

MICROESFERAS DE QUITOSANA: SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO

ISADORA ATRIB GARCIA¹;

ALINE JOANA ROLINA WOHLMUTH ALVES DOS SANTOS²

¹Universidade Federal de Pelotas, Curso de Química Bacharelado – isadoraatrib@hotmail.com

²Universidade Federal de Pelotas, CCQFA – alinejoana@gmail.com

1. INTRODUÇÃO

A quitosana é um biomaterial, produzido principalmente a partir da desacetilação alcalina de quitina, sendo constituído de unidades β -(1,4)-2-acetamido-2-desoxi-D-glicose e β -(1,4)-2-amino-2-desoxi-D-glicose. A quitosana apresenta quatro grupos funcionais característicos, grupamentos hidroxila primários e secundários, e os grupos amina e acetamida. A quitosana pode sofrer modificações químicas e físicas desejáveis justamente nesses grupos funcionais. O grupo amina se destaca como responsável pela solubilidade do polímero em soluções ácidas. (EL KNIDRI et al., 2018)

A modificação da quitosana pode ser realizada de formas diferentes, podendo ser quimicamente ou fisicamente. Muitos processos de reticulação de quitosana são descritos na literatura. A reticulação pode ser realizada com glutaraldeído, tripolifosfato de sódio (TPP) e glicerol (WANG et al., 2014). O processo de reticulação das cadeias poliméricas de quitosana, nomeada reação de entrecruzamento, é uma modificação química que tem como função unir suas cadeias poliméricas, ou também ligar suas cadeias as de outros polímeros gerando redes poliméricas (SIVASELVI; GHOSH, 2017).

O TPP é um poliânion que interage com a quitosana catiônica protonada (NH_3^+) por meio de interações eletrostáticas; esse reticulante é considerado simples e usual para a formação de esferas de quitosana (Figura 1). As esferas podem ser produzidas por gelificação ionotrópica, que é uma técnica simples e comumente utilizada (PAULRAJ et al., 2017), sendo que podem ser produzidas como microesferas e/ou nanoesferas.

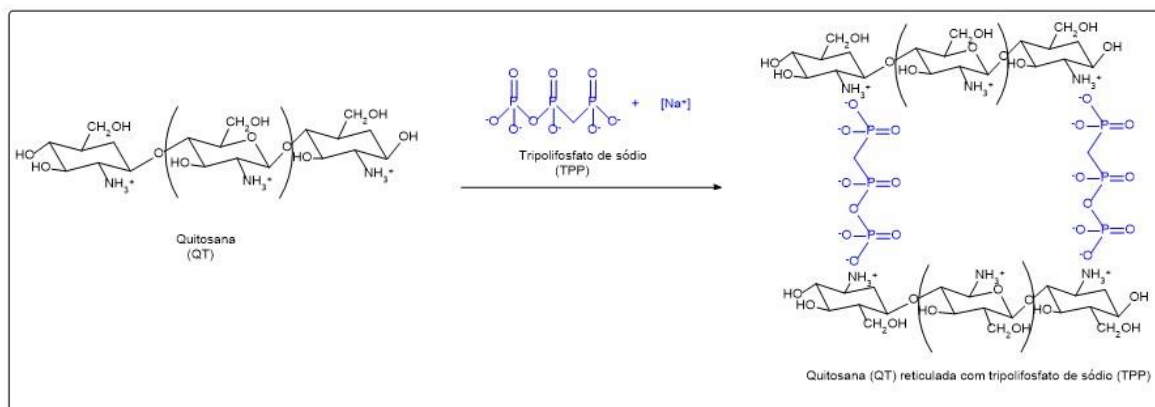


Figura 1. Esquema do mecanismo da reticulação quitosana com TPP. Fonte: Adaptado de (OLIVEIRA et al., 2009)

A quitosana e formulações com quitosana, seja em forma de esferas ou filmes, vêm sendo utilizadas como adsorventes para a remoção de metais contaminantes, a exemplo de esferas de quitosana (PAL et al., 2021). Dessa forma, o presente trabalho tem como objetivo a síntese de microesferas de quitosana reti-

culadas eletrostaticamente com TPP, sua caracterização estrutural por meio de análise de espectroscopia na região do infravermelho e futura aplicação como adsorvente de metais poluentes.

2. METODOLOGIA

As atividades experimentais foram realizadas no Laboratório de Sólidos Inorgânicos (LASIR) da UFPEl, sendo que a quitosana DS utilizada foi sintetizada no LASIR (HIRDES, 2021) e os demais reagentes foram adquiridos comercialmente da marca Synth: tripolifosfato de sódio (TPP - $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$), hidróxido de sódio (NaOH) e ácido acético (CH_3COOH).

As microesferas de quitosana (**ME-1**) foram preparadas a partir de uma solução de quitosana 0,05 g/mL em 10 mL de solução aquosa de ácido acético 3% (m/v). Foi obtida uma solução viscosa de quitosana à temperatura ambiente que ficou em agitação magnética para sua total solubilização. Em seguida, a solução polimérica de quitosana foi gotejada, com o auxílio de uma seringa de insulina, gota a gota, sobre uma solução de NaOH (2,0 mol/L), sendo obtidas ME-1, que em seguida foram lavadas com água destilada, até a neutralidade. As ME-1 foram armazenadas na geladeira em solução aquosa (SOUZA; ZAMORA; ZAWADZKI, 2010).

As microesferas de quitosana (**ME-2**) foram preparadas a partir de uma solução 1:6 (quitosana:TPP). A solução de quitosana foi preparada com 0,08 g/mL em 10 mL ácido acético 3% e a solução de TPP com 0,6 g/mL em 10 mL de água destilada, sendo que seu pH foi acidificado até 6,1 com solução de ácido acético 3%. A solução viscosa de quitosana foi gotejada na solução aquosa de TPP, mantendo leve agitação magnética por 30 minutos até obter ME-2 estáveis. As ME-2 foram lavadas com água destilada até pH neutro, sendo acondicionadas em solução aquosa na geladeira (MOEINI et al., 2018).

Para o preparo das microesferas de quitosana (**ME-3**) primeiramente preparou-se uma solução de tripolifosfato de sódio (TPP) 0,06 g/mL em 10 mL de água destilada, sendo que a solução foi acidificada até pH 6,1 com ácido acético 3%. Em seguida, as (**ME-1**) foram adicionadas à solução. A agitação magnética foi mantida por 24h à temperatura ambiente. Depois as (**ME-3**) obtidas foram lavadas com água destilada até pH neutro e foram armazenadas na geladeira em solução aquosa na geladeira (SOUZA; ZAMORA; ZAWADZKI, 2010; MOEINI et al., 2018).

A análise por espectroscopia na região do infravermelho (IV) com a Reflectância Total Atenuada (ATR) foi realizada em equipamento da marca Shimadzu com intervalo de varredura de 400 a 4000 cm^{-1} e resolução de 4 cm^{-1} .

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A espectroscopia de IV vem sendo uma das técnicas utilizadas para acompanhar a eficiência no processo de síntese da quitosana, realizada rotineiramente no LASIR, devido à possibilidade de identificação de bandas que caracterizam o polímero de quitosana e suas modificações. A Figura 2 mostra os espectros das microesferas produzidas nesse trabalho.

As bandas que caracterizam o biopolímero de quitosana DS são banda larga de ν [O-H] (3450 cm^{-1}); ν [C-H] (2920 cm^{-1}); ν [C=O] (1661 cm^{-1}) denominada amida I; δ [N-H] no plano (1560 cm^{-1}) denominada amida II; δ_s [CH_3] (1420 cm^{-1}) e

banda larga de ligação glicosídica ν [-C-O-C-] e ν [C-O] (1074 - 1134 cm^{-1}) (FRICK et al., 2018).

A literatura relata (MOEINI et al., 2018) e os espectros de IV das MEs confirmam a presença de uma banda destacada em 1094 cm^{-1} relacionada ao ν [P=O] do TPP em ME-2 e ME-3. Nas três amostras de MEs, a região de 1000 cm^{-1} referente à ν [-C-O-C-] e ν [C-O] sofreu alteração devido à formação das MEs, em comparação com a quitosana DS. Além disso, a presença da banda ν [C=O] bem evidente em 1645 cm^{-1} também é um indicativo da formação das ME-1, ME-2, ME-3, bem como o deslocamento da banda ν [O-H] para um menor número de onda. A banda ν [P=O] em 1215 cm^{-1} aparece nas ME-2 e ME-3 como indicativo da incorporação do grupo fosfato (P=O) do TPP à ME.

A banda da amida II da quitosana em 1560 cm^{-1} sofreu deslocamento para 1541 cm^{-1} nas ME-2 e ME-3, comprovando que os grupos amino foram envolvidos em ligação cruzada com o grupo fosfato do TPP. Já na ME-1, que não apresenta TPP, essa banda aparece apenas como um ombro na região, diferentemente do que foi observado para a quitosana DS.

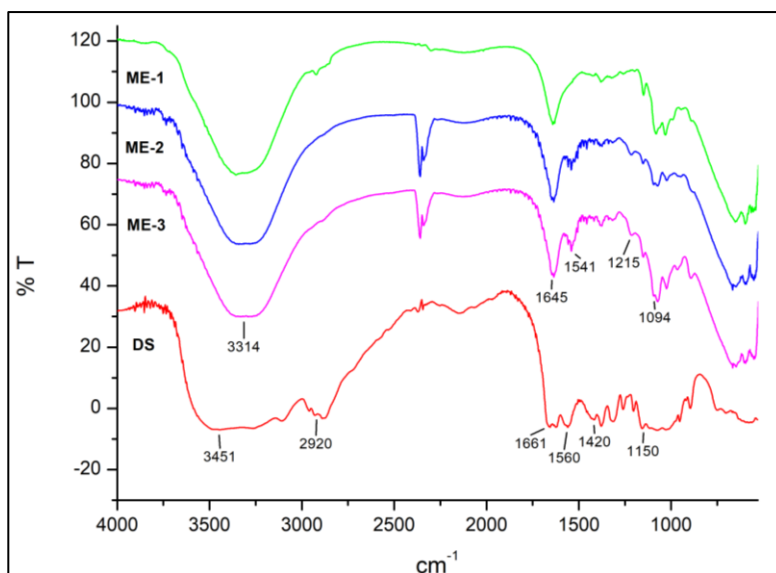


Figura 2. Espectro de IV da quitosana DS e ME-1, ME-2, ME-3

4. CONCLUSÕES

As microesferas (ME-1, ME-2, ME-3) foram sintetizadas com sucesso. Durante o processo de síntese, foi observado que sua estabilidade depende do pH do meio, das concentrações dos reagentes, da temperatura de reação e das condições de armazenamento. A análise de espectroscopia na região do infravermelho foi eficiente para o acompanhamento do processo de reticulação iônica, sendo que foram observadas diferenças nos espectros entre as MEs com TPP (ME-2 e ME-3) e sem TPP (ME-1), bem como diferenças em comparação com o espectro da quitosana DS. No entanto, não foram observadas diferenças no espectro de IV entre as esferas ME-2 e ME-3 apesar da metodologia de síntese ser diferente.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

EL KNIDRI, H. et al. Extraction, chemical modification and characterization of chitin and chitosan. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 120, p. 1181-1189, 2018. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2018.08.139>

FRICK, J.M. et al. Influence of Glutaraldehyde Crosslinking and Alkaline Post-treatment on the Properties of Chitosan-Based Films. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 26, n. 7, p. 2748–2757, 2018. <http://dx.doi.org/10.1007/s10924-017-1166-3>

HIRDES, A.R. **Síntese e caracterização de quitosana e agentes quelantes azo: filmes poliméricos e sua avaliação na complexação e adsorção de íons de Cu (II) e Cobalto (II)**. 2021. 268 f. Tese (Doutorado) - Pós-Graduação em Química, Centro de Ciências Químicas, Farmacêuticas e de Alimentos, Universidade Federal de Pelotas, Pelotas - Rio Grande do Sul.

LIMA, L.A. **Nanopartículas de quitosana / tripolifosfato de sódio obtidas via gelatinização iônica para a nanoencapsulação de quercetina**. 2013. 67f. Dissertação (Mestrado em Ciências de Materiais), Universidade de Brasília-Faculdade UNB – Planaltina - Goiás.

MOEINI, A. et al. Effect of pH and TPP concentration on chemico-physical properties, release kinetics and antifungal activity of Chitosan-TPP-Ungeremine microbeads. **Carbohydrate Polymers**, v. 195, p. 631-641, 2018.. <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2018.05.005>

OLIVEIRA, I.R.W.Z. et al. Imobilização da lacase em micropartículas de quitosana obtidas por spray drying e usadas na construção de biossensores. **Química Nova**, v. 32, n. 5, p. 1195-1201, 2009. <http://dx.doi.org/10.1590/s0100-40422009000500021>

PAL, P. et al. Applications of chitosan in environmental remediation: a review. **Chemosphere**, v. 266, p. 128934, 2021. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.128934>

SIVASELVI, K.; GHOSH, P. Characterization of modified Chitosan thin film. **Materials Today: Proceedings**, v. 4, n. 2, p. 442-451, 2017. <http://dx.doi.org/10.1016/j.matpr.2017.01.043>

SOUZA, K.V. de; ZAMORA, P.G.P.; ZAWADZKI, S.F. Esferas de quitosana/Fe na degradação do corante Azul QR-19 por processos foto-Fenton utilizando luz artificial ou solar. **Polímeros**, v. 20, n. 3, p. 210-214, 2010. <http://dx.doi.org/10.1590/s0104-14282010005000035>

WANG, M. et al. The green adsorption of chitosan tripolyphosphate nanoparticles on cotton fiber surfaces. **Carbohydrate Polymers**, v. 101, p. 812-818, 2014. <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2013.10.023>