



INFLUÊNCIA DO pH NA MORFOLOGIA E NO GRAU DE INTUMESCIMENTO DO COMPLEXO POLIELETROLÍTICO - ÁGAR E QUITOSANA

Barbosa, L. B.; da Costa, M. P. M.; Ferreira, I. L. M. ^{(1)*}:

¹Instituto 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**

RESUMO

Neste estudo, biohidrogéis foram produzidos fisicamente, a partir da combinação de dois polissacarídeos de cargas opostas, ágar e quitosana (AG/QUI), em diferentes razões volumétricas. Ágar, um polissacarídeo extraído das paredes celulares de algas vermelhas. A quitosana, o segundo biopolímero mais abundante derivado da quitina. O pH do ágar foi variado na faixa de 4, 5 e 6. A concentração de ambas as soluções de polissacarídeos foi de 1,0 % m/v e a razão volumétrica da mistura AG/QUI foi de 1:1, 1:2 e 2:1. O material produzido teve uma absorção em água superior a 1000 %, sendo classificado como um material superabsorvente. Análise morfológica mostrou uma superfície porosa com tamanho de poros variados. Foi possível concluir que os biohidrogéis apresentaram alterações significativas na capacidade de intumescimento em água, em função do pH do ágar. Podendo ter a aplicabilidade no tratamento de efluentes.

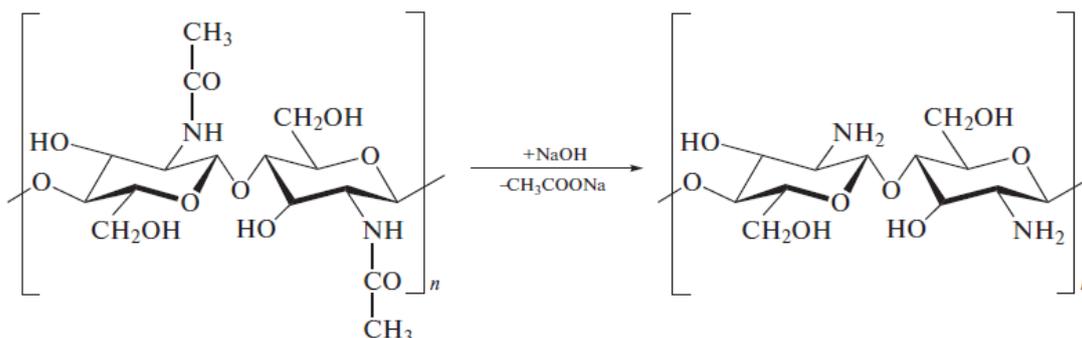
Palavra-chave: ágar, quitosana, morfologia, complexo polieletrolítico, grau de intumescimento

INTRODUÇÃO

Hidrogéis são materiais tridimensionais (3D), geralmente não cristalinos, com capacidade de absorver grandes quantidades de água, mantendo a sua estabilidade dimensional [1]. A grande vantagem de utilizar os polímeros naturais, além de serem atóxicos e hidrofílicos, não necessitam de solventes orgânicos para sua solubilização, sendo bastante atrativos em virtude de apresentarem biodegradabilidade e biocompatibilidade [2,3]. Neste trabalho, biohidrogéis foram preparados a partir da combinação de dois polissacarídeos

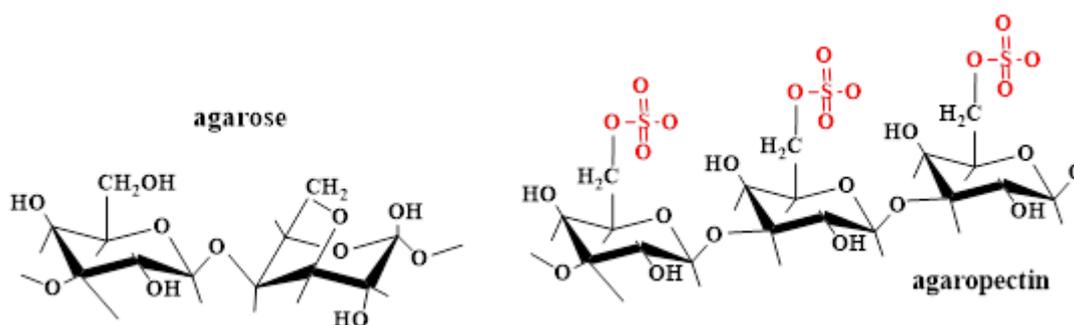
ágar (AG) e quitosana (QUI) na mesma concentração e em diferentes razões volumétricas. A quitosana, um polissacarídeo produzido pela desacetilação da quitina (Fig.1), é amplamente usada, devido as suas propriedades de bioconversão e biocompatibilidade [4].

Figura 1 – Desacetilação da quitina.



O ágar é um hidrocoloide extraído de algas vermelhas (*Rhodophyta*) denominadas agarófitas. Tem propriedades gelificantes sendo aplicado nas indústrias: alimentícia, médica e farmacêuticas [8, 9]. O ágar apresenta estrutura repetida de β-D-galactopiranosose ligada em 1,3 alternada e 3,6-anidro-α-L-ligada em 1,4 galactopiranosose; também contém ésteres de sulfato, metoxila e piruvato (Fig. 2) [5].

Figura 2 – Estrutura molecular do ágar-ágar



Neste trabalho, foram preparados biohidrogéis sem a utilização de agente reticulante. O principal objetivo foi averiguar a variação da morfologia e do grau de intumescimento em relação à variação do pH do ágar, com o propósito de ser aplicável no tratamento de efluentes.

MATERIAIS E MÉTODOS

Inicialmente, uma solução acidificada de quitosana (QUI– 94 % GD) (Sigma-aldrich) e uma solução de ágar (Sigma-Aldrich) foram preparadas, separadamente, na concentração de 1%. O pH foi ajustado nos seguintes valores: 4, 5 e 6. As soluções foram misturadas de forma a obter uma composição de razão 1:1, 2:1 e 1:2 (AG/QUI). O pH da mistura final do hidrogel foi ajustado para 7 com hidróxido de sódio a 2 mol/L em cada composição. A mistura final foi deixada em agitação magnética por 24 horas a temperatura ambiente. Após este tempo, as amostras foram lavadas com água deionizada, congeladas e liofilizadas durante 48 horas.

Caracterização

Grau de intumescimento (GI)

Para determinação do grau de intumescimento, os hidrogéis secos foram pesados e colocados em *beckers* de 50 mL. Em seguida, foi adicionado um volume de água destilada suficiente para cobrir toda a amostra. As amostras foram submetidas a tempos variados de intumescimento (1, 3, 6 e 24 horas). O grau de intumescimento (GI) foi calculado conforme Equação A.

$$GI = \frac{M_f - M_0}{M_0} \times 100 \quad (A)$$

Onde “ M_t ” é a massa da amostra inchada no tempo t , e M_0 é a massa inicial da amostra antes do inchamento.

Caracterização morfológica

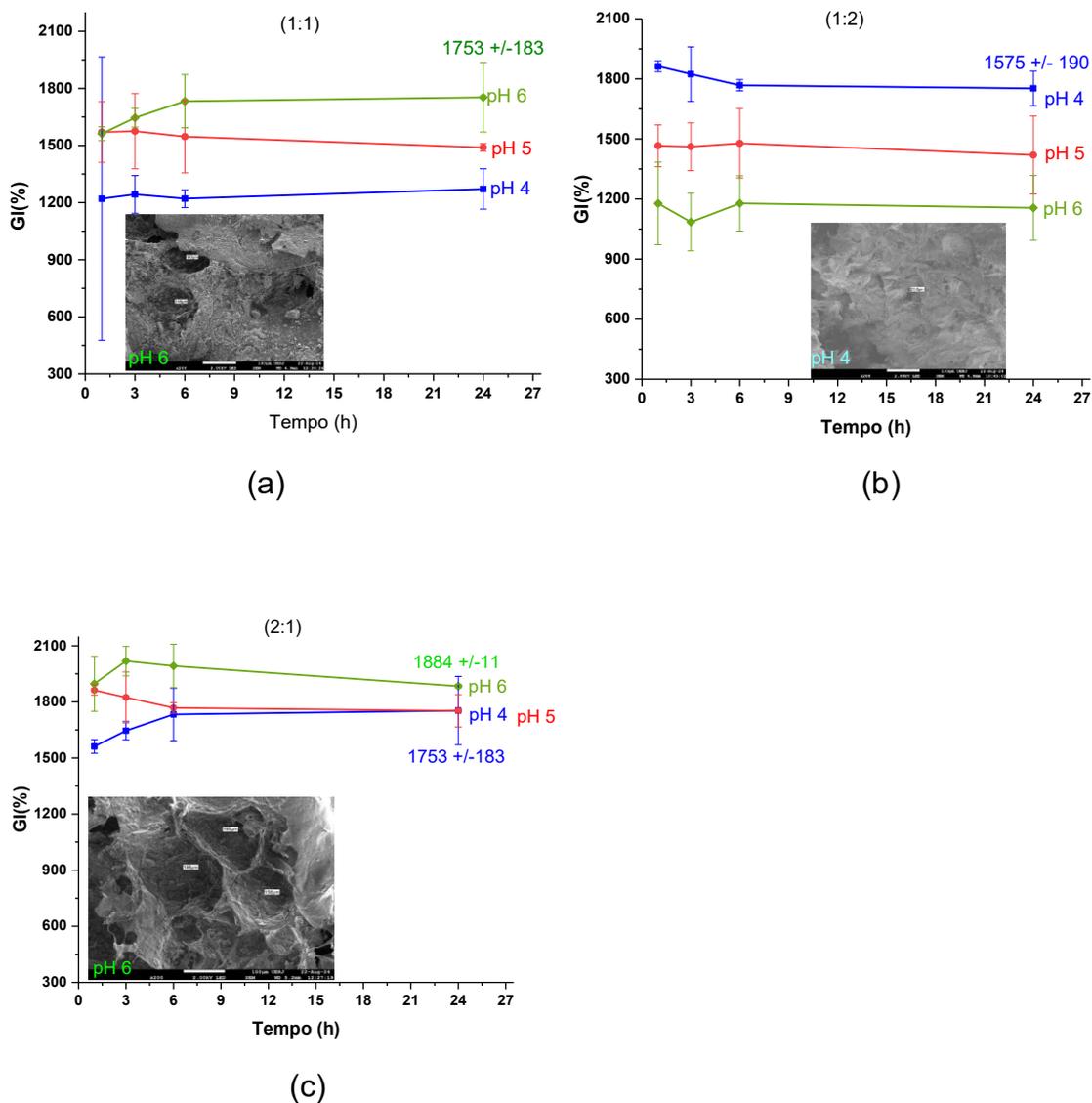
A morfologia dos hidrogéis de AG/QUI, foi analisada por microscopia eletrônica de varredura (SEM) com voltagem de operação de 2 kV e distância de trabalho (WD) de 4,8 mm, sob atmosfera de nitrogênio. As amostras liofilizadas foram cortadas com uma lâmina, com o intuito de se observar a parte interna,

fixadas em suporte adequado com fita de carbono e analisadas em microscópio eletrônico JEOL, modelo JSM-6510LV e não necessitaram de metalização.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

A Figura 3 apresenta o perfil de intumescimento das amostras produzidas. O tempo de intumescimento (1, 3, 6 e 24 horas) dos hidrogéis foi avaliado para cada amostra em triplicata.

Figura 3 – Influência do pH sobre o grau de intumescimento (GI %) e a morfologia dos biohidrogéis preparados nas razões (AG:QUI): (a) 1:1, (b) 1:2 e (c) 2:1.



Percebe-se que, independentemente da razão volumétrica e do pH, todas as amostras analisadas podem ser consideradas como superabsorventes, pois os resultados de intumescimento foram superiores a 1000 % de absorção em água.

Na Fig. 3 (a) mostra a composição de AG/QUI na razão AG/QUI =1:1 em diferentes pHs. Foi possível verificar que nessa razão e em pH = 6 o intumescimento foi maior devido a elevada concentração dos íons (SO_3^-) provenientes do ágar e a diminuição de íons amino (NH_3^+) da quitosana.

A composição de AG/QUI = 1:2 da Fig. 3 (b) apresenta um maior intumescimento em pH 4. Este resultado pode ter sido causado pela elevada protonação dos grupos amino (NH_3^+), os quais estão em maior quantidade causada pelo pH do meio e assim, causando uma repulsão eletrostática, consequentemente, um aumento no intumescimento.

O intumescimento observado na razão AG/QUI = 2:1 em pH = 6 (Fig. 3 (c)), sugere que houve um aumento na concentração dos íons (SO_3^-) e a diminuição de íons amino (NH_3^+) favorecido pelo pH, assim, proporcionando uma repulsão eletrostática e logo um intumescimento maior. Em pH = 4, os íons aminos estão em uma concentração mais elevada e, portanto, alguns desses trechos de cadeias da quitosana interagem com os trechos das cadeias do ágar ocorrendo uma queda no intumescimento nesta mesma razão como observado na Fig. 3 (c).

As micrografias de SEM apresentadas em detalhe na Fig. 3, corroboram com os resultados de intumescimento. Uma superfície com maior aumento nos poros na Fig. 3 (c) foi observada, o que eleva a capacidade de inchaço do biopolímero. Portanto, pode-se concluir que o pH influenciou na morfologia e no grau de intumescimento dos biohidrogéis.

CONCLUSÃO

Os dados experimentais mostraram que a formação dos biohidrogéis ocorreu através das interações eletrostáticas dos grupos NH_3^+

e sulfóxido dos biopolímeros. Tanto o grau de intumescimento quanto a morfologia, são propriedades influenciáveis pelas condições reacionais de pH do ágar e pelas razões volumétricas entre os dois polissacarídeos. Todos os biohidrogéis apresentaram-se como materiais superabsorventes. Os maiores valores de GI foram observados no pH= 6 (ágar) na razão de 2:1 e 1:1. Os biohidrogéis produzidos neste trabalho abrem novas possibilidades de usar esse material como um meio de tratamento de efluentes.

REFERÊNCIAS

- 1- G. M. GENEVRO. Obtenção e caracterização de membranas microestruturadas de quitosana e glocomanana para produção de curativos Dissertação (Mestrado em engenharia química), Universidade Estadual de Campinas/ Unicamp.2013.
- 2- T. R. HOARE; D. S. KOHANE. Hydrogels in drug delivery: progress and challenges. POLYMER, v. 8, p. 1993, 2007,. doi.org/10.1016/j.polymer.2008.01.027.
- 3- O. B. G. Assis; V. L. Silva. Polímeros: Ciência e Tecnologia 2003, 13 (4), 223.
- 4 - Davydova, V.N., Yermak, I.M. The Conformation of Chitosan Molecules in Aqueous Solutions. BIOPHYSICS, v. 63, p. 501–511, 2018. doi.org/10.1134/S000635091804005X.
- 5 - C. Araki. Structure of the agarose constituent of agar-agar. BULLETIN OF THE CHEMICAL SOCIETY OF JAPAN, v.29, p. 543-544, 1956 <https://doi.org/10.1246/bcsj.29.543>.
- 6-SARKAR, G. SAHOO, S. K. SWAIN. Nanoclay sandwiched reduced graphene oxide filled macroporous polyacrylamide-agar hybrid hydrogel as an adsorbent for dye decontamination, NANO-STRUCTURES AND NANO-OBJECTS,v.23,p. 100507,2020. <https://doi.org/10.1016/j.nanoso.2020.100507>.
- 7- G. BOOPATHI, S. PUGALENDHI, S . SELVASEKARAPANDIAN, M. PREMALATHA, S. MONISHA & G. ARISTATIL. Development of proton conducting biopolymer membrane based on agar–agar for fuel cell. IONICS, v.23, p.2781–2790,2017 <https://doi.org/10.1007/s11581-016-1876-x>.
- 8- COSTA, M. P. M. et al. Sodium alginate/chitosan/glyphosate superabsorbent bio-foam as a release system for herbicide. JOURNAL OF APPLIED POLYMER SCIENCE, v. 139,p. 51776, 2022. <https://doi.org/10.1002/app.51776>.

TITLE

INFLUENCE OF pH ON THE MORPHOLOGY AND DEGREE OF SWELLING OF THE POLYELECTROLYTE COMPLEX - AGAR AND CHITOSAN

ABSTRACT

In this study, biohydrogels were physically produced from the combination of two polysaccharides with opposite charges, agar and chitosan (AG/QUI), in different volumetric ratios. Agar, a polysaccharide extracted from the cell walls of red algae. Chitosan, the second most abundant biopolymer derived from chitin. The pH of the agar was varied in the range of 4, 5 and 6. The concentration of both polysaccharide solutions was 1.0% w/v and the volumetric ratio of the AG/QUI mixture was 1:1,1:2 and 2 :1. The material produced had a water absorption greater than 1000%, being classified as a superabsorbent material. Morphological analysis showed a porous surface with varying pore sizes. It was possible to conclude that the biohydrogels showed significant changes in swelling capacity in water, depending on the pH of the agar. It may have applicability in the treatment of effluents.

Keyword: agar, chitosan, morphology, polyelectrolyte complex, degree of swelling