



PREPARO E CARACTERIZAÇÃO DE BIOHIDROGEIS MAGNÉTICOS À BASE DE ALGINATO DE SÓDIO

Caroline C. de Amorim¹ (IC), Márcia P. M. Costa¹, Ivana L. M. Ferreira^{1*}

*Instituto de Química, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rua São Francisco Xavier, 524, PHLC,
sala 310, Maracanã, Rio de Janeiro, RJ, 20550-900*

*[*ivanalmellof@gmail.com](mailto:ivanalmellof@gmail.com); ivanamello@uerj.br*

Resumo: Neste trabalho, uma solução de alginato de sódio (ALG), de concentração 3 % (m/v), foi preparada e posteriormente, a solução polimérica foi dividida em duas partes, e a cada uma foi incorporado diferentes concentrações (1 e 3 %) de óxido de ferro, respectivamente. As soluções foram reticuladas com cloreto de cálcio (CaCl_2), formando assim, biohidrogéis magnéticos. O principal objetivo deste trabalho foi investigar a influência do material magnético em ambas as concentrações (1 e 3 %) na matriz de alginato de cálcio. As amostras foram caracterizadas quanto à sua morfologia através da microscopia eletrônica de varredura (SEM), microscopia eletrônica de transmissão (TEM), composição química (FTIR), e difração de raios X (DRX).

Palavras-chave: alginato de sódio; material magnético, nanocompósito; morfologia.

Introdução:

Hidrogéis são materiais tridimensionais (3D) com a capacidade de absorver grandes quantidades de água, mantendo a sua estabilidade dimensional e geralmente não cristalinas [1]. Já com relação as suas propriedades magnéticas, atualmente têm sido intensamente estudados, principalmente quando se trata da preservação ambiental. Tais propriedades têm sido alcançadas por meio da adição de óxido de ferro (magnetita) na matriz polimérica. Por outro lado, os hidrogéis podem ser reticulados com compostos catiônicos, uma vez que sua matriz fisicamente possui domínios físicos associados com os emaranhados da cadeia: interação hidrofóbica, ligação de hidrogênio, cristalinidade, e/ou complexação iônica, no caso de reticulações [2]. Uma das vantagens buscadas na utilização desses polímeros naturais, além de serem atóxicos e hidrofílicos, se dá pelo fato de não necessitarem de solventes orgânicos para sua solubilização e assim, sendo bastante atrativos para a sua utilização em meio ambiente, possuindo uma alta biodegradabilidade [5, 4].

Neste presente trabalho, biohidrogéis foram preparados a partir da mistura de alginato de sódio (ALG), um polissacarídeo que é retirado das algas marinhas marrons, o qual é um copolímero linear composto pelos resíduos dos ácidos manurônico e gulurônico arranjados em estrutura de blocos, que são capazes de formar géis em temperatura ambiente, por meio de reação com cátions divalentes., formando uma estrutura reticulada tridimensional (3D) das cadeias do polímero. Tal reticulação visa o aumento da resistência mecânica e das propriedades de barreira do alginato, fazendo com que o biohidrogel seja insolúvel em água. (DONG *et al.*, 2006). A síntese do óxido de ferro utilizado, foi baseada na técnica de coprecipitação (TSENG *et al.*, 2007), na qual o material magnético produzido foi modificado com ácido oleico (C₁₈H₃₄O₂). Para atingir o objetivo, foram feitos estudos a respeito da influência da adição da óxido de ferro, em diferentes concentrações (1 e 3 %), no biohidrogel à base de alginato de cálcio. Para isto, as amostras foram caracterizadas através de análises da morfologia quanto ao tamanho das partículas (TEM), composição química (FTIR), e difração de raios X (DRX).

METODOLOGIA:

Síntese do material magnético: Para sintetizar maghemita, 14 g de sulfato ferroso (FeSO₄) e 27 g de cloreto férrico (FeCl₃) foram dissolvidos em 50 mL de água, em dois béqueres separados, ambos sob agitação magnética. Em seguida, as duas soluções foram combinadas em um frasco de 500 mL contendo 130 mL de hidróxido de amônio (NH₄OH concentrado) e 10 mL de ácido oleico (C₁₈H₃₄O₂). O balão foi mantido em um banho termostatizado à 80°C por 30 – 40 minutos, depois deixado em repouso à temperatura ambiente (± 25°C). Após o preparo do material, o pH do meio foi ajustado através de constante lavagem de solução de etanol + água diariamente, por uma semana, até que o pH chegasse ao valor desejado, o pH=7. Guardou-se o material em pote de vidro com proteção à luz.

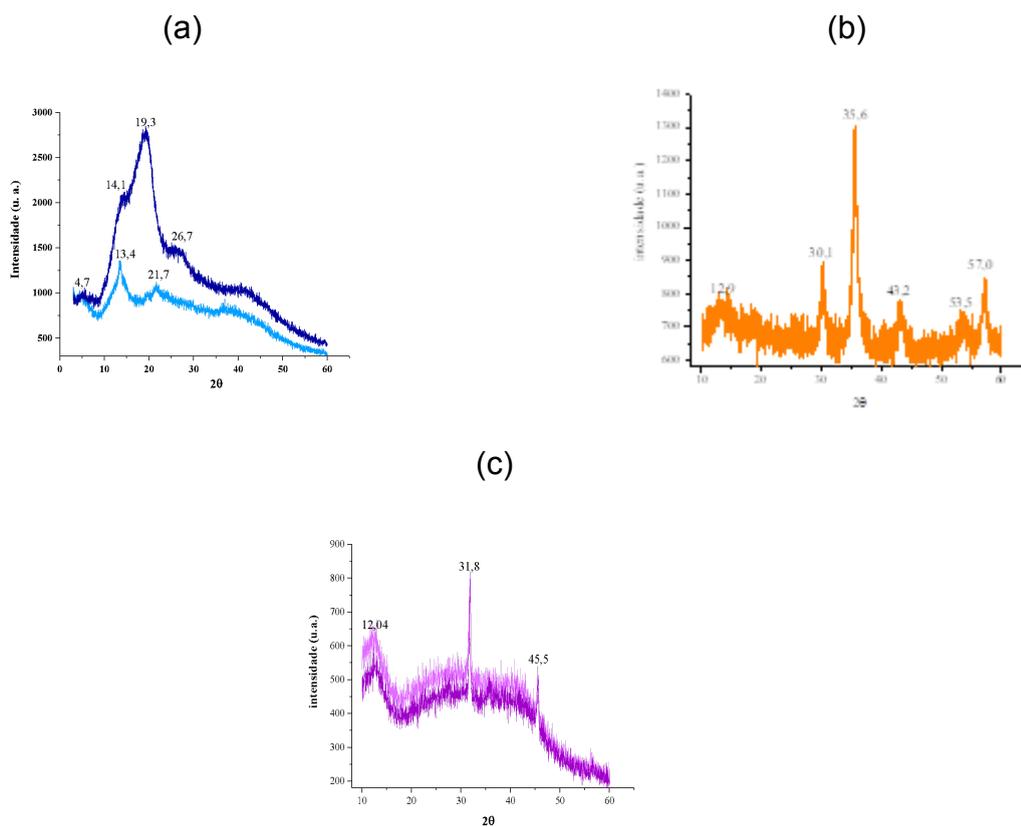
Síntese dos biohidrogeis: Para o preparo da solução do polissacarídeo, adicionou-se 3g de alginato de sódio (Sigma-aldrich) para 100 mL de água, deixando-o sob agitação magnética, durante 24h. O preparo da solução de cloreto de cálcio (CaCl₂) (Sigma-aldrich) 0,3 mol/L, envolveu 0,83 g

do sal em 100 mL de água. Após o preparo de ambas soluções, cerca de 1 e 3 % do óxido de ferro foi adicionado na solução de alginato de sódio, sob agitação mecânica, durante 20 minutos. Em seguida, o reticulante catiônico (CaCl_2) foi acrescentado. Os biohidrogéis formados foram lavados em água deionizada, congelados e liofilizados durante 48h. As estruturas cristalina/amorfa dos biohidrogéis foram analisadas em um difratômetro de raios-X (DRX), a composição química foi avaliada por espectroscopia na região do infravermelho (FTIR), quanto seu tamanho de partículas foi avaliado por microscopia eletrônica de transmissão (TEM), sua morfologia por microscopia eletrônica de varredura (SEM) e também seu teste prático em relação à resposta ao um estímulo de um ímã.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

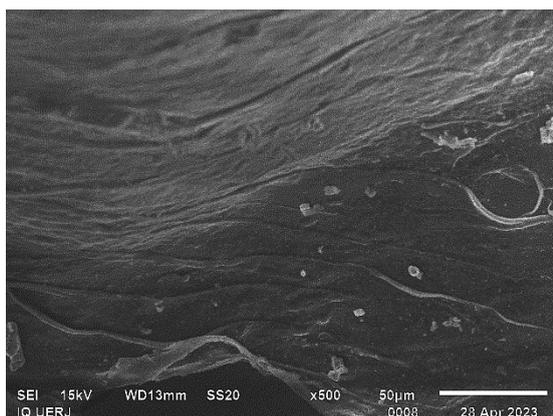
A Figura 1 apresenta o difratograma de raios-X do polissacarídeo (alginato), com e sem CaCl_2 (a), do material magnético (MM) (b) e das composições (c). Foi possível observar que enquanto o alginato de sódio apresentou um pico em $2\theta \sim 14$, indicativo da sua cristalinidade, um outro pico em $2\theta \sim 21$, relacionado à porção amorfa do polissacarídeo, o alginato de cálcio apresentou um difratograma totalmente diferente (Figura 1a) devido à presença do reticulante (CaCl_2). A perda da cristalinidade e o aumento da rigidez da cadeia polimérica do alginato, ficou evidente quando o biopolímero é reticulado com os íons Ca^{2+} . O difratograma (Fig. 1b) confirmou a natureza química do material magnético, indicando a maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) como o material sintetizado pelos picos $2\theta = 30,1; 35,6; 43,2; 53,5$ e $57,0^\circ$. O difratograma (Fig. 1c), referente as composições de ALG-Ca + MM tiveram o mesmo perfil, onde se observou o comportamento amorfo em ambas as composições e a presença da maghemita.

Fig. 1. Espectros de DRX: ■ ALG-Na; ■ ALG-Ca; ■ material magnético puro; ■ ALG-Ca + 1% material magnético; ■ ALG-Ca + 3% material magnético.



A Figura 2 apresenta a superfície das amostras dos biohidrogéis observada por microscopia eletrônica de varredura (SEM).

(a)



(b)

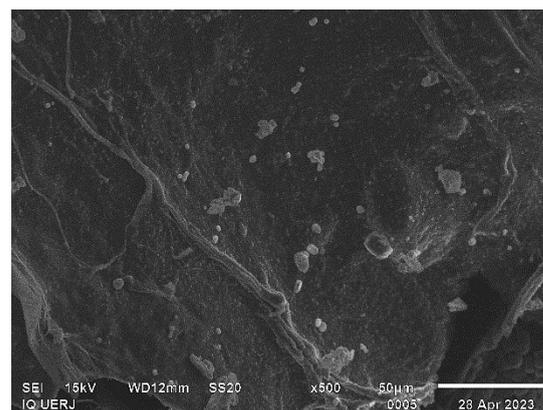


Fig. 2. Micrografias de SEM das amostras de biohidrogel com MM: (a) 1 % e (b) 3 %.

Foi possível observar uma certa topografia rugosa e rígida, provavelmente devido ao agente reticulador, cloreto de cálcio.

Já na microscopia eletrônica de transmissão, foi possível analisar o tamanho das partículas do material magnético produzido, conforme mostrado na Figura 3.

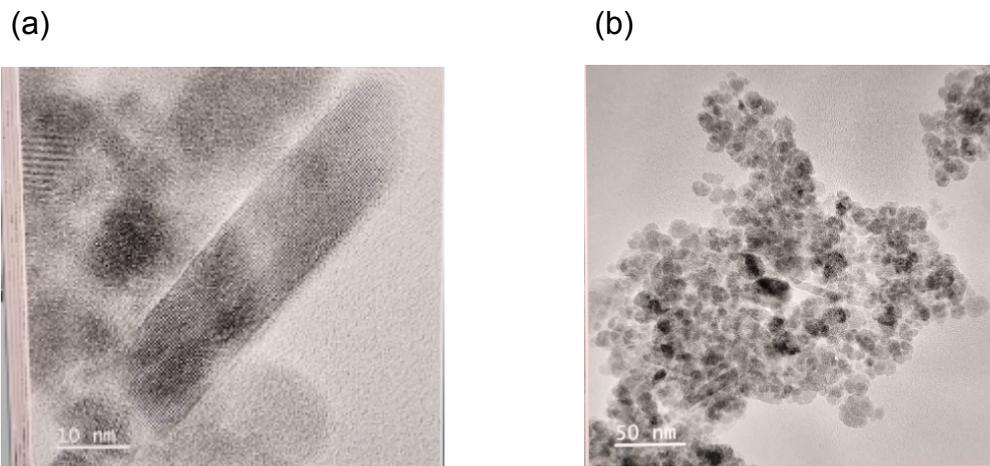


Fig.3. Micrografias de TEM do material magnético sintetizado.

Na Figura 3, o óxido de ferro produzido se mostrou com tamanhos nanométricos (10-50 nm), com isso confirmando que o biohidrogel sintetizado, é de fato, um bionanocompósito.

Na Figura 4 foi possível observar, em prática, a resposta da amostra de biohidrogel à resposta do estímulo com um ímã, ou seja, a magnetização do nanocompósito. Na concentração maior de MM, ou seja, 3% de maghemita (a), a resposta foi mais rápida e mais aparente.

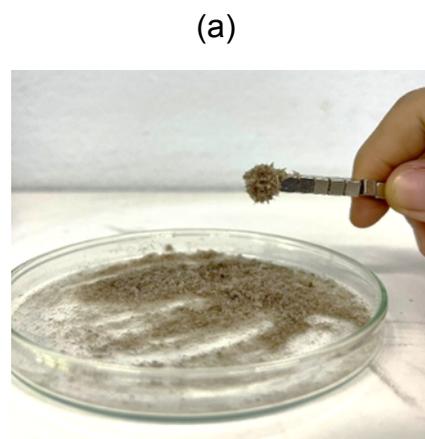


Fig.4. Biohidrogel com 3% maghemita.

A Figura 5, mostra o resultado das análises de FTIR das amostras de biohidrogel.

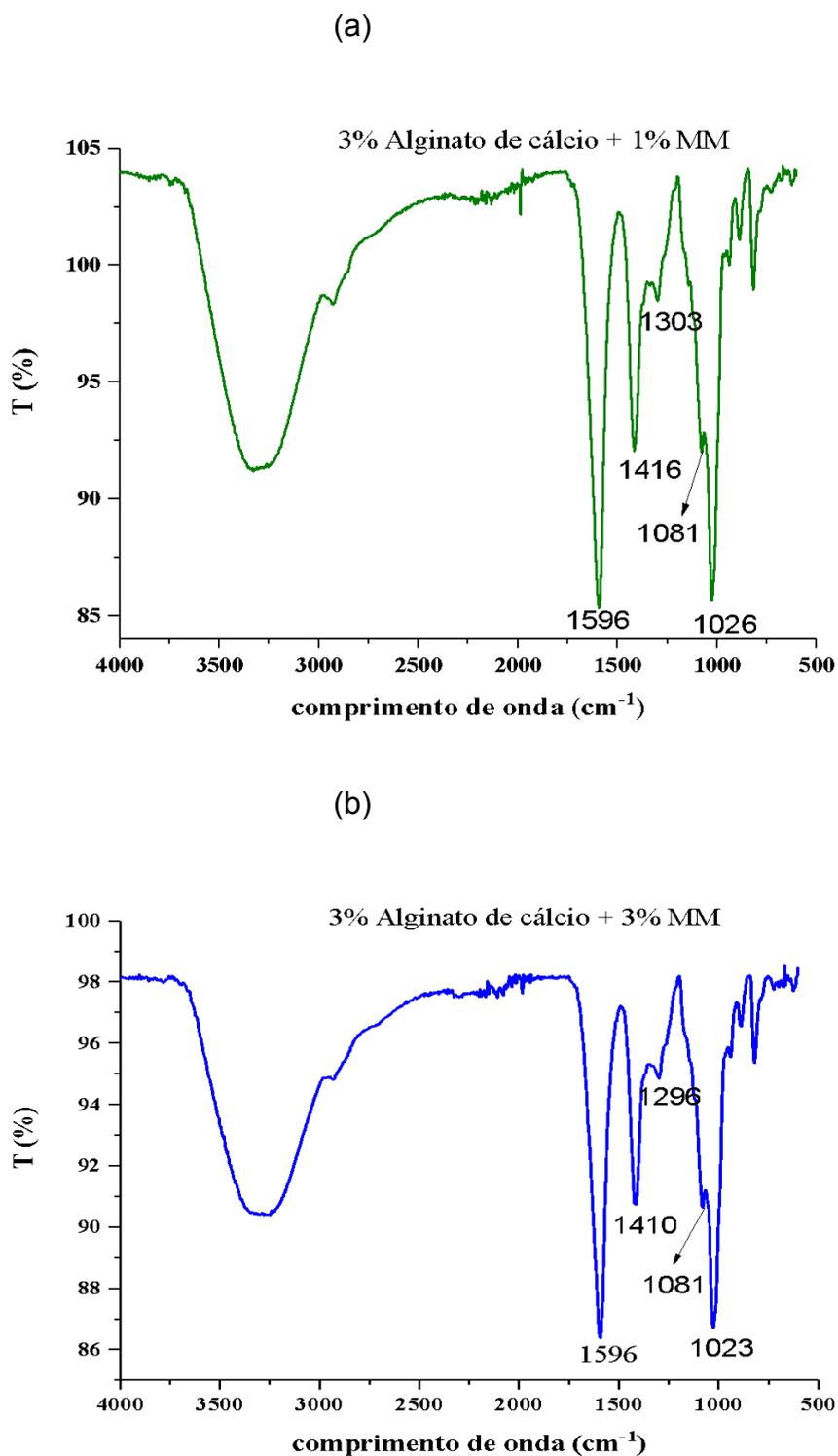


Fig. 5 – Espectros de FTIR dos biohidrogéis preparados com: a) 1 % de maghemita e (b) 3 % de maguemita.

Ao analisar a composição dos biohidrogéis, foi possível observar que o material apresentou os principais grupos funcionais do alginato. A banda larga na região de 3500 e 3000 cm^{-1} , presente nos espectros de todas as amostras, é relacionada ao estiramento de grupos OH envolvidos em ligações de hidrogênio. Grupos carboxílicos complexados exibem duas bandas características: estiramento assimétrico em torno de 1596 cm^{-1} e estiramento simétrico em 1407 cm^{-1} . Entre 1000-1400 cm^{-1} há sobreposição de bandas relacionadas às vibrações das ligações C-C (1100-1350 cm^{-1}), C-H (1100-1300 cm^{-1}) e C-O-C (1030 cm^{-1}) (CHEONG, 2008; FILIPIUK, 2005; HUANG, 1999). Fez-se a comparação entre as diferentes concentrações de MM nas amostras e pode-se observar que em geral, as amostras tiveram bandas com picos semelhantes. Tal semelhança se deu ao fato das vibrações assimétricas dos grupos COO tenderam a ser deslocadas para comprimentos de onda menores e as vibrações simétricas para comprimentos de onda maiores, por isso provavelmente ambas podem ter ocorrido a coordenação do tipo quelação bidentada entre os carboxilatos do alginato e os íons Ca^{2+} . As bandas em 1596 cm^{-1} e os próximos a 1023-1026 cm^{-1} são referentes a concentração do material magnético usado (1 e 3%).

Conclusão

Os resultados demonstraram que a perda de cristalinidade e o aumento da rigidez da cadeia polimérica de alginato ficaram evidentes quando analisados por difratometria DRX, mostrando que o biopolímero foi reticulado com íons Ca^{2+} . Concluiu-se também que, a partir da análise por microscopia eletrônica de transmissão, o material magnético sintetizado apresentou tamanho nanométrico. Pelos espectros de FTIR, foi possível observar bandas características da interação entre o alginato de cálcio e o ferro. As amostras apresentaram ainda resposta ao estímulo de um ímã, evidenciando assim, serem nanocompósitos magnéticos com potencial para serem aplicados na remoção de metais pesados no tratamento de efluentes.

Agradecimentos

As autoras agradecem à Fundação Carlos Chagas Filho de Amparo à Pesquisa do Estado do Rio de Janeiro (FAPERJ) e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), pelo auxílio financeiro.

Referências Bibliográficas

1. A. Patel; K. Mequanint. In: Biomedical Engineering – Frontiers and Challenges. Cap. 14, p. 275.
2. M. R. Moura; A. F. Rubira; E. C. Muniz. *Polímeros: Ciência e Tecnologia* 2008, 18, (2), 132.
3. J. Berger; M. Reist; J. M. Mayer; O. Felt; R. Gurny. *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics* 2004, 57, 19.
4. M. R. Guilherme; F. A. Aouada; A. R. Fajardo; A. F. Martins; A. T. Paulino; M. F.T. Davi; A. F. Rubira; E. C. Muniz. *European Polymer Journal* 2015, 72, 365.
5. T. R. Hoare; D. S. Kohane. *Polymer* 2008,49, (8), 1993.
6. O. B. G. Assis; V. L. Silva. *Polímeros: Ciência e Tecnologia* 2003, 13, (4), 223.
7. M. Borgogna; B. Bellich; A. Cesàro. *Marine Drugs* 2011, 9, 2572.
8. M. C. Koetting; J.T. Peters; S. D. Steichen; N. A. Peppas. *Materials Science and Engineering R* 2015, 93.
9. CHEONG, M.; ZHITOMIRSKI, I. Electrodeposition of alginic acid and composite films. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical Engineering Aspects*, v. 328, p. 73-78;
10. HUANG, R. Y. M.; PAL, R.; MOON, G. Y. Characteristics of sodium alginate membranes for the pervaporation dehydration of ethanol-water and isopropanol-water mixtures. *Journal of Membrane Science*, v. 160, p. 101-113, 1999.2008.

PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF MAGNETIC BIOHYDROGELS BASED ON SODIUM ALGINATE

ABSTRACT: In this present work, a sodium alginate (ALG) solution with a concentration of 3% (m/v), was prepared and subsequently, the polymeric solution was divided into two parts and different concentrations (1 and 3%) were incorporated into each part of iron oxide, respectively. The solutions were cross-linked with calcium chloride (CaCl_2), thus forming magnetic biohydrogels. The main objective of this work was to investigate the influence of the magnetic material at both concentrations (1 and 3%) in the calcium alginate matrix. The samples were characterized in terms of their morphology using scanning electron microscopy (SEM), transmission electron microscopy (TEM), chemical composition (FTIR), and X-ray diffraction (XRD).

KEYWORDS: sodium alginate; magnetic material; nanocomposite; morphology.