



Hidrogéis de quitosana/alginato no formato beads

RESUMO

Ana Carolina Coelho Lima

analima.2015@alunos.utfpr.edu.br
Universidade Tecnológica Federal
do Paraná, Apucarana, Paraná,
Brasil

Alessandro Francisco Martins

afmartins@utfpr.edu.br
Universidade Tecnológica Federal
do Paraná, Apucarana, Paraná,
Brasil

OBJETIVO: obter hidrogéis a partir de fontes renováveis de baixo custo, tais como polissacarídeos a base de alginato e quitosana, evitando o sistema hidrogel “caixa de ovo” onde o alginato encontra-se reticulado com íons divalentes ou trivalentes. **MÉTODOS:** As beads foram produzidas através do gotejamento das soluções de alginato 0,5% (m/v) em meio de ácido clorídrico (pH 2,5) em soluções de quitosana 1% (m/v), também em meio de ácido clorídrico 0,1 mol.L⁻¹ com a respectiva quantidade de NaCl previamente definida. Foram realizadas quatro etapas diferentes de lavagem e secagem. As propriedades físico-químicas das soluções poliméricas utilizadas no preparo das beads foram analisadas através de valores de tensão superficial, condutividade e viscosidade. A morfologia das beads foi analisada com o auxílio da técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). **RESULTADOS:** Foi obtido aumento da tensão superficial e da condutividade com o aumento da quantidade de sal nas soluções de quitosana e diminuição da viscosidade. **CONCLUSÕES:** É necessário controlar a força iônica das soluções poliméricas a fim de se obter hidrogéis beads de quitosana/alginato e o ensaio de razão quitosana/alginato=2 e menor quantidade de sal foi considerado a melhor condição para posteriores estudos.

PALAVRAS-CHAVE: Hidrogéis. Quitosana. Força iônica.

INTRODUÇÃO

Hidrogéis são estruturas poliméricas tridimensionais altamente hidrofílicas que tem como principal propriedade absorver grandes quantidades de água ou fluidos biológicos, mantendo sua integridade estrutural. Os géis físicos são formados principalmente por meio de interações eletrostáticas entre grupos de cargas opostas em solução e, também, por interações intermoleculares. Os hidrogéis físicos podem apresentar estruturas permanentes ou não. (GULREZ, et al, 2011).

A quitosana é um biopolímero hidrofílico natural e catiônico obtido por meio da reação de desacetilação parcial da quitina. É extraída principalmente da carapaça de crustáceos e composta de unidades de glicosamina e Nacetil-glicosamina, unidas por ligações glicosídicas $\beta(1-4)$ (FERNANDES, 2009).

O alginato é um polissacarídeo natural extraído de algas pardas, é considerado um copolímero de estrutura química formada por blocos β -1,4-Dmanurônio (unidade repetitiva M) e α -1,4-L-gulurônico (unidade monomérica G), distribuídos de forma aleatória em sua estrutura. O alginato forma géis (no formato beads) quando entra em contato com cátions bivalentes ou trivalentes formando uma estrutura conhecida como “caixa de ovo”. Esse estudo apresenta uma metodologia de preparo do hidrogel físico quitosana/alginato no formato esférico em que há substituição de uma matriz inorgânica (ou seja, substituição dos íons Ca(II)) por uma matriz orgânica constituída de quitosana, ou seja, beads sem a presença de íons, neste caso, íons Ca(II) .

METODOLOGIA

PREPARAÇÃO DAS BEADS DE QUITOSANA/ALGINATO

Foram preparadas soluções de alginato 0,5% (m/v) em meio de ácido clorídrico (pH 2,5) e soluções de quitosana 1% (m/v), também em meio de ácido clorídrico 0,1 mol.L⁻¹, contendo quantidades desejadas de NaCl. Foram adotados ensaios com diferentes razões massa/massa de quitosana/alginato. A quantidade de NaCl adicionada previamente nas soluções de quitosana foi estabelecida em relação a massa total dos componentes quitosana/alginato, em cada experimento, como predito na Quadro 1.

Quadro 1 - Condições experimentais utilizadas no preparo das Beads

Ensaio	Quitosana (% m/v)	NaCl (% m/m)*	Alginato (% m/m)	Razão quitosana/alginato	Beads (aquisição)
0	1,0	0	1,25	2	Não
1	1,0	10	1,25	2	Sim
2	1,0	10	0,313	8	Sim
3	1,0	50	1,25	2	Sim
4	1,0	50	0,313	8	Sim
5	1,0	30	0,50	5	Sim

Fonte: Autoria Própria (2017).

*A quantidade de sal (%) presente nas soluções de quitosana foi estabelecida em relação à massa total de quitosana e alginato utilizada em cada experimento proposto na Tabela 1.

As beads foram produzidas através do gotejamento das soluções de alginato nas soluções de quitosana com a respectiva quantidade de sal definida no quadro 1. Utilizou-se uma bureta de 50 mL para realizar o gotejamento da solução de alginato (100 mL) a um béquer (500 mL) contendo a solução de quitosana (250 mL) sob agitação magnética branda. O processo de reticulação foi finalizado após 30 minutos do início do gotejamento e, a suspensão resultante foi agitada durante um curto intervalo de tempo antes da separação das beads e posterior lavagem.

Foram realizadas quatro distintas etapas de lavagem e secagem. Na primeira, as beads foram apenas separadas do sobrenadante da mistura envolvendo as soluções de quitosana/NaCl e alginato e secas à 35°C em estufa. Na segunda etapa as beads foram removidas da suspensão e lavadas três vezes com 25 mL de água destilada e acetona (1/1) e, posteriormente, secas à 25 °C. A terceira etapa foi realizada apenas com água destilada e a secagem à 25°C, ou seja as beads foram removidas da suspensão e lavadas apenas com água destilada (três vezes). Na quarta etapa, as beads foram removidas da suspensão, lavadas com água destilada e colocadas em membranas de diálise. A lavagem foi realizada por meio do processo de diálise e, posteriormente, as beads foram congeladas e liofilizadas (-50 °C, 72 h). Mais tarde, a caracterização das soluções poliméricas utilizadas no preparo das beads foi avaliada por meio dos valores obtidos de tensão superficial, condutividade e viscosidade. Além disso, a morfologia das beads foi analisada com o auxílio da técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

CARACTERIZAÇÃO DAS SOLUÇÕES POLIMÉRICAS

Quadro 2 - Propriedades das soluções de quitosana e quitosana/NaCl^a.

Ensaio (Tabela 1)	NaCl (% m/m)	γ (mN.m ⁻¹) ^b	Condutividade (mS.cm ⁻¹) ^b	Viscosidade (mPa.s) ^c
0	0	56,7±0.4	21,1±0.2	23,4±0.2
1 e 2	10	56,7±2.1	23,8±0.2	20,8±0.1
3 e 4	50	53,9±0.1	31,6±0.1	18,7±3.0
5	30	55,9±0.1	26,2±0.2	19,5±1.0

Fonte: Autoria Própria (2017).

$\gamma(\text{H}_2\text{O}) = 73 \text{ mN.m}^{-1}$; $\gamma(\text{Solução HCl } 0.1 \text{ mol L}^{-1}) = 77 \text{ mN.m}^{-1}$

Condutividade: água destilada (0.00153 mS.cm⁻¹); Solução HCl 0.1 mol L⁻¹ (33.6 mS.cm⁻¹)

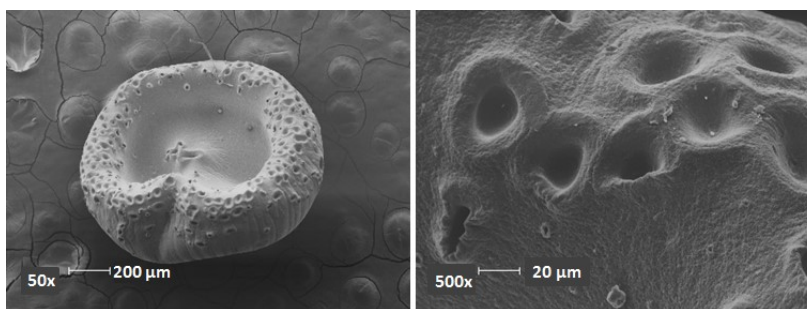
Foi observado que o sal presente nas soluções poliméricas favoreceu a diminuição da tensão superficial e diminuição da viscosidade da solução polimérica quitosana/NaCl (Quadro 2). Esse comportamento pode ser atribuído ao aumento da concentração das macromoléculas do polímero na interface ar-solução, devido à presença do sal. O NaCl torna a fase aquosa (bulk) menos favorável à presença do polímero, possibilitando a migração de macromoléculas de quitosana para a interface, promovendo uma redução na tensão superficial (DOS SANTOS, 2007). O sal adicionado na solução prefere interagir com o solvente, deixando a quitosana mais acessível para ocupar a superfície a interface do sistema. Devido ao aumento da concentração de NaCl, o solvente deixa de interagir com a solução polimérica e prefere interagir com os íons.

O aumento da concentração de sal nas soluções contribuiu para um aumento da condutividade devido ao aumento do número de íons proveniente da dissociação do sal. No quadro 1, é possível observar que não houve formação de beads no ensaio “zero”, condição na qual a quantidade de NaCl adicionada foi nula. O aumento da concentração de sal na solução de quitosana possibilitou a formação de beads mais consistentes. Dessa forma, constatou-se que a fim de ser obter hidrogéis beads de quitosana/alginate é necessário controlar a força iônica das soluções poliméricas. A presença de NaCl na solução de quitosana mantém a gota da solução de alginate no formato esférico.

CARACTERIZAÇÃO DO HIDROGEL POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

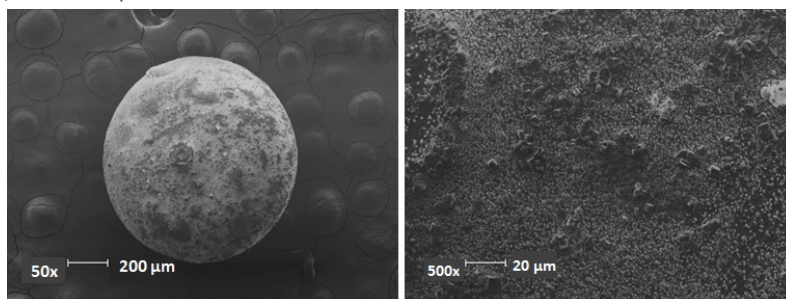
Os hidrogéis lavados com acetona/água (Etapa 2) ficaram com geometria deformada e repletas de orifícios devido à evaporação de moléculas de acetona durante a secagem do material (Figura 2).

Figura 2 - Hidrogel obtido na segunda etapa de lavagem/secagem (Hidrogel obtido no ensaio 1; Quadro 1)



Fonte: Pessoa (2017)

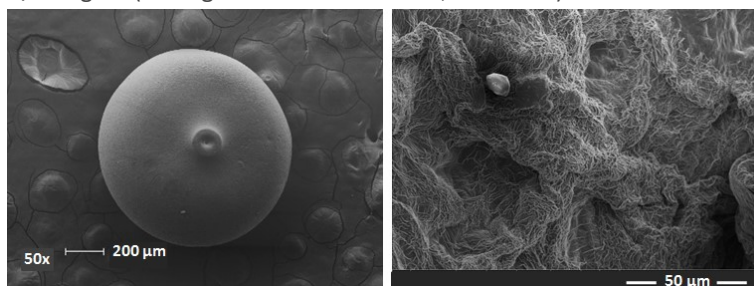
Figura 3 - Hidrogel obtido na primeira etapa de lavagem/secagem (Hidrogel obtido no ensaio 1; Quadro 1)



Fonte: Pessoa (2017)

A imagem de MEV na Figura 4 (painel esquerdo) representa uma imagem da amostra obtida na terceira etapa de lavagem/secagem). A Figura 4 (painel direito) ilustra a imagem da superfície de um hidrogel obtido após liofilização (etapa quatro de lavagem/secagem). A lavagem com água remove as impurezas de NaCl nas beads, porém não garante a remoção interna do sal dentro das amostras. O congelamento das amostras e posterior liofilização matam as beads com o tamanho real após lavagem e secagem (etapa 4).

Figura 4 - Painel esquerdo: Hidrogel obtido na terceira etapa de lavagem/secagem (Hidrogel obtido no ensaio 1; Quadro 1). Painel direito: Hidrogel obtido na quarta etapa de lavagem/secagem (Hidrogel obtido no ensaio 1; Quadro 1)



FONTE: Pessoal (2017)

CONCLUSÕES

Constatou-se que a fim de ser obter hidrogéis beads de quitosana/alginato é necessário controlar a força iônica das soluções poliméricas e o ensaio 1 (razão quitosana/alginato=2) foi considerado a melhor condição para posteriores estudos, uma vez que o hidrogel foi adquirido com menor quantidade de NaCl. O processo de lavagem e secagem influenciou diretamente na morfologia das beads, sendo a etapa quatro a melhor dentre todas as demais, uma vez que a mesma possibilitou a formação hidrogéis com diâmetro de 0,3 cm isentos de NaCl. A diálise garante a completa remoção do sal, tanto na superfície quanto no interior da amostra.

Hydrogels based on chitosan/alginate beads

ABSTRACT

OBJECTIVE: To obtain hydrogels from low-cost renewable sources, such as alginate-based polysaccharides and chitosan, avoiding "egg box" hydrogel system where the alginate is cross-linked with divalent or trivalent ions. **METHODS:** Beads were produced by dripping 0.5% (m/v) alginate solutions in hydrochloric acid (pH 2.5) in 1% (w / v) chitosan solutions, also in acid 0.1 mol.L⁻¹ hydrochloric acid with the respective amount of NaCl previously defined. Four different washing and drying steps were performed. The physicochemical properties of the polymer solutions used along the preparation of the beads were analyzed by values of surface tension, conductivity and viscosity. The morphology of the beads was analyzed with a Scanning Electron Microscopy (SEM). **RESULTS:** Increased surface tension and conductivity were obtained by increasing the amount of salt in the chitosan solutions and decreasing the viscosity. **CONCLUSIONS:** It is necessary to control the ionic strength of the polymer solutions in order to obtain chitosan / alginate beads and the chitosan / alginate ratio = 2 test with smaller amount of salt was considered the best condition for subsequent studies.

KEYWORDS: Hydrogels. Chitosan. Ionic Strength.

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao CNPq e Capes pelo apoio financeiro.

REFERÊNCIAS

GULREZ, S, et al. Hydrogels: Methods of Preparation, Characterisation and Applications, Progress in Molecular and Environmental Bioengineering - From Analysis and Modeling to Technology Applications, 2011. Disponível em: <https://www.researchgate.net/publication/241808349_Hydrogels_Methods_of_Preparation_Characterisation_and_Applications_in_Molecular_and_Environmental_Bioengineering>. Acesso em: 20 jun. de 2017.

FERNANDES, L. **Produção e caracterização de membranas de quitosana e quitosana com sulfato de condroitina para aplicações biomédicas**. UFRJ TCC Graduação em Engenharia de Materiais. 2009. Disponível em: <<http://monografias.poli.ufrj.br/monografias/monopoli10003532.pdf>>. Acesso em: 20 jun. de 2017.

DOS SANTOS, J., et al. **Medidas de tensão superficial de soluções aquosas de poliacrilamidas não-iônicas**. Anais 9º CBPol. 2007. Disponível em:<<https://www.ipen.br/biblioteca/cd/cbpol/2007/PDF/717.pdf>>. Acessado em: 12 jun de 2017.

Recebido: 31 ago. 2017.

Aprovado: 02 out. 2017.

Como citar:

LIMA, C. A. et. al. Hidrogéis de quitosana/alginato no formato beads. In: SEMINÁRIO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA E TECNOLÓGICA DA UTFPR, 22., 2017, Londrina. **Anais eletrônicos...** Londrina: UTFPR, 2017. Disponível em: <<https://eventos.utfpr.edu.br/sicite/sicite2017/index>>. Acesso em: 2017.

Correspondência:

Ana Carolina Coelho Lima

Praça Interventor Manoel Ribas, 125, Centro, Apucarana, Paraná, Brasil.

Direito autoral:

Este resumo expandido está licenciado sob os termos da Licença Creative Commons-Atribuição-Não Comercial 4.0 Internacional.

