



## MICROESFERAS À BASE DE QUITOSANA E TPP PREPARADAS POR RETICULAÇÃO IÔNICA

ISADORA ATRIB GARCIA<sup>1</sup>; ADRIANE ROEDEL HIRDES<sup>2</sup>;  
ALINE JOANA ROLINA WOHLMUTH ALVES DOS SANTOS<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Universidade Federal de Pelotas – UFPel - isadoraatrib@hotmail.com

<sup>2</sup>Universidade Federal de Pelotas – UFPel - adrianerhirdes@gmail.com

<sup>3</sup>Universidade Federal de Pelotas – UFPel - alinejoana@gmail.com

### 1. INTRODUÇÃO

A quitosana é biodegradável, biocompatível e não tóxica, além de ser o único polímero catiônico solúvel em soluções ácidas. Esta propriedade única torna o biopolímero apropriado para uma ampla gama de aplicações como em alimentos, fármacos, biológicos, tratamento de efluentes, e remoção de metais (MORAN et al., 2018). A quitosana possui cadeia polimérica constituída pelos grupos funcionais aminos e hidroxilas permitindo diferentes modificações. A presença dos grupos hidroxila e amino na quitosana tornam a cadeia polimérica da altamente hidrofílica e nucleofílica, o que também proporciona uma capacidade de interação íons metálicos (GEROMEL-COSTA et al., 2018). Esses sítios reativos são bastante versáteis para modificações químicas, por meio da inserção de novos grupos funcionais, conferindo aos seus derivados as características desejadas para as aplicações de interesse. A modificação da quitosana pode ocorrer por reações químicas ou por interações físicas, e tem sido bastante utilizada na funcionalização da molécula para a obtenção de novos materiais (YOUNES; RINAUDO, 2015). A quitosana tem sido avaliada como um promissor adsorvente na remoção de metais para adsorção de cobre e cromo como biorremediador na agricultura para adsorção de mercúrio e níquel em tratamento de efluentes industriais na indústria de alimentos, desenvolvimento de embalagens bioativas, biológica como agente bactericida e fármacos (KYZAS; KOSTOGLU, 2015).

O tripolifosfato de sódio (TPP) é um poliânion, não tóxico e pode interagir com quitosana catiônica por forças eletrostáticas. Em soluções ácidas, o grupo amino da molécula de quitosana é protonado para formar ao íon  $\text{NH}_3^+$  que interage com o tripolifosfato aniônico por interação iônica. A geleificação ionotrópica é uma técnica muito simples, leve e comumente usada para a preparação de esferas de quitosana reticuladas com TPP, géis ou filmes (PAULRAJ et al., 2017).

O presente trabalho tem como objetivo a síntese de microesferas de quitosana reticuladas eletrostaticamente com TPP e sua caracterização estrutural por meio de análise de espectroscopia na região do infravermelho.

### 2. METODOLOGIA

As atividades experimentais foram realizadas no Laboratório de Sólidos Inorgânicos (LASIR) na UFPel. A quitosana utilizada para a síntese das microesferas foi sintetizada no laboratório (LASIR) (HIRDES, 2019) e o tripolifosfato de sódio ( $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ ) foi adquirido da marca Synth.

Para a síntese das microesferas foram preparadas solução de 10 mL de quitosana (0,002 g/mL) e solução de 4 mL de tripolifosfato de sódio (0,00084

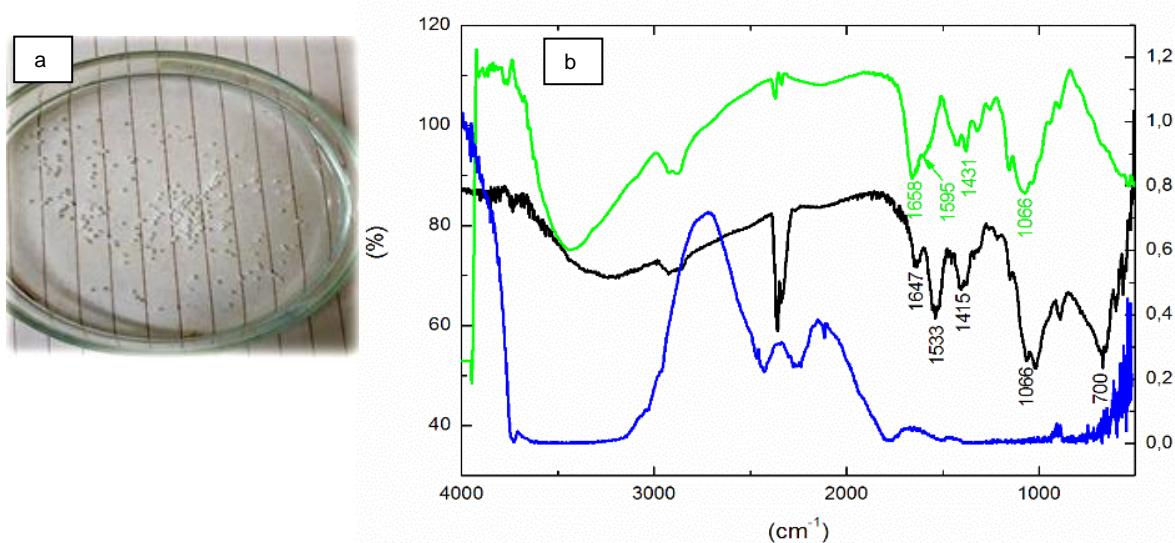
g/mL), ambas preparadas com tampão acetato de sódio/ácido acético com o pH 4,3 ( $\text{CH}_3\text{COONa}$  0,2M, 0,164 g em 10 mL de água e  $\text{CH}_3\text{COOH}$  0,3 M, 0,181 mL em 10 mL de água). As soluções resultantes foram dimensionadas de modo a obter uma ótima relação TPP: quitosana de 1: 6 (como descrito em (DYER et al., 2002), sendo 1 mL de solução de TPP e 6 mL de solução de quitosana (MORRIS et al., 2011). Primeiramente a solução de quitosana foi colocada em uma seringa de insulina para ser gotejada em um béquer contendo a solução de TPP, com o pH levemente ácido e em constante agitação magnética lenta, à temperatura ambiente. O gotejamento ocorreu lentamente e em seguida as microesferas formadas foram lavadas em abundância com água destilada e por fim armazenadas em solução aquosa, em frasco de vidro fechado e sob refrigeração.

A análise por espectroscopia na região do infravermelho (IV) foi realizada em equipamento da marca Shimadzu com intervalo de varredura de 400 a 4000  $\text{cm}^{-1}$  e resolução de 4  $\text{cm}^{-1}$ , sendo que as amostras foram previamente secas em estufa a 40° C, por 24 h em seguida, as pastilhas foram preparadas com brometo de potássio (KBr) seco, na proporção de 1:10 (m:m).

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A espectroscopia na região do infravermelho vem sendo uma das técnicas utilizadas para acompanhar a eficiência no processo de síntese da quitosana, realizada rotineiramente no Laboratório de Sólidos Inorgânicos (LASIR), devido à possibilidade de identificação de bandas que caracterizam este biopolímero (Figura 1) o estiramento  $\nu[\text{-OH}]$  (3450  $\text{cm}^{-1}$ ); estiramento  $\nu[\text{-CH}]$  (2920  $\text{cm}^{-1}$ ); estiramento  $\nu[\text{C=O}]$  (1650  $\text{cm}^{-1}$ ) denominada amida I; deformação angular  $\delta[\text{N-H}]$  no plano (1560  $\text{cm}^{-1}$ ) denominada amida II; deformação angular simétrica  $\delta[\text{CH}_3]$  (1420  $\text{cm}^{-1}$ ) e estiramentos  $\nu[\text{-C-O-C-}]$  e  $\nu[\text{C-O}]$  (1074 – 1134  $\text{cm}^{-1}$ ) (FRICK et al., 2018).

**Figura 1** – (a) Microesferas de quitosana/TPP. (b) Espectros de IV da quitosana (verde), TPP (azul) e quitosana/TPP (preto).



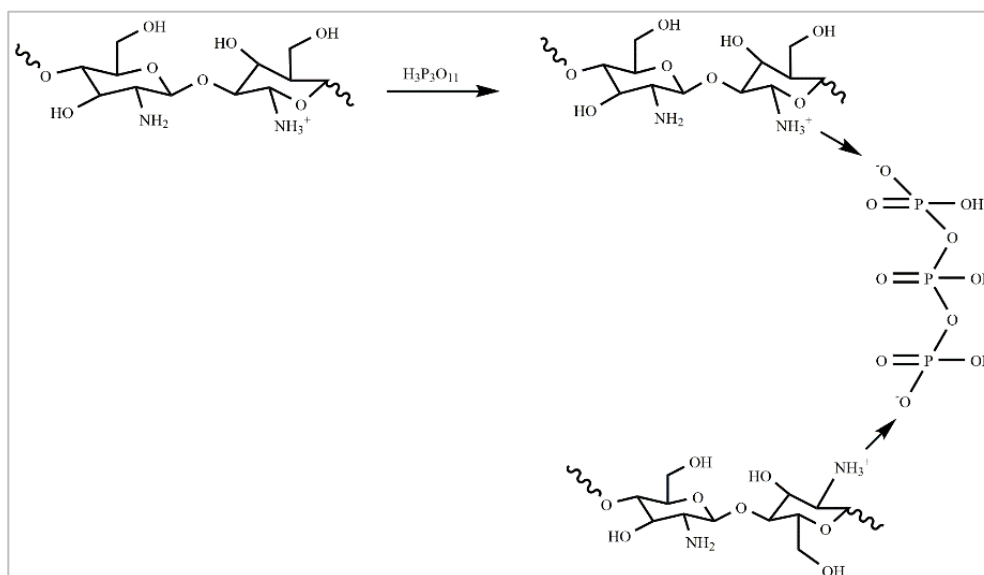
A Figura 1(a) mostra a imagem das microesferas sintetizadas. A Figura 1 (b) evidencia o espectro de IV de quitosana/TPP, onde é possível observar várias mudanças em comparação com os espectros de quitosana e TPP. De acordo com

PAULRAJ et al., 2017 na reticulação iônica entre TPP e quitosana evidencia-se o deslocamento do estiramento da quitosana em  $1560\text{ cm}^{-1}$  para menor número de onda, em torno de  $1530\text{ cm}^{-1}$ , que é atribuído ao grupo  $\text{NH}_3^+$  (amino protonado) em interação eletrostática com ânions  $\text{TPP}^{2-}$ .

Nas microesferas quitosana/TPP, a banda  $\nu[\text{OH}]$  é deslocada para um menor número de onda devido à incorporação do TPP, quando comparado ao espectro da quitosana, bem como a maioria das demais bandas. Em  $700\text{ cm}^{-1}$  observa-se o estiramento  $\nu[\text{P-O-P}]$  em quitosana/TPP que indica a incorporação de TPP na quitosana (SILVERSTEIN,1998).

A partir da análise do espectro de IV para quitosana/TPP e com base na literatura (SHENVI et al.,2014) é possível propor a estrutura (Figura 2) formada a partir da interação eletrostática, onde o grupo amino protonado (cátion  $\text{NH}_3^+$ ) da quitosana interage com o ânion tripolifosfato. Além disso, ligações de hidrogênio também podem contribuir na estabilização da estrutura (HASSINI et al., 2015).

**Figura 2** – Configuração esperada para a quitosana reticulada eletrostaticamente com TPP. Fonte: autor.



#### 4. CONCLUSÕES

As microesferas formadas quitosana/TPP foram sintetizadas com sucesso, sendo observado que sua estabilidade depende do pH do meio, das concentrações de reagentes utilizados, 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 entre quitosana protonada e ânion tripolifostato, pois foram evidenciadas bandas características dos dois compostos nas microesferas.

Como perspectivas futuras para o uso destas microesferas cita-se a adsorção (interação eletrostática) e/ou ligação covalente na formação de ligações químicas com cátions metálicos e moléculas orgânicas (neutras ou com carga) para fins de aplicação como adsorvente na redução de danos, seguido da avaliação da interação por meio de espectroscopia na região do UV/visível.



## 5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- DYER, A. M. et al. Nasal Delivery of Insulin Using Novel Chitosan Based Formulations: A Comparative Study in Two Animal Models between Simple Chitosan Formulations and Chitosan Nanoparticles. **Pharmaceutical Research**, v. 19, n. 7, p. 998–1008, 2002. <http://doi.org/10.1023/a:1016418523014>
- 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>
- GEROMEL-COSTA, C. G. A. et al. Adsorption of metals by crosslinked chitosan beads in sugarcane contaminated streams. **Biomass and Bioenergy**, v. 119, n. September, p. 128–134, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2018.09.019>
- HASSANI, S. et al. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects Preparation of chitosan – TPP nanoparticles using microengineered membranes – Effect of parameters and encapsulation of tacrine. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 482, p. 34–43, 2015. <http://dx.doi.org/10.1016/j.colsurfa.2015.04.006>
- HIRDES, A. R. **Suporte polimérico de quitosana: síntese e caracterização aplicadas ao desenvolvimento de filmes inéditos**. 2019. 86F. Qualificação (Doutorado em Química Inorgânica) – Curso de Pós-graduação em Química, Universidade Federal de Pelotas.
- KYZAS, G. Z.; KOSTOGLU, M. Swelling-adsorption interactions during mercury and nickel ions removal by chitosan derivatives. **Separation and Purification Technology**, v. 149, p. 92–102, 2015. <http://dx.doi.org/10.1016/j.seppur.2015.05.024>
- MORAN, H. B. T. et al. Immunomodulatory properties of chitosan polymers. **Biomaterials**, v. 184, p. 1–9, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2018.08.054>
- MORRIS, G. A. et al. The effect of prolonged storage at different temperatures on the particle size distribution of tripolyphosphate ( TPP ) – chitosan nanoparticles. **Carbohydrate Polymers**, v. 84, n. 4, p. 1430–1434, 2011. <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2011.01.044>
- PAULRAJ, M. G. et al. Comparative studies of Tripolyphosphate and Glutaraldehyde cross- linked chitosan-botanical pesticide nanoparticles and their agricultural. **International Journal of Biological Macromolecules**, 2017. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2017.06.043>
- SHENVI, S.; ISMAIL, A. F.; ISLOOR, A. M. Preparation and characterization study of PPEES / chitosan composite membrane crosslinked with tripolyphosphate. **DES**, v. 344, p. 90–96, 2014. <http://dx.doi.org/10.1016/j.desal.2014.02.026>
- SILVERSTEIN, R. M. **Spectrometric identification of organic compounds**. 6. ed. New York: John Wiley, 1998. 482 p. ISBN 0471134570.
- YOUNES, I.; RINAUDO, M. Chitin and Chitosan Preparation from Marine Sources. Structure, Properties and Applications. **Marine Drugs**, v. 13, n. 3, p. 1133–1174, 2015. <http://dx.doi.org/10.3390/md13031133>