNCIA TÉRMICA E DA MORFOLOGIA

Da Rocha, R. F. P.¹; da Costa, M. P. M.¹; da Costa, A. C. A.¹; Ferreira, I. L. M.^{1,*}

¹ Instituto de Química, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, Brasil

* Rua São Francisco Xavier, 524, PHLC, sala 310, Maracanã, 20550-900, Rio de Janeiro, Brasil

rafalocha@ymail.com; mpmcosta@outlook.com; tonicocosta2012@gmail.com; ivanalmellof@gmail.com*

RESUMO

Amplamente estudados para utilização no ramo agrícola, os hidrogéis são redes poliméricas tridimensionais ligadas entre si, capazes de reter consideráveis quantidades de água ou soluções aquosas, liberando-as gradualmente. Uma vez que a biodegradação destes materiais pode influenciar sua eficiência de retenção, se faz necessário estudar tal processo. O principal objetivo deste trabalho foi o acompanhamento da biodegradação de hidrogéis à base de alginato de sódio (ALG) e quitosana (QUI), preparados sem a utilização de agentes reticulantes. A coleta do solo foi realizada na região norte do Estado do Rio de Janeiro, promissora para expansão agrícola de soja e milho. Os ensaios de biodegradação foram realizados pelo método do enterro direto. Após duas semanas de ensaio, os resultados de termogravimetria (TG) mostraram que o material biodegradado aumentou sua resistência térmica, enquanto as análises de microscopia confocal de varredura a laser (CLSM) revelaram que houve desestruturação generalizada dos espaços vazios do hidrogel.

Palavras-chave: Hidrogel, Alginato, Quitosana, Biodegradação.

INTRODUÇÃO

O crescente aumento populacional ao redor do mundo demanda tecnologia agrícola que consiga corroborar com a produção, utilizando estratégias sustentáveis (AZEEM *et al.*, 2023). Neste sentido, os hidrogéis, materiais poliméricos reticulados tridimensionalmente, capazes de reter e liberar gradativamente quantidades consideráveis de água ou soluções aquosas, são amplamente utilizados em culturas agrícolas, como agente de liberação gradativa de insumos agrícolas, agindo como condicionador de solo, ou para abrandar o consumo de água (SINGH *et al.*, 2021).

Em relação à constituição dos hidrogéis, diversas vantagens são garantidas ao utilizar-se polissacarídeos para sua formação, ao contrário de polímeros sintéticos. Algumas destas vantagens são: biocompatibilidade, baixo custo relativo, baixa toxicidade, hidrofilicidade das cadeias e biodegradabilidade. Neste caso, obtém-se hidrogéis naturais (TARIQ *et al.*, 2023).

Os polissacarídeos utilizados neste trabalho foram o alginato de sódio (ALG), constituído por unidades de ácido β -D-manurônico (M) e de ácido α -L-gulurônico (G), unidas por ligação glicosídica do tipo $\beta(1\rightarrow4)$, obtido principalmente de algas marrons (ZHANG *et al.*, 2024), e a quitosana (QUI), constituída de unidades desacetiladas [$\beta(1\rightarrow4)$ -D-glucosamina] e acetiladas (N-acetil-D-glucosamina), sendo obtida a partir da reação de desacetilação da quitina, polissacarídeo proveniente da carapaça de crustáceos (KAÇOĞLU; CEYLAN; ÇELEBI, 2024).

Uma vez que o processo de biodegradação das cadeias poliméricas influencia diretamente a capacidade de retenção e liberação de água pelo hidrogel, se faz necessário estudar tal processo (ROCHA *et al.*, 2024). Para isto, neste trabalho foi investigado o processo de biodegradação de hidrogéis à base de alginato de sódio e quitosana em solo argiloso, utilizando as técnicas de termogravimetria (TG), para investigar possíveis mudanças na constituição do hidrogel, e microscopia confocal de varredura a laser (CLSM), para identificar possíveis alterações em sua morfologia.

MATERIAIS E MÉTODOS

Primeiramente, foram preparadas, separadamente, soluções aquosas de ALG 3,0 % (m/v) (Sigma-Aldrich) e QUI 1,5 % (m/v) (Sigma-Aldrich) em ácido acético 2,0 % (v/v) (Vetec) durante 24 horas cada. As soluções foram misturadas, sem adição de

agente reticulante, em proporção volumétrica 1:1, pH 6 e temperatura de 50°C, durante 24 horas (COSTA *et al.*, 2022). O ajuste de pH foi realizado com solução de NaOH 1,0 mol L⁻¹ (Vetec). A proporção molar utilizada, nesta razão volumétrica, foi de 4,68 (ALG:QUI) (ROCHA; SILVA; FERREIRA, 2019). Terminada a mistura, o material foi lavado, acondicionado em béqueres de 10 mL e liofilizados durante 48 horas.

O solo utilizado foi coletado de uma propriedade privada no município de Campos dos Goytacazes, região norte fluminense do Estado do Rio de Janeiro (latitude 21°14'55" Sul e longitude 41°19'23" Oeste), durante o verão do ano de 2022. Após a coleta, o solo foi exposto ao ar para secagem e, posteriormente, peneirado com peneira granulométrica em aço inox de malha ASTM 10 – *Tyler 9 mesh* – 2 mm (ABNT/NBR 6502/95).

Os ensaios de biodegradação foram realizados pelo enterro direto das amostras de hidrogel em solo em sistemas separados, utilizando 800 g de solo e 5 cm de profundidade. Após duas semanas de ensaio, os hidrogéis foram retirados do solo, lavados e liofilizados novamente, caracterizando-os pelas técnicas de termogravimetria (TG) e microscopia confocal de varredura a laser (CLSM).

As análises de TG foram realizadas por um analisador termogravimétrico *TA Instruments*, modelo Q50 V6.7 Build 203, pelo método do ponto de intersecção entre a tangente na linha zero e a tangente traçada a partir da inflexão da curva no estágio subsequente à degradação (T_{onset}) e pelo ponto máximo da curva de DTG ($T_{máx}$) (NAKAMURA *et al.*, 1992). As amostras foram aquecidas de 50 a 800 °C, a 20 °C min⁻¹ em atmosfera de nitrogênio (fluxo de 100 mL min⁻¹).

As análises de CLSM foram feitas pelo equipamento LEICA modelo TCS-SPE, com laser de iodo. Para identificar os polissacarídeos, foram utilizadas as substâncias 4'-6-diamidinno-2-fenilindole (DAPI) (Sigma-Aldrich), para o alginato, e isotiocianato de rodamina B (RdB) (Sigma-Aldrich), para a quitosana (COSTA *et al.*, 2022).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 1 ilustra as curvas de TG e DTG para as amostras H0D (hidrogel antes do enterro) e H2S (hidrogel após duas semanas de enterro), enquanto a Tabela 1 mostra os valores de T_{onset} e $T_{máx}$ obtidos, também para as duas amostras.

Figura 1. Curvas de TG e DTG dos hidrogéis antes (H0D) e após duas semanas de biodegradação (H2S).

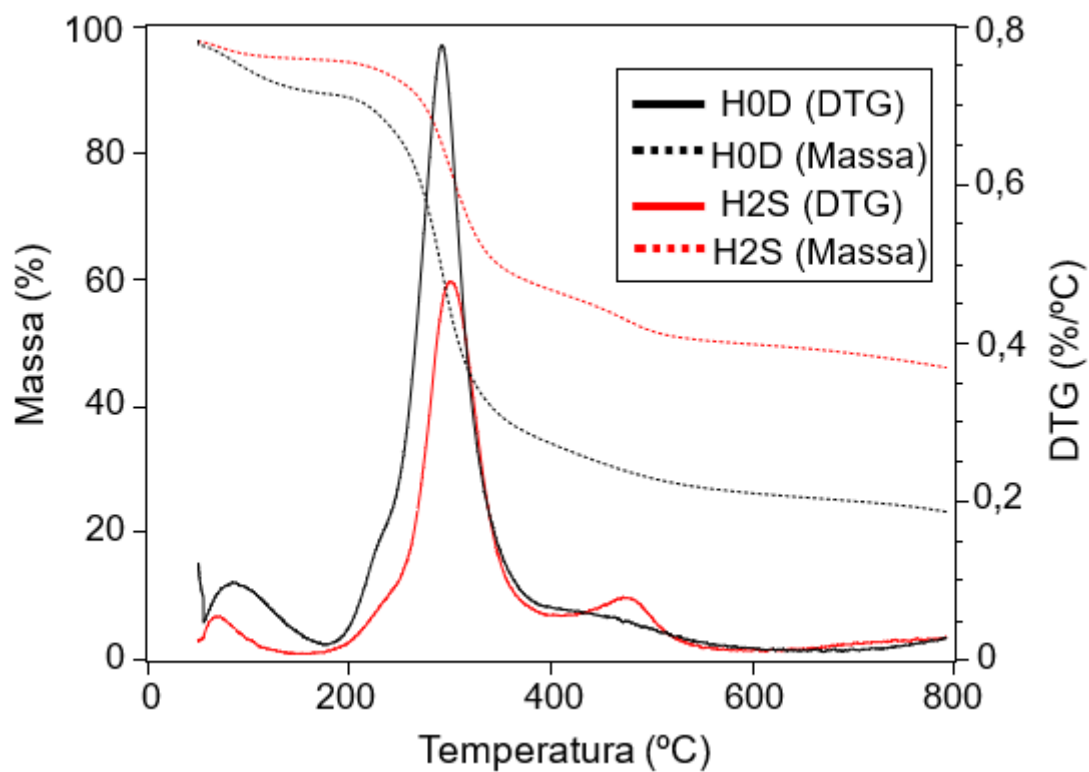


Tabela 1. Valores de T_{onset} e T_{max} dos hidrogéis antes e após duas semanas de enterro em solo.

Tempo de enterro	Amostras	T_{onset} (°C)		$T_{max.}$ (°C)	
		ED2*	ED3**	ED2	ED3
0 dias	H0D	258	-	292	-
2 semanas	H2S	277	459	300	477

* ED2 (segundo estágio de degradação térmica).

** ED3 (terceiro estágio de degradação térmica).

Foi possível observar, para a amostra H0D, o primeiro estágio de degradação térmica entre 50 e 150 °C, onde ocorre a perda de água pelo material. O segundo estágio de degradação térmica ocorreu entre 200 e 400 °C, sendo esta, a etapa de quebra das cadeias poliméricas do material, com consequente formação de H₂O, NH₃, CO, CO₂, CH₄ e CH₃COOH, para unidades acetiladas de quitosana (MOUSSOUT *et al.*, 2016).

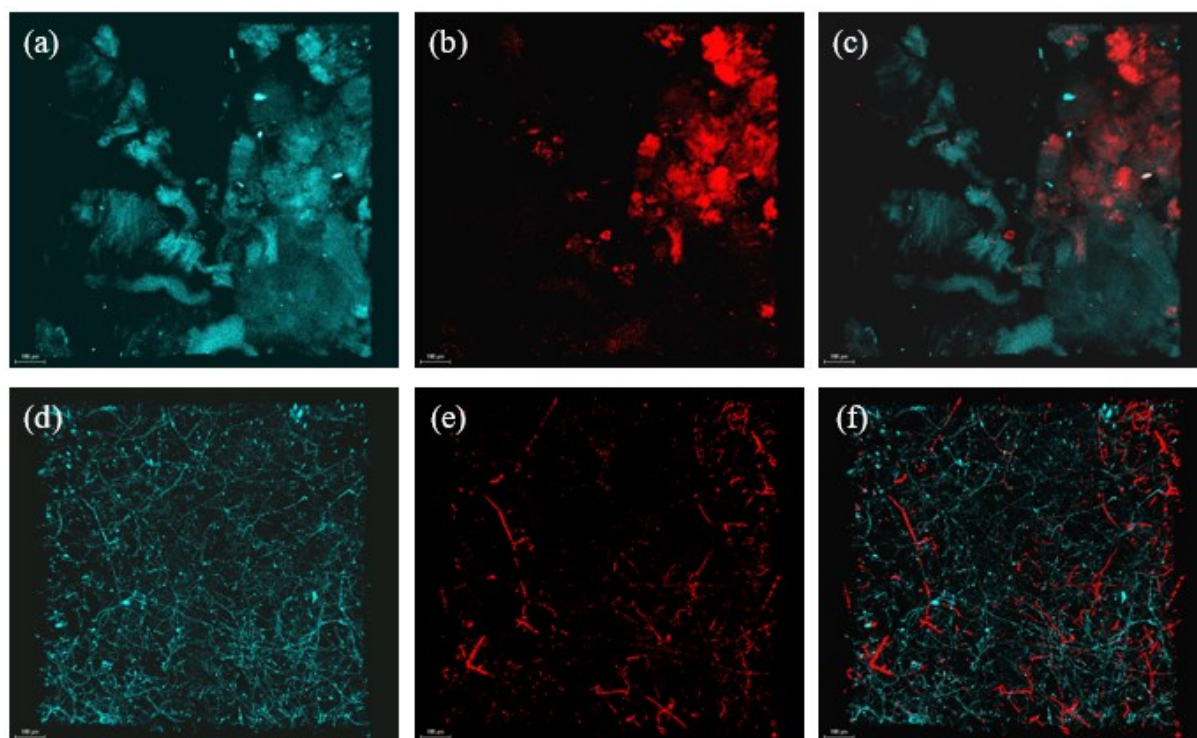
De acordo com a Tabela 1, houve aumento no valor de T_{onset} do material após duas semanas de biodegradação. Isto ocorreu, possivelmente, pela degradação mais rápida das cadeias de alginato ($T_{onset} = 215$ °C), que estão mais disponíveis e, portanto, mais suscetíveis ao ataque microbiano em relação às cadeias de quitosana ($T_{onset} = 252$ °C).

Nas curvas de TG e DTG da amostra H2S, foi possível evidenciar, com maior clareza, um terceiro estágio de degradação térmica. Este estágio pode ser justificado pela mudança do grau de desacetilação do material biodegradado, indicando maior ocorrência de unidades acetiladas da quitosana, mais resistentes termicamente que as unidades desacetiladas (GÁMIZ-GONZÁLEZ *et al.*, 2017). Outro fator que corrobora com este indicativo é o fato de que a massa final da amostra H2S é maior que a H0D, após o ensaio de análise térmica.

As análises de CLSM foram realizadas pela identificação das cadeias de alginato pelo DAPI e de quitosana pelo RdB. O DAPI emite comprimento de onda correspondente à coloração azul, enquanto o RdB corresponde à coloração avermelhada. Os resultados podem ser evidenciados na Figura 2.

Os hidrogéis foram analisados antes e após duas semanas de biodegradação (amostras H0D e H2S, respectivamente). Foi possível observar a desestruturação generalizada dos espaços vazios e a formação de fibrosidade após duas semanas de enterro do material.

Figura 2. Micrografias de CLSM, com magnificação de 10x: (a) à (c) antes do enterro e ((d) à (f)) após duas semanas de enterro em solo: (a) e (d) = DAPI marcando as cadeias de alginato; (b) e (e) = RdB marcando as cadeias de quitosana; (c) = sobreposição das imagens (a) e (b); (f) = sobreposição das imagens (d) e (e).



CONCLUSÃO

Neste trabalho, foi investigado o processo de biodegradação de hidrogéis à base de alginato de sódio e quitosana pelo método do enterro direto em solo argiloso durante duas semanas. Para isto, foi realizado o acompanhamento da resistência térmica do material, pela técnica de termogravimetria (TG), e da morfologia do material, pela técnica da microscopia confocal de varredura a laser (CLSM). As análises de TG evidenciaram que a biodegradação das cadeias de alginato ocorreu mais rapidamente que das cadeias de quitosana, aumentando a quantidade relativa de unidades acetiladas de quitosana no material após duas semanas de enterro em solo. Enquanto as análises de CLSM mostraram a desestruturação generalizada dos espaços vazios e a formação de fibrosidade do material, consequências diretas do processo de biodegradação.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à Fundação Carlos Chagas Filho de Amparo à Pesquisa do Estado do Rio de Janeiro (FAPERJ) e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), pelo apoio financeiro e ao Laboratório de Ultraestrutura e Biologia Tecidual (IBRAG/UERJ) pelas análises de CLSM. Este estudo foi financiado em parte da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior–Brasil (CAPES)–Código de Finanças 001.

REFERÊNCIAS

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 6502: rochas e solos. Rio de Janeiro, 1995.

AZEEM, M. K.; ISLAM, A.; KHAN, R. U.; RASOOL, A.; QURESHI, M. A. R.; RIZWAN, M.; SHER, F.; RASHEED, T. Eco-friendly three-dimensional hydrogels for sustainable agricultural applications: Current and future scenarios. *POLYMERS ADVANCED TECHNOLOGIES*, v. 34, p. 3046-3062, 2023. doi.org/10.1002/pat.6122.

COSTA, M. P. M.; RABELO, K.; FERREIRA, I. L. M.; CRUZ, M. T. M. Sodium alginate/chitosan/glyphosate superabsorbent bio-foam as a release system for herbicide. *JOURNAL OF APPLIED POLYMER SCIENCE*, v. 139 (11), p. e51776, 2022. doi.org/10.1002/app.51776.

GÁMIZ-GONZÁLEZ, M. A.; CORREIA, D. M.; LANCEROS-MENDEZ, S.; SENCADAS, V.; GÓMEZ RIBELLES, J. L.; VIDAURRE, A. Kinetic study of thermal degradation of chitosan as a function of deacetylation degree. *CARBOHYDRATE POLYMERS*, v. 167, p. 52-58, 2017. doi.org/10.1016/j.carbpol.2017.03.020.

KAÇOĞLU, H. S.; CEYLAN, Ö; ÇELEBI, M. Comparative study of the effect of cross-linking degree on chitosan hydrogels synthesized with low and medium molecular weight chitosan. POLYMER ENGINEERING AND SCIENCE, 2024. doi.org/10.1002/pen.26619.

MOUSSOUT, H.; AHLAFI, H.; AAZZA, M.; BOURAKHOUADAR, M. Kinetics and mechanism of the thermal degradation of biopolymers chitin and chitosan using thermogravimetric analysis. POLYMER DEGRADATION AND STABILITY, v. 130, p. 1-9, 2016. doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2016.05.016.

NAKAMURA, K.; HATAKEYAMA, T.; HATAKEYAMA, H. Thermal properties of solvolysis lignin-derived polyurethanes. POLYMERS FOR ADVANCED TECHNOLOGY, v. 3, p. 151-155, 1992. doi.org/10.1002/pat.1992.220030402.

ROCHA, R. F. P.; COSTA, M. P. M.; COSTA, A. C. A.; FERREIRA, I. L. M. Study of the degradation in an ultisol of alginate-chitosan complex and its stability and applicability as a soil conditioner. INTERNATIONAL JOURNAL OF BIOLOGICAL MACROMOLECULES, v. 264, p. 130384, 2024. doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2024.130384.

ROCHA, R. F. P.; SILVA, G. M.; FERREIRA, I. L. M. Avaliação da razão volumétrica na formação de complexo polieletrólítico hidroretentor à base de carboximetilcelulose e quitosana. 15º Congresso Brasileiro de Polímeros, Bento Gonçalves, RS, Brasil, 2019.

SINGH, N.; AGARWAL, S.; JAIN, A.; KHAN, S. 3-Dimensional cross linked hydrophilic polymeric network “hydrogels”: An agriculture boom. AGRICULTURAL WATER MANAGEMENT, v. 253, p. 106939, 2021. doi.org/10.1016/j.agwat.2021.106939.

TARIQ, Z.; IQBAL, D. N.; RIZWAN, M.; AHMAD, M.; FAHEEM, N.; AHMED, M. Significance of biopolymer-based hydrogels and their applications in agriculture: a review in perspective of synthesis and their degree of swelling for water holding. RSC ADVANCES, v. 13, p. 24731, 2023. doi.org/10.1039/D3RA03472K.

ZHANG, Q.; YAN, Y.; DU, J.; ZHANG, K.; ZHANG, L.; WANG, T.; BIANCO, A.; GE, S.; MA, B. A uniform-unsaturated crosslinking strategy to construct injectable alginate hydrogel. INTERNATIONAL JOURNAL OF BIOLOGICAL MACROMOLECULES, v. 254, p. 127726, 2024. doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2023.127726.

BIODEGRADATION OF HYDROGELS BASED ON SODIUM ALGINATE AND CHITOSAN IN ULTISOL: THERMAL RESISTANCE AND MORPHOLOGY MONITORING

ABSTRACT

Widely studied for use in the agricultural sector, hydrogels are three-dimensional polymeric networks linked together, capable of retaining considerable amounts of water or aqueous solutions, gradually releasing them. Since the biodegradation of these materials can influence their retention efficiency, it is necessary to study this process. The main objective of this work was to monitor the biodegradation of hydrogels based on sodium alginate (ALG) and chitosan (QUI), prepared without the use of crosslinking agents. Soil collection was carried out in the northern region of the State of Rio de Janeiro, promising for agricultural expansion of soybeans and corn. Biodegradation tests were carried out using the soil burial method. After two weeks of testing, thermogravimetry (TG) results showed that the biodegraded material increased its thermal resistance, while confocal laser scanning microscopy (CLSM) analyzes revealed that there was widespread destructuring of the hydrogel's empty spaces.

Keywords: Hydrogel, Alginate, Chitosan, Biodegradation.