

Modelagem e otimização experimental na avaliação das interações químicas de misturas quitosana/polivinilpirrolidona

Modeling and experimental optimization in the evaluation of chemical interactions of chitosan/polyvinylpyrrolidone mixtures

Modelado y optimización experimental en la evaluación de interacciones químicas de mezclas de quitosano/polivinilpirrolidona

Recebido: 14/03/2022 | Revisado: 24/03/2022 | Aceito: 29/03/2022 | Publicado: 05/04/2022

Keilly Grangeiro Wanderley

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-8795-8486>
Universidade Federal de Campina Grande, Brasil
E-mail: keillywanderley@gmail.com

Bruna Giovanna Barbosa dos Santos

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-8544-4652>
Universidade Federal da Paraíba, Brasil
E-mail: bruna.giovanna@estudantes.ufpb.br

Kleilton Oliveira Santos

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-7104-7701>
Universidade Federal de Campina Grande, Brasil
E-mail: kleiltonquimica@gmail.com

Wladymyr Jefferson Bacalhau de Sousa

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-3931-8265>
Universidade Federal de Campina Grande, Brasil
E-mail: wladymyrjb@hotmail.com

Pedro Carlos de Assis Júnior

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6160-3820>
Universidade Estadual da Paraíba, Brasil
E-mail: pedro_fisica2005@yahoo.com.br

Márcio José Batista Cardoso

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-8756-1377>
Universidade Federal da Paraíba, Brasil
E-mail: márcio.cardoso@academico.ufpb.br

Marcus Vinicius Lia Fook

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-8566-920X>
Universidade Federal da Paraíba, Brasil
E-mail: marcusvinicius@dema.ufcg.edu.br

Resumo

Os biomateriais poliméricos destacam-se devido à grande flexibilidade em adequar suas propriedades físicas, químicas, mecânicas, biológicas, processabilidade e possibilidade de utilização em situação variadas. Dentre os vários polímeros, a quitosana e o polivinilpirrolidona são promissores para o desenvolvimento de curativos, no entanto, possuem limitações das propriedades individualmente que podem ser otimizadas quando combinados. Diante disso, esta pesquisa busca avaliar as interações químicas de misturas PVP/Quitosana em diferentes concentrações e proporção de massa, por meio da modelagem e otimização experimental aplicando a metodologia de superfície de resposta (MSR) a partir da espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) dos polímeros puros. A partir dos espectros de FTIR dos polímeros puros foi observado os grupos funcionais característicos de ambos os polímeros que condizem com a literatura. Por meio do modelo linear aplicado foi determinado as interações químicas entre a quitosana e PVP K — 90 nas diferentes proporções e concentrações dos polímeros, e empregando a MSR com modelo composto central, foi verificado o comportamento da interação na mistura para as diferentes condições e como a proporção de massa na mistura e a concentração influencia. Diante do estudo observa-se que a simulação de interação química da mistura polimérica considerando o modelo linear e utilizando o modelo composto central de metodologia de superfície resposta foi satisfatório. A otimização experimental a partir da modelagem é promissora para o entendimento do comportamento da mistura, auxiliando no desenvolvimento de combinações e previsões das interações assim como possibilitando um aprimoramento de experimentos práticos.

Palavras-chave: Quitosana; Polivinilpirrolidona; Interações químicas; Otimização; Misturas.

Abstract

Polymeric biomaterials stand out due to their great flexibility in adapting their physical, chemical, mechanical, biological properties, processability and the possibility of using them in different situations. Among the various polymers, chitosan and polyvinylpyrrolidone are promising for the development of dressings, however, they have limitations of properties individually that can be optimized when combined. Therefore, this research seeks to evaluate the chemical interactions of PVP/Chitosan mixtures at different concentrations and mass proportions, through modeling and experimental optimization applying the response surface methodology (MSR) from spectroscopy in the Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) of pure polymers. From the FTIR spectra of the pure polymers, the characteristic functional groups of both polymers were observed, which are consistent with the literature. Through the applied linear model, the chemical interactions between chitosan and PVP K — 90 in the different proportions and concentrations of the polymers were determined, and using the MSR with a central composite model, the behavior of the interaction in the mixture was verified for the different conditions and how the proportion of mass in the mixture and the concentration influences. In view of the study, it is observed that the simulation of chemical interaction of the polymeric mixture considering the linear model and using the central composite model of response surface methodology was satisfactory. Experimental optimization from modeling is promising for understanding the behavior of the mixture, helping to develop combinations and predictions of interactions, as well as enabling an improvement in practical experiments.

Keywords: Chitosan; Polyvinylpyrrolidone; Chemical interactions; Optimization; Mixtures.

Resumen

Los biomateriales poliméricos destacan por su gran flexibilidad para adaptar sus propiedades físicas, químicas, mecánicas, biológicas, su procesabilidad y la posibilidad de utilizarlos en diferentes situaciones. Entre los diversos polímeros, el quitosano y la polivinilpirrolidona son prometedores para el desarrollo de apósitos, sin embargo, tienen limitaciones de propiedades individualmente que pueden optimizarse cuando se combinan. Por lo tanto, esta investigación busca evaluar las interacciones químicas de mezclas de PVP/quitosano a diferentes concentraciones y proporciones másicas, mediante el modelado y optimización experimental aplicando la metodología de superficie de respuesta (MSR) de la espectroscopia en la Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR) de polímeros puros. A partir de los espectros FTIR de los polímeros puros se observaron los grupos funcionales característicos de ambos polímeros, los cuales son consistentes con la literatura. Mediante el modelo lineal aplicado se determinaron las interacciones químicas entre el quitosano y la PVP K—90 en las diferentes proporciones y concentraciones de los polímeros, y utilizando el MSR con un modelo compuesto central se verificó el comportamiento de la interacción en la mezcla para las diferentes condiciones y cómo influye la proporción de masa en la mezcla y la concentración. A la vista del estudio, se observa que la simulación de la interacción química de la mezcla polimérica considerando el modelo lineal y usando la metodología del modelo compuesto central de superficie de respuesta fue satisfactoria. La optimización experimental a partir del modelado es prometedora para comprender el comportamiento de la mezcla, ayudando a desarrollar combinaciones y predicciones de interacciones, además de permitir una mejora en los experimentos prácticos.

Palabras clave: Quitosano; Polivinilpirrolidona; Interacciones químicas; Mejoramiento; Mezclas.

1. Introdução

Os polímeros são de profundo interesse para a sociedade, sendo mais desejáveis do que os materiais tradicionais em diferentes setores tais como embalagens, construção e aplicações médicas, em virtude da ampla variação de suas propriedades e biocompatibilidade com os sistemas biológicos. Entretanto, na busca constante de materiais com melhores propriedades que respondam de forma aprimorada às aplicações impostas, surgiram as blendas, muito utilizada na indústria para obter propriedades diferentes dos polímeros puros.

O termo blenda é uma terminologia adotada na literatura técnica sobre polímeros, para representar as misturas de dois ou mais polímeros, de forma que entre as cadeias moleculares dos polímeros diferentes só exista interação intermolecular secundária ou que não haja um elevado grau de reação química entre as cadeias moleculares (Santos et al., 2020)

Existe uma ampla variedade de tecnologias combinantes de polímeros empregadas para melhorar as propriedades em relação aos polímeros individuais. As misturas poliméricas para os biomateriais devem experimentar a compatibilização em relação aos usos biomédicos direcionados, que aprimoram não só as propriedades mecânicas, mas também as respostas celulares, como a biocompatibilidade (Spiegel, 2018; Zarrintaj et al., 2019)

A biocompatibilidade é definida como a capacidade de um material desempenhar uma função desejada, para

apresentar resposta celular ou tecidual apropriada, quando há interação entre o biomaterial e o tecido biológico, não causando reação inflamatória crônica, reação de corpo estranho ou mesmo toxicidade, sendo uma tarefa complexa dependente de diversos fatores que incluem principalmente a natureza química e as propriedades físicas do biomaterial, o tecido de contato e a duração do contato (Raut et al., 2020; Williams, 2008).

Dentre os diferentes biomateriais poliméricos, estão entre os mais empregados: o polivinilpirrolidona e a quitosana, devido à faixa de variação de suas propriedades que se assemelha a de diferentes tecidos do corpo humano, além da possibilidade de fabricação nas mais variadas formas como: partículas, membranas, fios, tubos, dentre outros, com custo razoável, boas propriedades reológicas e mecânicas e, sobretudo, biointeração (Pires et al., 2015).

A quitosana e o polivinilpirrolidona são dois polímeros com propriedades promissoras para o desenvolvimento de curativos e já muito estudado e utilizado para diversas aplicações como biomateriais. O polivinilpirrolidona (PVP), também chamada povidona, é um polímero sintético, linear não iônico, amorfo, do monômero N-vinil-2-pirrolidona, pertencente ao grupo de polímeros vinílicos, obtido por polimerização via radicalar em água ou em álcool isopropílico. De natureza higroscópica, ou seja, possui a capacidade de absorver água do ambiente e compatível com uma ampla faixa de resinas hidrofílicas e hidrofóbicas (Bianco et al., 2003; Elsabee & Abdou, 2013; Kurakula & Rao, 2020).

O PVP apresenta propriedades intrínsecas tais como biocompatibilidade e atoxicidade, além de sua alta solubilidade em água e inércia. Essas características despertam interesse de inúmeros pesquisadores que visam o desenvolvimento de novos produtos, baseados em suas aplicações tecnológicas e biomédicas (Bianco et al., 2003; Elsabee & Abdou, 2013; P. Franco & De Marco, 2020).

A quitosana é um biopolímero linear obtido geralmente pela desacetilação alcalina da quitina, sendo um polissacarídeo constituído de unidades 2-acetamido-2-desoxi-D-glicopirranose, ligadas por ligações β (1 \rightarrow 4). Tem grande importância econômica e ambiental por ser obtida a partir da quitina (Chen et al., 2012; Elsabee & Abdou, 2013; Kou et al., 2021; Rinaudo & Ñ, 2006).

Além disso, a quitosana em combinação com polímeros naturais ou sintéticos, como importante constituinte de biomateriais úteis para o tratamento de feridas, de modo a acelerar a cicatrização. Assim, o material à base de quitosana pode ser considerado como uma possibilidade viável para o tratamento da ferida devido à sua natureza antimicrobiana, capacidade de acelerar a cicatrização da ferida, hemostática e analgésica (Muxika et al., 2017).

A elevada presença de grupos amino reativos distribuídos na matriz polimérica permite inúmeras modificações químicas, tais como imobilização de agentes quelantes, quaternização, carboxilação, acilação, sulfonação, amidação, formação de complexo polieletrólítico, etc (Prashanth & Tharanathan, 2007).

Dessa forma, esta pesquisa busca avaliar as interações químicas de misturas PVP/Quitosana em diferentes concentrações e proporção de massa, por meio da modelagem empregando um modelo linear e otimização experimental aplicando a metodologia de superfície de resposta utilizando o modelo composto central a partir da espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) dos polímeros puros.

2. Metodologia

Foi construído um modelo linear correlacionando a área de absorvância dos espectros na região do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), onde é provável a formação de ligação química (comprimento de onda entre 1500 e 1700 cm^{-1}) e a proporção de massa entre os polímeros quitosana e polivinilpirrolidona, expressa pela Equação (1).

$$[I] = X_{PVP}[i]_{PVP} - X_{quit}[i]_{quit} \quad (1)$$

Onde X representa a proporção em massa do polímero, definido de forma que $X_{PVP} + X_{quit} = 1$, [I] área do pico referente ao grupo funcional de interação da mistura polimérica obtidas no espectro do FTIR e [i] área do pico referente ao

grupo funcional do polímero individual bruto obtida no espectro do FTIR da matéria-prima bruta da quitosana de médio peso molar (CERTBIO) e do polivinilpirrolidona PVP K — 90.

A equação (1) proposta baseia-se em diversos estudos, tais como Morariu et. al., 2019 e Teodorescu et al., 2019, em que se observa as alterações das bandas características de polímeros quando estes são misturados e sofrem interações químicas.

Os resultados de FTIR foram aplicados na Equação (1), e posteriormente a metodologia de superfície resposta (MSR) utilizando o modelo composto central, conforme Tabela 1, para avaliação das interações químicas das misturas poliméricas, denominada mistura: A (90%Q + 10%P), B (50%Q + 50%P) e C (10%Q + 90%P), onde (Q) é a quitosana e (P) é o polivinilpirrolidona.

A Tabela 1 indica as relações entre os fatores CP e CQ utilizados na pesquisa e suas respectivas concentrações associando aos níveis para o modelo composto central para a MSR.

Tabela 1 - Modelo composto Central para a MSR.

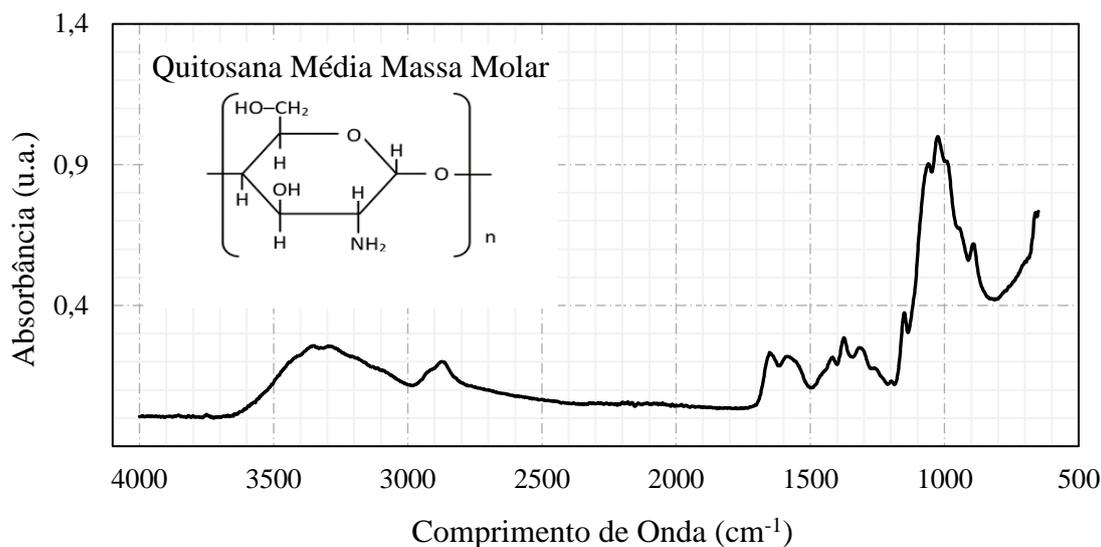
Fatores	Concentração	Nível
Polivinilpirrolidona: CP	5,00	-1 (baixo)
	10,00	0 (médio)
	15,00	+1 (alto)
Quitosana: CQ	0,5	-1 (baixo)
	1,0	0 (médio)
	1,5	+1 (alto)

Fonte: Autores.

3. Resultados e Discussão

A Figura 1 ilustra o espectro de FTIR obtido por absorvância da quitosana bruta de média massa molar (CERTBIO) no intervalo de 650 a 4000 cm^{-1} , onde foram visualizadas as bandas de vibrações dos grupos funcionais entre: 3650 e 3450 cm^{-1} característico do estiramento axial do grupo hidroxila (OH) e do estiramento axial simétrico do grupo I e II da amina (NH), 2950 e 2800 cm^{-1} do estiramento axial assimétrico e simétrico do grupo (-CH), 1700 e 1600 cm^{-1} da deformação axial do grupo (C=O) da amida, 1600 e 1500 cm^{-1} da deformação angular do grupo amina (NH) e do grupo amino (NH₂), 1500 e 1400 cm^{-1} da deformação angular dos (NH) do grupo (NH₂) da amino, 1400 e 1350 cm^{-1} das vibrações e da deformação angular do grupo (CH) dos grupos (CH₃) da amina III, 1350 e 1280 cm^{-1} referente ao grupo (CO), da ligação (CN) e da deformação angular de (NH) de amida I, 1180 e 800 cm^{-1} do estiramento axial do grupo (COC) da ligação éter, estiramento axial do grupo (CO) do amino estiramento axial do grupo (CN) correspondente as aminas. Todas as bandas de vibrações observadas no espectro de FTIR da Figura 1 foram constatadas em estudos sobre quitosana apresentados na literatura tais como Sobreira et al. (2020), Oliveira et al. (2021), Mansur et al. (2009), Silva et al. (2016) e Sousa et al. (2013) que corrobora o polímero utilizado na pesquisa. (Bispo et al., 2009; Oliveira et al., 2021; Silva et al., 2016; Sobreira et al., 2020; Wladymyr et al., 2013).

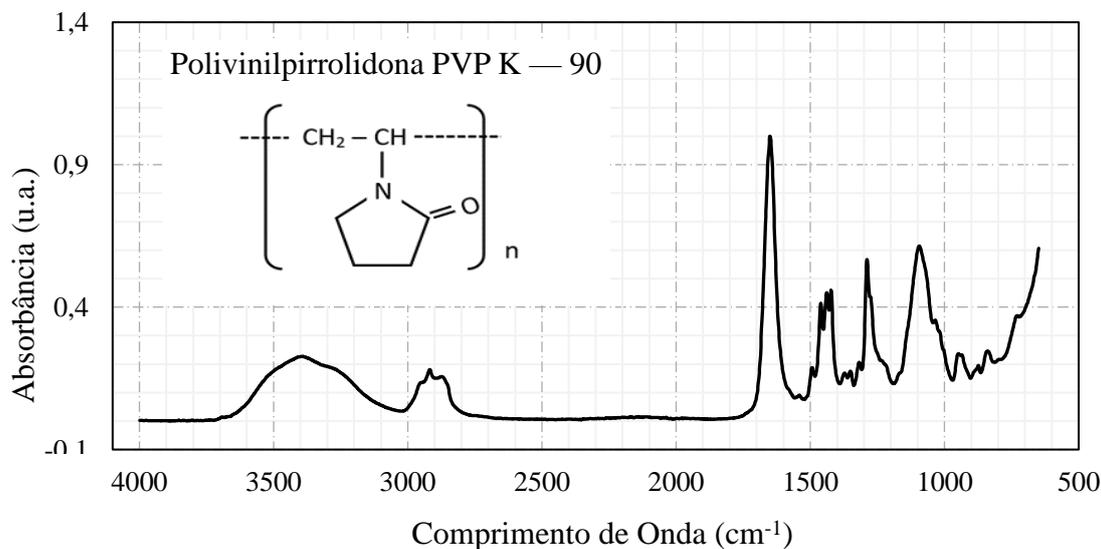
Figura 1 – Espectro de FTIR da quitosana média massa molar bruto em pó (CERTBIO).



Fonte: Autores.

Na Figura 2 ilustra o espectro de FTIR obtido por absorvância do PVP K – 90 bruto no intervalo de 650 a 4000 cm⁻¹, onde foram observadas as bandas de vibrações dos grupos funcionais entre: 3700 e 3050 cm⁻¹ estiramento do grupo hidroxila (OH) da presença de água no polímero, 3000 e 2780 cm⁻¹ do estiramento assimétrico do grupo (CH₂) do anel pirrol e simétrico do grupo (CH₂) da cadeia, 1750 e 1550 cm⁻¹ atribuído a ligação do grupo (C=O) da amida, 1500 e 1400 cm⁻¹ da deformação do (CH) dos grupos cíclicos (CH₂), 1340 e 1200 cm⁻¹ (1290) do estiramento do (CN) no plano, 1190 e 980 cm⁻¹ da deformação angular assimétrica do plano (CC), e 970 e 900 cm⁻¹ da ligação do grupo (CC). Todas as bandas de vibrações observadas no espectro de FTIR da Figura 2 foram constatadas em diversos estudos sobre polivinilpirrolidona apresentados na literatura tais como Swathi et al. (2020), Regu et al. (2019), Franco et. al. (2010), Rahma et al. (2016) e Zidan et al. (2019). (P. Q. Franco et al., 2010; Rahma et al., 2016; Regu et al., 2019; Swathi et al., 2020; Zidan et al., 2019).

Figura 2 – Espectro de FTIR do PVP K – 90 brutos em pó.



Fonte: Autores.

Nas misturas poliméricas quitosana e PVP K – 90 os grupos carbonilas da amida (RC=ONR'R'') presentes no PVP em 1650 cm⁻¹ são capazes de interagir com os grupos hidroxilas (OH) e amida (RHNC=O) da quitosana em 3500 e 1652 cm⁻¹ respectivamente, induzindo a interações moleculares para formação de ligações de hidrogênio, esse efeito foi observado nos estudos de Brant (2008), Fang (2000) e Grant et al. (2021). Constatou-se que, quanto maior a fração de massa do PVP, a banda de absorvância de vibração referente ao estiramento carbonila do PVP tende a interagir com o grupo amida da quitosana se sobrepondo, promovendo uma redução dessa banda de absorção, sugerindo que a carbonila do PVP participa da ligação de hidrogênio com a hidroxila ou amina da quitosana. (Brant, 2008; Fang & Goh, 2000; Grant et al., 2021). Vários pesquisadores têm constatado esse tipo de interação química em blends poliméricas de PVP com polímeros contendo grupos hidroxila na cadeia (Consendey et al., 2021; Morariu et al., 2016; Teodorescu et al., 2019).

Diante dessas observações, a partir dos espectros de FTIR da quitosana e do PVP K-90 brutos, determinaram-se as áreas dos picos dos grupos funcionais que favorecem a formação de ligações de hidrogênio sendo aplicado a Equação (1), calculando as áreas para as misturas poliméricas, apresentadas na Tabela 3, com variação de ± 5%. Esses resultados foram tratados empregando a metodologia de superfície resposta pelo modelo de composto central, nas diferentes proporções de massa do polímero na mistura, para os fatores (quitosana e PVP K – 90) em níveis (baixo, médio e alto de concentrações).

Tabela 2 – Modelo composto central para as diferentes misturas poliméricas A, B e C.

Fatores e Níveis		Área dos picos (II)								
CQ	CP	Mistura A (Q90 + P10)			Mistura B (Q50 + P50)			Mistura C (Q10 + P90)		
0	0	28,3	28,2	28,4	11,7	11,7	11,7	51,6	51,8	51,8
-1	-1	25,2	25,1	25,2	10,7	10,7	10,7	46,5	46,7	46,7
0	0	27,2	27,1	27,2	12,8	12,9	12,9	52,8	53	53
1	1	29,9	30,4	29,4	10,5	10,9	10,9	50,9	51,1	51,1
0	-1	24,5	24,4	24,6	12,5	12,5	12,2	49,5	48,9	49,7
1	0	29	28,9	29,1	11,3	11,3	11,4	51,6	51,7	51,7
-1	1	30,3	30,2	30,4	8,1	8,1	8,1	46,4	46,6	46,6
1	-1	24,4	24,3	24,4	14,7	14,7	14,8	53,7	53,9	53,9
0	1	27,8	27,7	27,9	12,5	12,5	12,5	52,8	52,9	52,9
0	0	28,8	28,7	28,9	10,6	10,6	10,6	49,9	50,1	50,1
0	0	26,7	26,6	26,7	12,3	12,3	12,4	51,3	51,4	51,4
0	0	29,2	29,1	29,3	11,7	11,7	11,8	52,6	52,8	52,8
-1	0	27,4	27,3	27,5	10,2	10,2	10,2	47,7	47,9	47,9

Fonte: Autores.

As Equações de regressão (2, 3 e 4) foram obtidas pela MSR aplicando o método de composto central para as misturas poliméricas A, B e C respectivamente.

$$[I]_A = 27,88 + 0,07CQ + 2,32CP + 0,67CQ^2 - 1,33CP^2 + 0,10CQCP \quad (2)$$

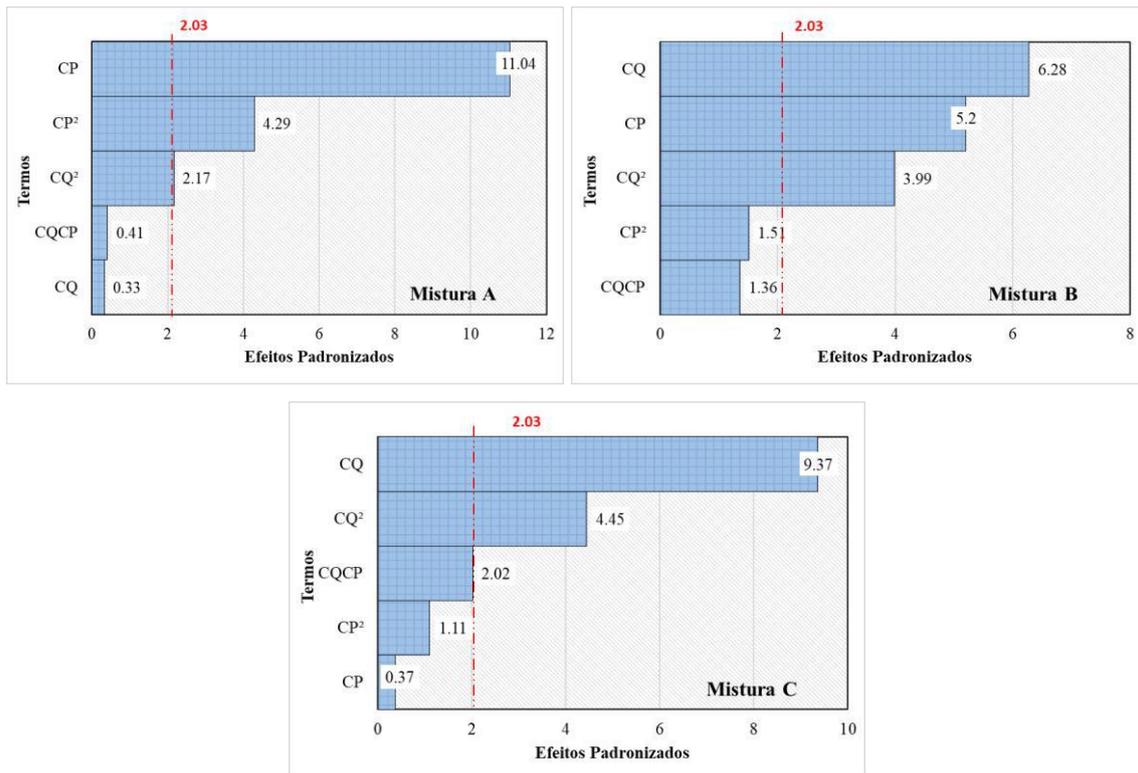
$$[I]_B = 11,87 + 1,30CQ - 1,08CP - 1,22CQ^2 + 0,46CP^2 - 0,34CQCP \quad (3)$$

$$[I]_C = 51,71 + 2,59CQ + 0,10CP - 1,82CQ^2 - 0,45CP^2 - 0,68CQCP \quad (4)$$

Os coeficientes de determinação (R²) para as misturas poliméricas A, B e C foram 0,81, 0,71 e 0,79 respectivamente, esses resultados indicam que o modelo linear proposto na Equação 1 para interação química dos polímeros possui uma correlação moderada e que nas misturas com maior variação das proporções dos polímeros o R² tende a aumentar.

Na Figura 3, é ilustrado os gráficos de Pareto para as misturas poliméricas A, B e C, onde se verifica que os fatores CP, CQ e CQ² são significativos na mistura B, enquanto na A CP e CP² e na C os fatores CQ e CQ² para um nível de confiança de 95%, pois os valores de efeitos são superiores ao limite de 2,03 com erro α igual a 5%. Estes resultados indicam que nas misturas com maiores proporções de quitosana (mistura A) a concentração de PVP K – 90 afeta mais fortemente nas interações e quando há maiores proporções de PVP K – 90 (mistura C) a concentração de quitosana tem maior influência, e quando a mistura tem proporções semelhantes (mistura B) esse efeito é controlado tanto pela quitosana quanto o PVP K – 90.

Figura 2 - Gráficos de Pareto para as misturas poliméricas A, B e C respectivamente,



Fonte: Autores.

Os resultados da análise de variância (ANOVA) para as simulações das misturas poliméricas A, B e C são apresentados na Tabela 3. Nota-se que, para o grau de liberdade 1 do fator e 33 do erro, com 95% de confiança, o valor da distribuição estatística tabelado é de 4,12. Os resultados da ANOVA indicam que os fatores CP, CP² e CQ² da mistura A, CQ, CP e CQ² de B e CQ e CQ² de C possuem valor F estatísticos superiores ao valor estatístico tabelado e valor estatístico p inferiores ao erro α , confirmando que estes fatores são significativos e corroborando com os resultados apresentados nos gráficos de Pareto (Figura 3).

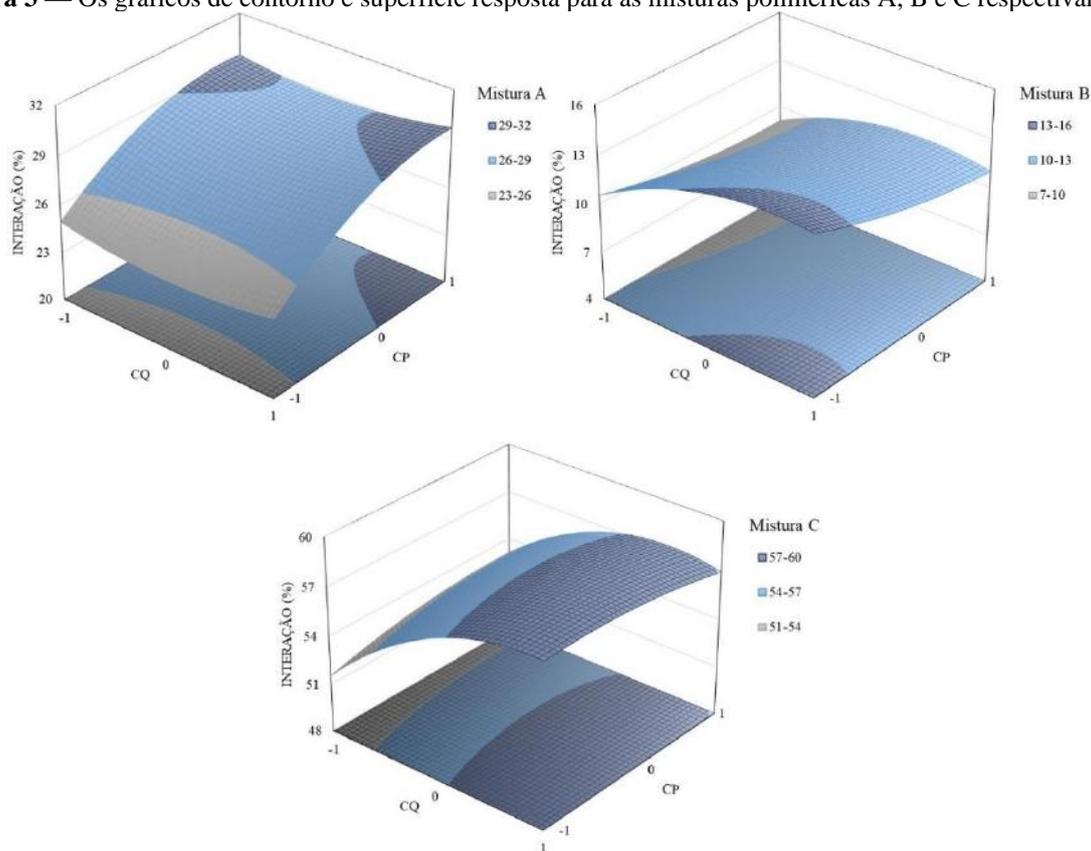
Tabela 3 – Análise de variância (ANOVA) para modelagem da mistura polimérica A, B e C.

Fatores	Grau de Liberdade	A		B		C	
		Valor F	Valor P	Valor F	Valor P	Valor F	Valor P
CQ	1	0,11	0,74	39,38	0,00	87,80	0,00
CP	1	121,90	0,00	27,08	0,00	0,14	0,71
CQ ²	1	4,73	0,04	15,96	0,00	19,48	0,00
CP ²	1	18,41	0,00	2,29	0,14	1,23	0,27
CQCP	1	0,17	0,68	1,84	0,18	4,07	0,052
Erro	33	-	-	-	-	-	-
Total	38	-	-	-	-	-	-

Fonte: Autores.

Na Figura 4, são ilustrados os gráficos de contorno e de superfície resposta, obtidos na MSR pelo modelo composto central para as misturas poliméricas A, B e C, onde é possível verificar o comportamento das interações químicas das misturas determinada segundo o modelo linear proposto (Equação 1).

Figura 3 — Os gráficos de contorno e superfície resposta para as misturas poliméricas A, B e C respectivamente.



Fonte: Autores.

A interação dos grupos químicos da quitosana de média massa molar com os dos grupos do PVP K – 90 para formarem as ligações de hidrogênio, tendem a reduzir a área característica das bandas do espectro observada no FTIR,

comprovando a formação das ligações. Grant et al. (2021) observou a formação das ligações de hidrogênio entre os polímeros PVP e quitosana na síntese de fibras eletrofiadas (Grant et al., 2021).

Observando os gráficos de MSR para todas as misturas poliméricas quitosana/PVP K – 90, verifica-se que na mistura A essa área apresentou um valor no intervalo de 23 a 32, a mistura B de 7 a 16 e a mistura C de 51 a 60, indicando que na mistura com proporções de polímeros iguais (mistura B) as interações dos grupos funcionais ocorreram expressivamente, visto pela redução da área da banda do espectro de FTIR, ou seja, ocorre consumindo a maioria dos grupos funcionais que propiciam a formação das ligações de hidrogênio. Ferreira et al. (2020) e Rigoli et al. (2019) realizou um estudo com misturas poliméricas em diferentes proporções, onde observou mudanças das bandas de espectro de FTIR (Ferreira et al., 2020; Rigoli et al., 2019).

Quanto se tem uma grande variação da proporção dos polímeros (misturas A e C) as interações dos grupos funcionais analisadas não tem uma redução expressiva pelo espectro de FTIR, mantendo valores de área da banda do espectro de FTIR semelhante ao do polímero em maior proporção da mistura, ou seja, há formação de ligações de hidrogênio, no entanto, permanece a presença de grupos funcionais dos polímeros em maior proporção que não reagiram formando as ligações de hidrogênio.

Na mistura A em que se tem 90% de quitosana e 10% de PVP K – 90, observa-se que quando o fator – CQ varia de 0,5 a 1,5 m/V, ou seja, do nível baixo ao alto, esta provoca uma pequena alteração das áreas das bandas de interação em qualquer concentração fixada do fator – CP no intervalo entre 5 e 15 m/V. No entanto, quando se observa o fator – CP, que varia de 5 e 15 m/V, ou seja, do nível baixo ao alto, a alteração das áreas das bandas de interação da mistura é maior, em qualquer intervalo do fator CQ no intervalo entre 0,5 e 1,5 m/V, demonstrando que as variações das áreas de interação são mais dependentes da concentração do PVP K – 90, conforme mostrado nos resultados da ANOVA os fatores que possui maiores efeitos em ordem $CP > CP^2 > CQ^2$.

Para a mistura C em que se tem 10 % de quitosana e 90% de PVP K – 90, o efeito o comportamento da variação das áreas de interação é inverso ao da mistura A, ou seja, o para fator CP a alteração é menor quando fixado o fator CQ em qualquer intervalo entre 0,5 e 1,5 m/V, e maior para o fator CQ quando o fator CP é fixado em qualquer intervalo entre 5 e 15 m/V, demonstrando que as variações das áreas de interação são mais dependentes da concentração da quitosana, conforme mostrado nos resultados da ANOVA os fatores que possui maiores efeitos em ordem $CQ > CQ^2$.

No caso da mistura B em que se tem 50% de quitosana e 50% de PVP K – 90, observa-se que as variações das áreas de interações são mais suaves tanto para o fator CQ fixando o CP em qualquer intervalo entre 5 e 15 m/V, quanto para o fator CP fixando o CQ em qualquer intervalo entre 0,5 e 1,5 m/V, em comparação as misturas A e C. Indicando que as variações das áreas de interação são dependentes da concentração de quitosana e PVP K – 90, conforme mostrado nos resultados da ANOVA os fatores que possui maiores efeitos em ordem $CQ > CP > CQ^2$.

O estudo de Morariu et al. (2019) observou as mudanças das bandas de interação do espectro com a concentração em blendas de PVP e PVA, o que corrobora com os resultados indicado, que mostra a mudanças em função da concentração do polímero e da proporção. (Teodorescu et al., 2019)

4. Conclusão

A FTIR indicou os grupos funcionais característicos de ambos os polímeros que condizem e foi possível observar as bandas de interação entre esses polímeros segundo informações de resultados da literatura. Na metodologia de superfície resposta utilizando o modelo composto central, mostrou que a mistura polimérica B em que as proporções são iguais possui uma maior interação dos grupos funcionais com a menor área da banda do espectro característico. A proporção de massa do polímero na mistura tem maior efeito sobre a área da banda de interação que a concentração do polímero, esse efeito pode estar

associado a presença de grupo que não reagiram na formação das ligações de hidrogênio, ao ter uma grande variação da proporção.

Diante do estudo observa-se que a simulação de interação química da mistura polimérica considerando o modelo linear e aplicação do modelo composto central de metodologia de superfície resposta foi satisfatório, no entanto, é importante a realização dos experimentos em laboratórios para avaliar se há outros efeitos não considerados que possam alterar os resultados simulados, estudo experimental está sendo realizado para avaliação e comparação com a modelagem proposto.

Trabalhos futuros com estudos experimentais para comprovação da modelagem proposta baseada em dados teóricos, assim como aplicação de outros modelos de superfície resposta que possam reduzir a quantidade de amostras de laboratórios são promissores para melhor compreensão do comportamento das misturas poliméricas e controle de processamento na obtenção de novos produtos.

Referências

- Bianco, G., Soldi, M. S., Pinheiro, E. A., Pires, A. T. N., Gehlen, M. H., & Soldi, V. (2003). Thermal stability of poly (N -vinyl-2-pyrrolidone-co-methacrylic acid) copolymers in inert atmosphere. *Polymer Degradation and Stability*, 80, 567–574. [https://doi.org/10.1016/S0141-3910\(03\)00053-3](https://doi.org/10.1016/S0141-3910(03)00053-3)
- Bispo, V. M., Mansur, A. A. P., & Mansur, H. S. (2009). Caracterização por Espectroscopia de Infravermelho de Filmes de Quitosana com Diferentes Quantidades de Agente Reticulante. *Congresso Brasileiro de Polímeros*, 1–10. <https://www.ipen.br/biblioteca/cd/cbpol/2009/PDF/297.pdf>
- Brant, A. J. C. (2008). *Preparação e Caracterização de Hidrogéis a partir de Misturas de Soluções de Quitosana e Poli(N-vinil-2-pirrolidona)*. UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO.
- Chen, J. P., Kuo, C. Y., & Lee, W. L. (2012). Thermo-responsive wound dressings by grafting chitosan and poly(N-isopropylacrylamide) to plasma-induced graft polymerization modified non-woven fabrics. *Applied Surface Science*, 262, 95–101. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2012.02.106>
- Consendey, M. E. E., Celestino, G. de G., Shiguihara, A. L., & Junior, J. A. (2021). Preparo e caracterização de blendas de PVP/PAADDA / Preparation and characterizaion of PVP/PAADDA blends. *Brazilian Journal of Development*, 7(10), 95067–95080. <https://doi.org/10.34117/bjdv7n10-18>
- Elsabee, M. Z., & Abdou, E. S. (2013). Chitosan based edible films and coatings: A review. *Materials Science & Engineering C*, 33(4), 1819–1841. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2013.01.010>
- Fang, L., & Goh, S. H. (2000). Miscible chitosan/tertiary amide polymer blends. *Journal of Applied Polymer Science*, 76(12), 1785–1790.
- Ferreira, A. C., Diniz, M. F., Babetto Ferreira, A. C., Sanches, N. B., & da Costa Mattos, E. (2020). FT-IR/UATR and FT-IR transmission quantitative analysis of PBT/PC blends. *Polymer Testing*, 85(February). <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2020.106447>
- Franco, P., & De Marco, I. (2020). The use of poly(N-vinyl pyrrolidone) in the delivery of drugs: A review. *Polymers*, 12(5), 18–21. <https://doi.org/10.3390/POLYM12051114>
- Franco, P. Q., Silva, J., & Borges, J. P. (2010). Produção de Fibras de Hidroxiapatite por Electrofiação. *Ciência & Tecnologia Dos Materiais*, 22(1/2), 57–64.
- Grant, J. J., Pillai, S. C., Perova, T. S., Hehir, S., Hinder, S. J., McAfee, M., & Breen, A. (2021). Electrospun fibres of chitosan/PVP for the effective chemotherapeutic drug delivery of 5-fluorouracil. *Chemosensors*, 9(4), 1–19. <https://doi.org/10.3390/chemosensors9040070>
- Kou, S. (Gabriel), Peters, L. M., & Mucalo, M. R. (2021). Chitosan: A review of sources and preparation methods. In *International Journal of Biological Macromolecules* (Vol. 169). Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.12.005>
- Kurakula, M., & Rao, G. S. N. K. (2020). Pharmaceutical assessment of polyvinylpyrrolidone (PVP): As excipient from conventional to controlled delivery systems with a spotlight on COVID-19 inhibition. *Journal of Drug Delivery Science and Technology*, 60(September), 102046. <https://doi.org/10.1016/j.jddst.2020.102046>
- Morariu, S., Bercea, M., Teodorescu, M., & Avadanei, M. (2016). Tailoring the properties of poly(vinyl alcohol)/poly(vinylpyrrolidone) hydrogels for biomedical applications. *European Polymer Journal*, 84, 313–325. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2016.09.033>
- Muxika, A., Etxabide, A., Uranga, J., Guerrero, P., & de la Caba, K. (2017). Chitosan as a bioactive polymer: Processing, properties and applications. *International Journal of Biological Macromolecules*, 105, 1358–1368. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2017.07.087>
- Oliveira, M. Z. F. da S., Fernandes, T. S. M., & Carvalho, T. V. (2021). Síntese e caracterização de beads de quitosana comercial reticulados com glutaraldeído. *Revista Materia*, 26(2). <https://doi.org/10.1590/S1517-707620210002.1261>
- Pires, A. L. R., Bierhalz, A. C. K., & Moraes, Â. M. (2015). Biomaterials: Types, Applications, and Market. *Química Nova*, 38(7), 957–971. <https://doi.org/10.5935/0100-4042.20150094>
- Prashanth, K. V. H., & Tharanathan, R. N. (2007). Chitin/chitosan: modifications and their unlimited application potential—an overview. *Trends in Food Science & Technology*, 18(3), 117–131.
- Rahma, A., Munir, M. M., Khairurrijal, Prasetyo, A., Suendo, V., & Rachmawati, H. (2016). Intermolecular Interactions and the Release Pattern of

Electrospun Curcumin-Polyvinylpyrrolidone) Fiber. *Biological and Pharmaceutical Bulletin*, 39(2), 163–173. <https://doi.org/10.1248/bpb.b15-00391>

Raut, H. K., Das, R., Liu, Z., Liu, X., & Ramakrishna, S. (2020). Biocompatibility of Biomaterials for Tissue Regeneration or Replacement. *Biotechnology Journal*, 15(12), 1–14. <https://doi.org/10.1002/biot.202000160>

Regu, T., Ambika, C., Karuppasamy, K., Rajan, H., Vikraman, D., Jeon, J., Kim, H., & Raj, T. A. B. (2019). Proton transport and dielectric properties of high molecular weight polyvinylpyrrolidone - (PVP K90) based solid polymer electrolytes for portable electrochemical devices. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 30(12), 11735–11747. <https://doi.org/10.1007/s10854-019-01535-2>

Rigoli, P. S., Murakami, L. M. S., Diniz, M. F., Azevedo, M. F. P., Cassu, S. N., Mattos, E. da C., & Dutra, R. de C. L. (2019). Quantification of aerospace polymer blends by thermogravimetric analysis and infrared spectrometry. *Journal of Aerospace Technology and Management*, 11, 1–12. <https://doi.org/10.5028/jatm.v11.986>

Rinaudo, M., & Ā, M. R. (2006). Chitin and chitosan: Properties and applications. *Progress in Polymer Science*, 31(7), 603–632. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2006.06.001>

Santos, F. dos, Costa, R. R. C. da, & Ikegami, R. A. (2020). Caracterização Do Comportamento Mecânico No Ensaio De Flexão De Uma Blenda Polimérica De Poliestireno/ Characterization of the Mechanical Behaviour in the Bending Test of a Polystyrene Polymeric Blend. *Brazilian Journal of Development*, 6(10), 78504–78513. <https://doi.org/10.34117/bjdv6n10-327>

Silva, M. C., Nascimento, I., Ribeiro, V. S., & Fook, M. V. L. (2016). Evaluation of the obtaining method of chitosan/ curcumin scaffolds on the structure, morphology and thermal properties | Avaliação do método de obtenção de scaffolds quitosana/curcumina sobre a estrutura, morfologia e propriedades térmicas. *Revista Materia*, 21(3), 560–568.

Sobreira, T. G. P., Silva, L. A. da, Menezes, F. D. de, França, E. J., & Aquino, K. A. da S. (2020). Aspectos Estruturais de Esferas de Quitosana/PVA Reticuladas com Glutaraldeído Submetidas a Diferentes Tratamentos Térmicos. *Química Nova*, 43(9), 1251–1257. <https://doi.org/http://dx.doi.org/10.21577/0100-4042.20170613>

Spiegel, S. (2018). Recent advances in applied polymer science. In *Journal of Applied Polymer Science* (Vol. 135, Issue 24). <https://doi.org/10.1002/app.46279>

Swathi, P. H., V., A. M., Suresh, S., Guin, J. P., S, N. M., Kanni, P., Varshney, L., N, S. H., & To. (2020). Effect of Gamma Sterilization on the Properties of Microneedle Array Transdermal Patch System. *Drug Development and Industrial Pharmacy*, 0(0), 000. <https://doi.org/10.1080/03639045.2020.1742144>

Teodorescu, M., Bercea, M., & Morariu, S. (2019). Biomaterials of PVA and PVP in medical and pharmaceutical applications: Perspectives and challenges. *Biotechnology Advances*, 37(1), 109–131. <https://doi.org/10.1016/j.biotechadv.2018.11.008>

Williams, D. F. (2008). On the mechanisms of biocompatibility. *Biomaterials*, 29(20), 2941–2953. <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2008.04.023>

Wladymyr, J. B. S., Cardoso, M. J. B., Almeida, K. V., Nascimento, E. P., Farias, K. A. S., & Fook, M. V. L. (2013). Desenvolvimento de compósitos a base de quitosana / fosfato de cálcio. *Revista Eletrônica de Materiais e Processos*, 8.3, 136–140.

Zarrintaj, P., Saeb, M. R., Jafari, S. H., & Mozafari, M. (2019). Application of compatibilized polymer blends in biomedical fields. In *Compatibilization of Polymer Blends: Micro and Nano Scale Phase Morphologies, Interphase Characterization, and Properties*. Elsevier Inc. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-816006-0.00018-9>

Zidan, H. M., Abdelrazek, E. M., Abdelghany, A. M., & Tarabiah, A. E. (2019). Characterization and some physical studies of PVA/PVP filled with MWCNTs. *Journal of Materials Research and Technology*, 8(1), 904–913. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2018.04.023>