

MICROPARTÍCULAS BIODEGRADÁVEIS DE QUITOSANA: CARACTERIZAÇÕES TÉRMICAS E DE SUPERFÍCIE

ISADORA ATRIB GARCIA¹;
ALINE JOANA ROLINA WOHLMUTH ALVES DOS SANTOS²;
DANIELA BIANCHINI³

¹Universidade Federal de Pelotas, PPGQ – isadoraatrib@hotmail.com

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

³ Universidade Federal de Pelotas, PPGQ – danielabianchini.ufpel@gmail.com

1. INTRODUÇÃO

Uma das formas mais importantes de poluição causada por materiais poliméricos refere-se às microformas plásticas. O plástico é um material versátil e necessário no mundo atual, mas seu uso causa sérios danos ambientais. Alguns produtos de higiene e limpeza contêm em sua composição micro e nanopartículas plásticas, a exemplo de esfoliantes, tais como: cremes, sabonetes, cremes dentais e loções, que após o uso são consideradas como poluentes ambientais em águas residuais domésticas (VARGAS et al., 2022).

A quitosana é um polissacarídeo polimérico não tóxico, biodegradável e biocompatível obtido de resíduos de pesca, como cascas de camarão. Este polímero está presente em muitas formulações, incluindo formulações alimentícias e suas embalagens (PAL et al., 2021). Além das propriedades antimicrobianas, a quitosana possui propriedades cicatrizantes e antioxidantes e, portanto, também pode ser utilizada em cosmetologia (GIACOMINI et al., 2023). Para evidenciar propriedades específicas, a modificação da quitosana pode ser necessária, podendo ser realizada por diversos métodos com uso de agentes reticulantes, tais como glutaraldeído, gioxal e formaldeído. No entanto, esses reticulantes têm um grau de toxicidade à saúde e meio ambiente que não devem ser negligenciados. Com isso, proteínas, amido e extratos de plantas vêm sendo estudados como agentes reticulantes atóxicos na modificação de quitosana e/ou síntese de novos materiais (TOMADONI et al., 2019).

A ligação de quitosana com vanilina (PENG et al., 2010) surge como uma proposta de modificação estrutural. Essa molécula possui grupos funcionais aldeído e fenol que conferem propriedades antimicrobianas e antioxidantes e que podem ser agregadas à formulação planejada. Dessa forma, microesferas de quitosana modificada, decorrentes da inserção de grupamentos imina oriundos da ligação do aldeído da vanilina com o grupo amino da quitosana (XU et al., 2018), podem gerar formulações de produtos de higiene e limpeza que agregam propriedades da quitosana e da vanilina (PAL et al., 2021). Além disso, o grupamento imina tende a conferir maior estabilidade à quitosana modificada, conferindo propriedades mais interessantes à micropartícula e que possam se assemelhar ao microplástico, tais como propriedades abrasivas e esfoliantes (PAL et al., 2021; TOMADONI et al., 2019).

Assim, o presente trabalho tem como objetivo a caracterização de microesferas de quitosana modificadas pela ligação imina com a vanilina, por meio de microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de dispersão eletrônica de raios-X (EDS) e análise termogravimétrica (TGA). Essas microesferas foram previamente sintetizadas no Laboratório de Sólidos

Inorgânicos (LASIR - UFPel), como proposta de um material alternativo e biodegradável ao microplástico para uso em formulações de higiene e limpeza.

2. METODOLOGIA

A quitosana utilizada nesse trabalho foi sintetizada no LASIR e apresenta massa molar viscosimétrica de 182,5 – 203,6 g/mol (INOUE et al., 2021) e grau de desacetilação de 82,8 % (GARCIA et al., 2020). As microesferas sem vanilina (ME-1) e com vanilina (ME-1V) foram sintetizadas a partir de método adaptado da literatura (DIAS et al., 2008; PEROBELLI et al., 2015).

A análise termogravimétrica (TGA) foi realizada na Central Analítica (CCQFA - UFPel) para verificar o perfil da decomposição e estabilidade térmica das amostras (microesferas e vanilina em pó). Foi utilizado o equipamento Shimadzu – TA-60WS e as amostras com massa superior a 6,5 mg foram pesadas e acondicionadas em cadiño de platina. A faixa de aquecimento foi de 30 - 500° C e a razão de aquecimento de 10° C min⁻¹, sob atmosfera de nitrogênio gasoso (vazão 50 mL min⁻¹).

As análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia eletrônica de dispersão de raios-X (EDS) foram realizadas no Centro de Microscopia (CEME-SUL) da Universidade Federal do Rio Grande (FURG) no equipamento JSM-6610LV da marca Joel acoplado com microssonda de EDS. Primeiramente, as amostras foram preparadas utilizando deposição de ouro por *sputtering* (Denton Vacuum Desk V), empregando corrente de 20 mA, por 120 s e voltagem de aceleração de 15 keV no microscópio eletrônico. A faixa de magnificação foi de 50 a 500.000 vezes, sendo que a micrografia utilizada para EDS foi de uma ampliação de 50x (500 µm). Para medir o diâmetro das micropartículas foi utilizado o programa ImageJ.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 1A mostra uma proposição de interação entre quitosana e vanilina. A Figura 1B e a Tabela 1 mostram os resultados da análise de TGA.

Tabela 1- Dados da análise térmica.

Amostras	ΔT (°C)	Perda de massa (%)	Resíduo (%) à 500°C
Vanilina	30-500	97,40	2,6
Estágio térmico 1	30-120	1,743	-
Estágio térmico 2	120-220	95,66	-
ME-1V	30-500	83,61	16,39
Estágio térmico 1	30-100	4,079	-
Estágio térmico 2	100-220	7,572	-
Estágio térmico 3	220-320	67,53	-
ME-1	30-500	87,10	12,9
Estágio térmico 1	30-120	86,76	-

A massa inicial de cada amostra variou de 4,383 a 6,669 mg. Observa-se que a amostra de vanilina em pó teve a maior perda de massa no segundo

estágio térmico de 120-220° C, relacionado à degradação da vanilina. As microesferas de quitosana (ME-1) mostram a maior perda de massa no primeiro estágio/evento térmico, entre 30 e 120° C, referente à desidratação da amostra. E, por fim, a microesfera de quitosana com vanilina (ME-1 V) mostrou a maior perda de massa no terceiro estágio térmico entre 220 e 320° C. O aumento de temperatura de degradação de ME-1 V em comparação com ME-1 e vanilina indicam que a reticulação por meio da ligação imina C=N (base de Schiff) tornam a amostra termicamente mais estável.

A micrografia (Figura 2A) evidencia esferas ME-1 V com formas bem delimitadas e com superfície lisa, sendo que as duas microesferas observadas são heterogêneas em tamanho, variando seu diâmetro (822 x 717 µm e 801 x 741 µm). Deve-se ressaltar que as esferas ME-1 V passaram por processo de secagem para possibilitar as análises, já as esferas ME-1 deformam-se no processo de secagem, impedindo as análises que necessitam de amostra seca.

Figura 1 – (A) Reticulação da quitosana com vanilina via ligação imina. (B) Termogramas (Temperatura (°C) versus Perda de massa (%)). Fonte: Autor.

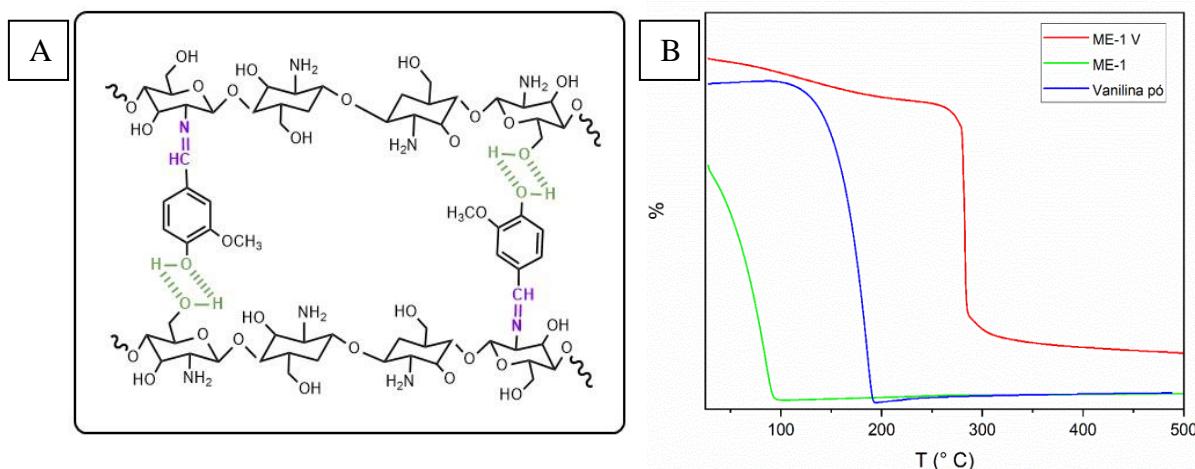
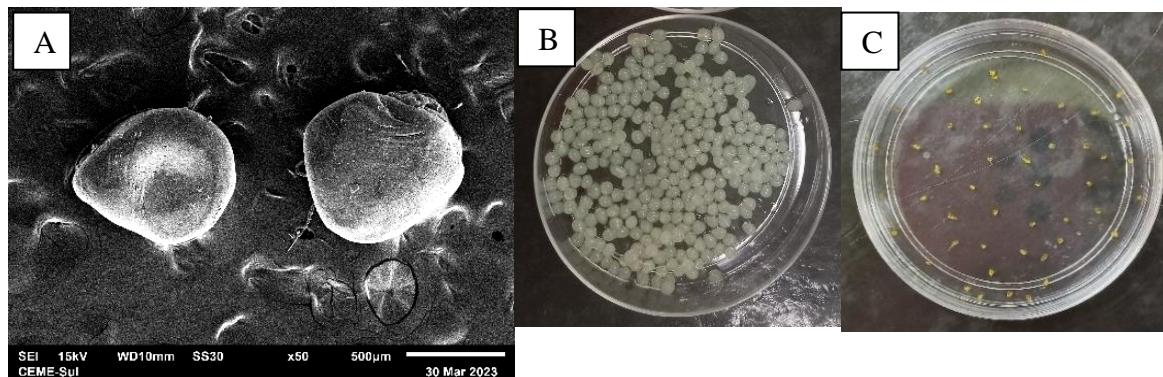


Figura 2 – (A) Micrografias de ME-1 V com magnitude de 50x (500 µm). (B) Fotografia das ME-1 V imediatamente após a síntese. (C) Fotografia das ME-1 V secas em temperatura ambiente para a realizar a análise de MEV/EDS.



4. CONCLUSÕES

Por meio da análise termogravimétrica (TGA) é possível concluir que as microesferas de quitosana reticuladas com vanilina (ME-1 V) mostraram maior

estabilidade térmica devido à formação do grupamento imina, em comparação com a microesfera não reticulada (ME-1). A análise de MEV/EDS evidenciou microestruturas de ME-1 V com formato definido e tamanho na faixa de μm , bem como superfície homogênea.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- DIAS, F. S.; NASCIMENTO, R. F.; LIMA, M. B. Um sistema simples para preparação de microesferas de quitosana. **Química Nova**, [s. l.], v. 31, n. 1, p. 160–163, 2008. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/S0100-40422008000100028>
- GARCIA, I. A.; HIRDES, A. R.; INOUE, M. D.; SANTOS, A. J. R. W. A. dos. Avaliação de métodos titulométricos para determinação do grau de desacetilação em quitosana. **Brazilian Journal of Development**, v. 6, n. 1, p. 4066-4084, 2020. <http://dx.doi.org/10.34117/bjdv6n1-289>.
- GIACOMINI, G. X.; NACHTIGAL, G. F.; MARTINS, C. R.; HIRDES, A. R.; VALGAS, R. A.; SANTOS, A. J. R. W. A. dos. Eco-friendly fungicide based on chitosan and pecan nut oil: development and evaluation in anthracnose control. **Acta Scientiarum: Biological Sciences**, v. 25, e62090, p. 1–11, 2023. <https://doi.org/10.4025/actascibiolsci.v45i1.62090>
- INOUE, M. D.; GARCIA, I. A.; HIRDES, A. R.; SANTOS, A. J. R. W. A. dos. Caracterizações físico-químicas das etapas de obtenção da quitosana a partir de cascas de camarão / Physicochemical characterizations of steps of obtaining chitosan from shrimp shells. **Brazilian Journal of Development**, v. 7, n. 10, p. 98634-98652, 2021. <http://dx.doi.org/10.34117/bjdv7n10-268>.
- PAL, P.; PAL, A.; NAKASHIMA, K.; YADAV, B. K. Applications of chitosan in environmental remediation: a review. **Chemosphere**, v. 266, p. 128934, 2021. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.128934>.
- PENG, H.; XIONG, H.; LI, J.; XIE, M.; LIU, Y.; BAI, C.; CHEN, L. Vanillin cross-linked chitosan microspheres for controlled release of resveratrol. **Food Chemistry**, v. 121, n. 1, p. 23-28, 2010. <http://dx.doi.org/10.1016/j.foodchem.2009.11.085>.
- PEROBELLI, G.; CAVALCANTE N. G. S.; PONTES, A. C. F. de B.; PONTES, D. de L. Esferas de quitosana: produção de bases de schiff, v. 3, p. 402–409, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.5151/chenpro-5erq-in2>.
- TOMADONI, B.; PONCE, A.; PEREDA, M.; ANSORENA, M.R. Vanillin as a natural cross-linking agent in chitosan-based films: optimizing formulation by response surface methodology. **Polymer Testing**, v. 78, p. 105935, 2019. <http://dx.doi.org/10.1016/j.polymertesting.2019.105935>.
- VARGAS, J. G. M.; SILVA, V. B. da.; OLIVEIRA, L. K. de.; MOLINA, E. F. Microplásticos: Uso Na Indústria Cosmética E Impactos No Ambiente Aquático. **Química Nova**, v. 45, n. 6, p. 705–711, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.21577/0100-4042.20170870>.