

SÍNTESE DE NANOPARTÍCULAS UTILIZANDO A GOMA XANTANA CARBOXIMETILADA PARA A ADSORÇÃO DE ÍONS DE Pb^{2+}

Marcos V. N. Celestino¹; Henety N. Pinheiro¹; Flávia F. Veloso¹; Flávia O. M. S. Abreu¹

¹. Centro de ciências e tecnologia, Universidade Estadual do Ceará
marcos.celestino@aluno.uece.br

Palavras-Chave: Polissacarídeos, Carboximetilação, Complexação Polieletrônica

Introdução

Polissacarídeos são polímeros que podem ser encontrados na natureza através de vias naturais, como animais, plantas ou processos de fermentação microbológica (Celestino et al, 2024). A exploração destes polímeros, ocorre através dos seus exsudatos, que surgem como um mecanismo de defesa natural das plantas (Araújo, 2022).

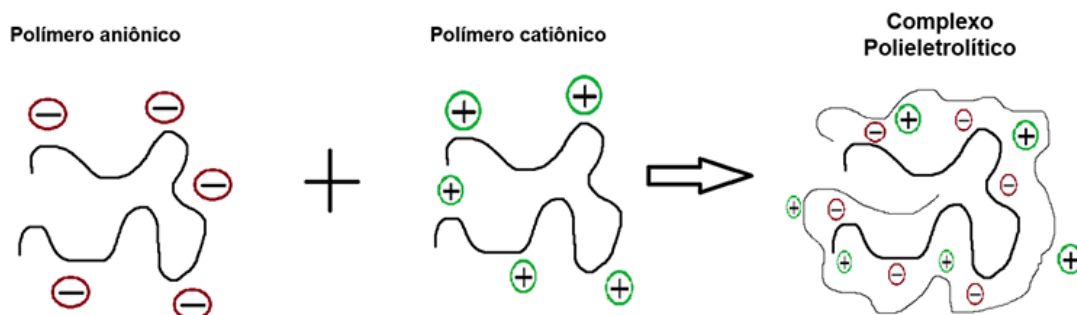
As gomas naturais é a forma comumente estudada, para a exploração dos polissacarídeos. Essas gomas são procuradas constantemente por ter propriedades como: Alto peso molecular, constantemente serem solúveis em água e por ter um pH e temperatura com uma ampla variedade (Pinheiro, 2021). A goma Xantana (GX) faz parte de uma classe de polissacarídeos hidrossolúveis e a sua síntese é realizada por uma bactéria fitopatogênica do gênero *Xanthomonas*. A goma xantana, solubilizada em água, possui alta viscosidade, sendo considerada pseudoplástica (Nery et al., 2008).

A mudança na estrutura química dos polímeros tem sido é um tópico recente. Se trata da adição de novas propriedades funcionais ou melhorar características já existentes nestes polímeros (Gonçalves; Araújo, 2011). A carboximetilação é um processo, do qual traz para o polímero características como o aumento da solubilidade das moléculas e assim, trazendo o aumento da área de contato da molécula com seu receptor (Gervásio, 2019). Esse processo possui dois métodos principais, sendo eles a alcalinização e eterificação. A modificação por carboximetilação pode potencializar o efeito adsorvente, pois irá aumentar a carga iônica do polissacarídeo, tornando-o mais reativo em reações que envolvem cátions (como íons metálicos).

Nanopartículas possuem um tamanho entre 1-1000 (nm). Elas apresentam granulometria reduzida, tornando-as alvo de pesquisa para diversas aplicações. Elas possuem algumas vantagens, como facilidade na passagem de barreiras biológicas, captação a nível intracelular e também atuam como proteção ao encapsular moléculas mais estáveis, ajudando assim a controlar alguns fatores, como o pH (Bezerra, 2016).

A complexação polieletrônica é o processo de síntese dessas nanopartículas que mais é escolhido. Isso se deve pela facilidade como execução rápida, possibilidade de operação em temperatura ambiente, agitação intermediária e por ser também um processo menos invasivo. As interações eletrostáticas presentes em soluções aquosas, por meio de interações hidrofóbicas, ligações de hidrogênio ou força de Van der Waals, ocorre a complexação de polieletrólitos de cargas opostas, como mostrado na figura 1 (Brito, 2017).

Figura 1: Formação de complexo polieletrônico



Fonte: Adaptado de SOMBRA, 2013.

A reticulação iônica é um dos métodos utilizados para a produção de nanopartículas, onde os reticulantes são moléculas de baixo peso molecular e apresentam grupos funcionais reativos capazes de formar uma ponte entre cadeias poliméricas. Neste tipo de reticulação, geralmente são utilizados agentes como o ácido sulfúrico ou tripolifosfato, podendo ser por processo homogêneo ou heterogêneo, onde ocorre uma ligação iônica entre as cadeias poliméricas (Júnior, 2008).

Ambiente aquosos geralmente são contaminados por metais pesados, seja pelo descarte doméstico ou por meio de efluentes industriais. Quando nos referimos ao tratamento de águas contaminadas por metais como o chumbo, procedimentos tradicionais não são eficientes. Por ser um metal não biodegradável, tende a permanecer durante longos períodos no ambiente. A intoxicação por chumbo é uma preocupação mundial, pois há um percentual considerável encontrado em resíduos industriais. Este metal traz sérios riscos quando solubilizado dentro do organismo, podendo levar o indivíduo a graves consequências (Jesus et al., 2011).

Esse metal pesado em contato com o organismo pode alterar o sistema neurológico, nervoso, renal, hematológico, entre outros sistemas do organismo. A contaminação de corpos aquáticos ocorre devida a erosão do Chumbo. Em condições naturais, o transporte de chumbo do solo para as águas tende a ser lento, entretanto, em situação de elevada acidez, o seu transporte tende a ser mais rápido. Em meio aquático, esse metal irá se dividir em duas fases, aquosa e sedimentar, onde um pequeno percentual irá ser encontrado dissolvido na água e isso irá depender de sais e agentes complexantes orgânicos presentes no meio, além dos fatores citados (Munhoz, 2010).

É importante salientar que esse metal mesmo em concentrações baixas é altamente tóxico. Não existe um nível de chumbo no sangue que não produza efeitos colaterais. A dose letal irá variar de para cada indivíduo de acordo com idade, peso e outros fatores biológicos (Barbosa, 2016). O objetivo deste trabalho foi sintetizar nanopartículas à base de quitosana com goma xantana carboximetilada e realizar a avaliação de adsorção de Pb^{2+} em solução aquosa.

Material e Métodos

Reagentes utilizados: Ácido acético, ácido Cloroacético, Etanol (Neon) Ácido Clorídrico, Cloreto de sódio, Goma Xantana, Hidróxido de Potássio, Hidróxido de Sódio e Tripolifosfato de Sódio (Dinâmica).

A carboximetilação da goma xantana seguiu Yahoum, Moulai-Mostefa e Cerf (2016), usando 5 g da goma em 100 mL de etanol com agitação por 30 min, 5 mL de NaOH ($16 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$), e adição lenta de ácido monocloroacético, aquecido a 60°C por 4 h. O pH foi

neutralizado com KOH ($0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$), e o produto filtrado e lavado com etanol (96%) e acetona. Foram avaliadas as proporções goma/ácido 1:3 e 1:6 (Tabela 2).

Tabela 2: Procedimento de carboximetilação

Amostra	Goma (g)	Volume NaOH 16 Mol.L ⁻¹ (ml)	Ácido cloroacético (g)	Massa resultante (g)
CMX 1:3	5	5	15	10,8823
CMX 1:6	5	5	30	9,9962

Fonte: Elaborado pelo autor

Grau de Substituição: O grau de substituição (GS) da goma xantana carboximetilada foi determinado conforme Yahoum, Moulai-Mostefa e Cerf (2016), com modificações, por titulação potenciométrica de 0,4 g da goma em 100 mL de HCl ($0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) com KOH ($0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$), incluindo branco. O GS foi calculado pelas equações: $GS = A \times 180 / (180 - A) \times 58$ (1) e $A = (C_{\text{KOH}} \times (V_2 - V_1)_{\text{KOH}} \times 100 \times m_{\text{CMX}})$, considerando 180 a massa da galactose e 58 a dos grupos carboximéticos. V_1 e V_2 são os volumes de KOH (L), C_{KOH} é a concentração de KOH ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$), m_{CMX} é a massa da goma (g).

Produção de Nanopartículas: As nanopartículas foram obtidas por complexação polieletrólítica, usando quitosana (QUI) 0,5% m/v como núcleo. A solução de QUI foi gotejada em TPF (tripolifosfato de sódio) 0,03 M, sob agitação magnética por 30 minutos, com razão molar QUI:reticulador de 1:2. O complexo foi adicionado lentamente à solução de goma xantana (GX) 0,3%, com agitação por 1 hora para revestir as partículas. Após centrifugação e descarte do sobrenadante, as partículas foram refrigeradas por 24 h, congeladas e liofilizadas.

Espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR): Os polímeros foram analisados por FTIR em espectrômetro Spectrum 1000 (Perkin Elmer) usando discos de KBr, para confirmar a modificação estrutural da goma xantana após carboximetilação.

Tamanho de partículas e potencial Zeta: O tamanho e potencial zeta das partículas foram medidos com Zetasizer/Nanoseries Z590 (Malvern). Amostras a 0,1% m/v em água destilada foram agitadas por 24 horas antes da análise.

Cinética de adsorção: A cinética de adsorção foi avaliada com 50 mg de nanopartículas em 100 mL de solução metálica a 100 ppm, sob agitação magnética contínua. Alíquotas de 2,5 mL foram coletadas em duplicata, filtradas com filtro de seringa nos tempos de 5, 10, 20, 30, 40, 50 e 60 minutos, e analisadas por espectrofotometria de absorção atômica por chama. A capacidade de adsorção no equilíbrio (Q_e) e no tempo t (Q_t) foi calculada segundo Liao et al. (2016) utilizando os modelos cinéticos de pseudo primeira-ordem $\frac{1}{Q_t} = \frac{K_1}{Q_{e1}} + \frac{1}{Q_{e1}}$ (Equação 4) e pseudo segunda-ordem $\frac{t}{Q_t} = \frac{t}{Q_e} + \frac{1}{K_2 Q_e^2}$ (Equação 5).

Resultados e Discussão

Grau de Substituição: O grau de substituição das amostras carboximetiladas (Figura 8), foi determinado a partir da curva de titulação potenciométrica solubilizadas em HCl até pH 2,0 e tituladas com solução de KOH, até atingir o pH equivalente a 11, realizando-se a análise derivativa para a construção da curva da derivada primeira versus volume com o objetivo de identificar os pontos de equivalência para realização do cálculo do grau de substituição. Na tabela 2, observa-se o grau de substituição das amostras analisadas.

Figura 2: Curvas potenciométricas das amostras carboximetiladas

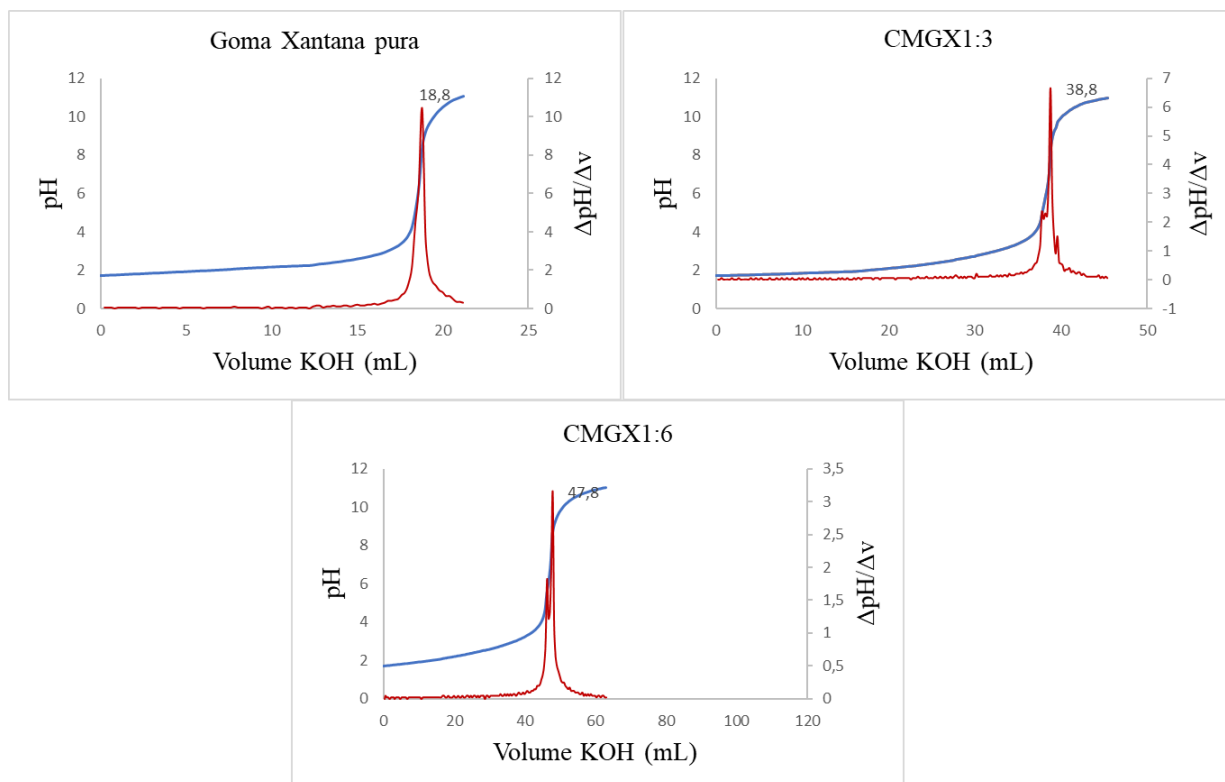


Tabela 2: Grau de substituição das amostras

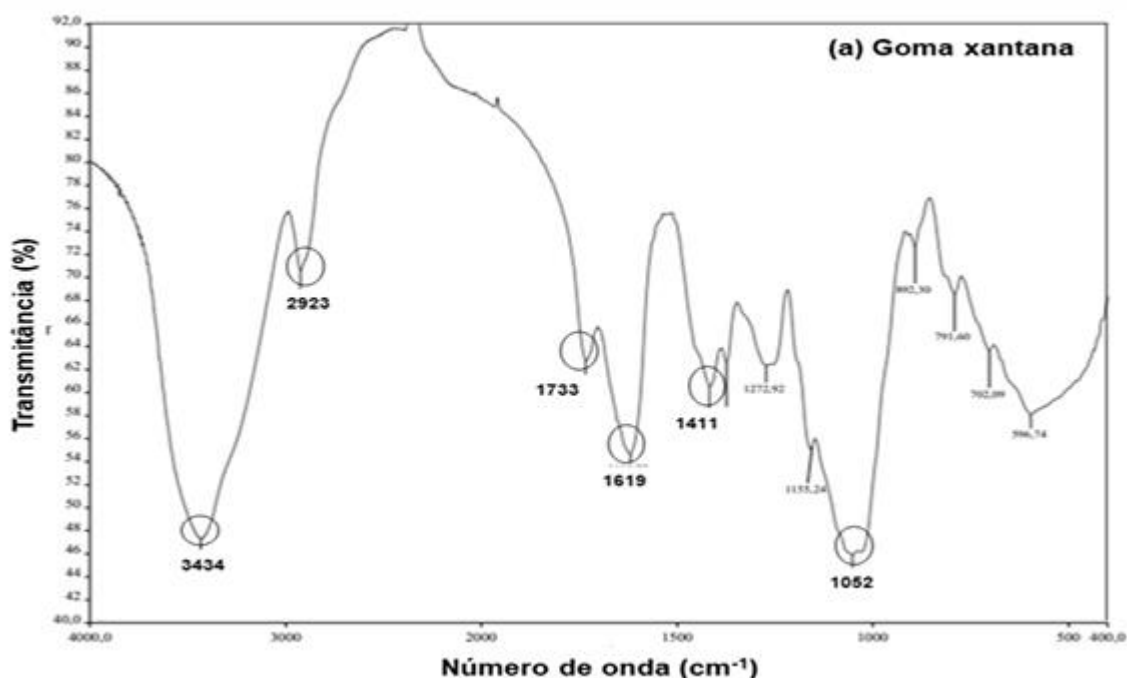
Amostra	Grau De Substituição
CMX 1:3	1,07
CMX 1:6	1,84

Fonte: Elaborada pelo autor.

O grau de substituição demonstra a troca de radicais hidroxilas por grupamentos carboximetílicos. Após realizar uma titulação, identificou-se que o grau de substituição das amostras em que se utilizou maior quantidade de ácido monocloraético, ou seja, a proporção 1:6, obteve-se maior grau de substituição, sendo assim, obtiveram maiores trocas de radicais hidroxilas por grupos carboximetílicos (Wang, 2012). Ambas as amostras apresentaram um valor maior que 1, o que indica a modificação do polímero por carboximetilação (Theis, 2015).

Espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR): O espectro da goma xantana (Figura 3) são observados a seguir. No espectro da goma xantana (Figura 3) não modificada, pode-se observar as bandas de absorção em aproximadamente 3430 cm^{-1} referente ao alongamento do grupo hidroxila (OH), 2923 cm^{-1} referente ao estiramento C-H, 1732 cm^{-1} referente ao grupamento C=O de éster alquílico, 1619 cm^{-1} referente ao grupamento do íon carboxilato, 1411 cm^{-1} referente a banda CH de grupos metil, 1052 cm^{-1} referente ao grupamento CO de álcool (Maia et al., 2009).

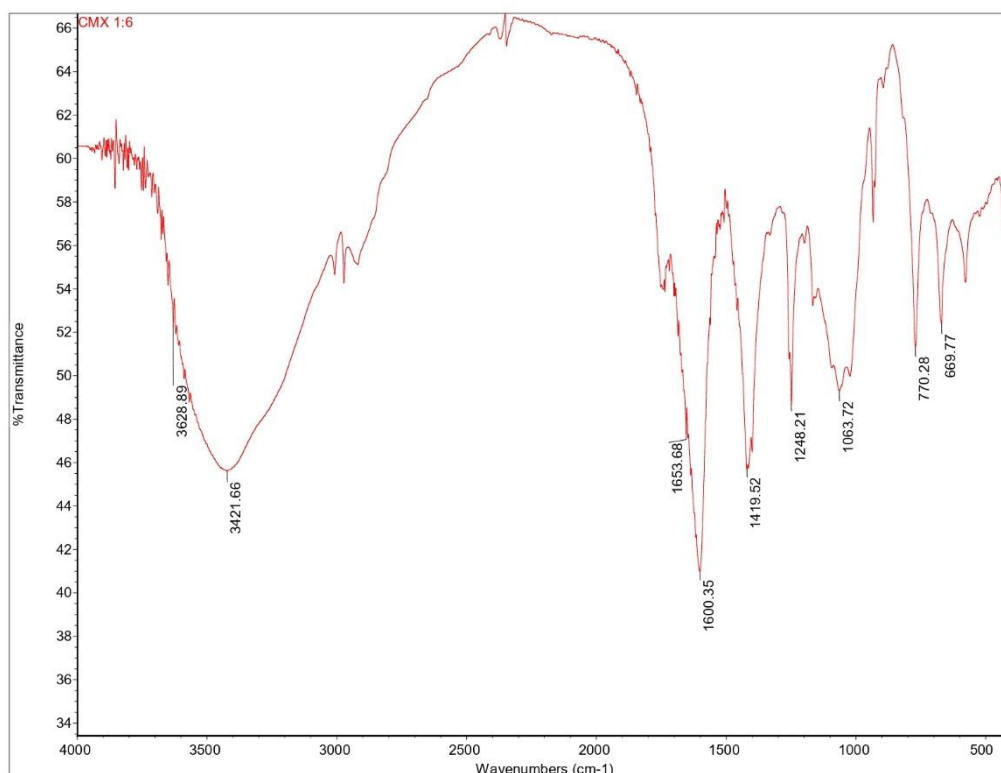
Imagem 3: Espectroscopia na região do infravermelho por transformada em Fourier (FTIR) GX



Fonte: Elaborado pelo autor

Para o espectro da goma modificada 1:6 (Figura 4) pode-se identificar na imagem que a goma apresentou bandas que evidenciam a inserção de grupos carboximéticos na sua estrutura. Isso é observado pela forte banda em aproximadamente 1600cm^{-1} , que corresponde a formação de interações entre grupo amida e carboximético (Almeida, 2018), onde também é evidenciado pela banda com valor médio de 1400cm^{-1} , atribuídas às deformações axiais simétricas e assimétricas de COO^- , respectivamente (Abreu, 2015).

Imagem 4: Espectroscopia na região do infravermelho por transformada em Fourier (FTIR) CMX 1:6



Fonte: Elaborada pelo autor

Tamanho de partícula e potencial zeta: A estabilidade das partículas está relacionada às cargas eletrostáticas e às forças de Van de Waals (Azevedo, Bonumá, 2004). Pode-se observar na Tabela 3, todas as NP's apresentaram valores altos de potencial zeta. Isso indica boa dispersão coloidal. Segundo Mayoral (2014), a importância do potencial zeta está diretamente relacionado à estabilidade e também com a dispersão coloidal. Quando o potencial é baixo, a atração entre as partículas supera a repulsão e com isso, são formados flóculos, ao invés de dispersão.

Tabela 3: Potencial Zeta, Tamanho de partículas e desvio padrão das Np's

Np's	Potencial Zeta (mV)	Tamanho de partícula (nm)
CMX 1:3	+31,3 ± 4,56	654,7 ± 54,0
CMX 1:6	+30,8 ± 4,55	374,8 ± 70,2

Fonte: Elaborado pelo autor

O tamanho de partícula é um importante fator para caracterizar a adsorção das NP's. Segundo Pinó e Torem (2011), sabe-se que vários materiais têm uma melhor capacidade de adsorção com um tamanho de partícula menor, compreendendo no intervalo entre 1 a 1000 em escala nanométrica (Nogueira, Junior, Santos, 2012) e consequentemente, a superfície de contato entre o sorvente e o sorvato também tem um papel importante neste processo, baseando-se que quanto menor for a nanopartícula, maior será a superfície de contato e terá melhor adsorção. O padrão modal indica a aglomeração ou não das nanopartículas. Segundo (Sipauba, 2016), o padrão unimodal irá nos indicar que não houve aglomeração, enquanto o padrão bimodal indicará aglomeração. Ambas as amostras apresentaram padrão de distribuição unimodal, assim não demonstrando aglomerações.

Cinética de adsorção: Para analisar o modelo cinético das NP's, foram utilizadas todas as amostras em um menor tempo de equilíbrio em cada pH estudado. A tabela 4 mostra os resultados obtidos para o pH 5,0 e a tabela 6 para o pH 7,0. A correlação Linear (R^2) é um

importante parâmetro, pois após o procedimento, indica a qual modelo cinético as NP's se enquadram. As tabelas mostram os valores de R^2 obtidos para os modelos analisados.

Tabela 4: Correção linear em relação ao modelo cinética para as amostras no pH 5

Amostra	Pseudoprimeira ordem	Pseudosegunda ordem
CMX 1:3	$R^2 = -0,0233$	$R^2 = 0,99871$
CMX 1:6	$R^2 = 0,06773$	$R^2 = 0,99712$

Fonte: Elaborado pelo autor

Tabela 5: Correção linear em relação ao modelo cinético para as amostras no pH 7

Amostra	Pseudoprimeira ordem	Pseudosegunda ordem
CMX 1:3	$R^2 = -0,08314$	$R^2 = 0,98523$
CMX 1:6	$R^2 = -0,04861$	$R^2 = 0,9805$

Fonte: Elaborado pelo autor

Por meio do estudo da cinética de adsorção em pH ácido e neutro, o modelo em que as NP's melhor se adequaram foi o de pseudo segunda-ordem, com valores de R^2 superiores a 0,9. Segundo Almeida (2018), o modelo cinético de pseudo segunda-ordem indica que o processo de adsorção ocorre por quimiossorção, o que indica que esse processo é controlado por um mecanismo de adsorção química, ocorrendo o compartilhamento de elétrons entre adsorvente e adsorvato.

Conclusões

A modificação por carboximetilação foi bem sucedida, apresentando diferentes graus de substituição, devido a diferentes quantidades de ácido monocloacético utilizados no processo de modificação dos polímeros. Além disso, foi possível obter nanopartículas a partir da quitosana e goma xantana carboximetiladas pelo método de complexação polieletrólítica, onde, avaliou-se a capacidade de adsorção por meio do estudo da cinética e obteve-se alto percentual de adsorção para as nanopartículas em meio ácido. Por serem materiais de baixo custo e de eficácia comprovada, as nanopartículas modificadas se mostraram uma alternativa bastante viável e eficaz, tendo grande importância para o meio ambiente.

Agradecimentos

Laboratório de Polímeros Naturais (LAPONAT), Embrapa, Universidade Estadual do Ceará (UECE).

Referências

ABREU, F. R. de; FILHO, S. P. C. Estudos de aquisição e caracterização de carboximetilQuitossana. Anais do 7o Congresso Brasileiro de Polímeros, Universidade de São Paulo, 2015.

ALMEIDA, J. L. I. O. Avaliação do potencial de carboximetilQuitossana como agente bioadsorvente de íons Cd^{+2} : Parâmetros cinéticos e de equilíbrio. 2018. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Química) – Centro de Ciências e Tecnologia, Universidade Estadual do Ceará, Fortaleza, 2018.

ARAÚJO, Natanael Milfont. *Síntese de nanopartículas a partir de goma xantana e goma arábica carboximetiladas para adsorção de íons chumbo II*. 2022. Monografia (Graduação em Química) – Universidade Estadual do Ceará, Fortaleza, 2022.

AZEVEDO, A. C; BONUMÁ, A. S. Partículas coloidais, dispersão e agregação em latossolos. Ciência Rural, Santa Maria, v. 34, n.2, 609-617, abr. 2004.



BARBOSA, Uenderson Araujo. Investigação da contaminação por chumbo em medicamentos utilizados na terapêutica da anemia ferropriva. Trabalho de conclusão de curso (Graduação em Medicina) – Faculdade de Medicina, Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2016.

BEZERRA, J. M. N. A. Avaliação de aspectos e tecnológicos para obtenção de sistemas nanoestruturados poliméricos para administração oral de insulina. 2016. Dissertação (Mestrado em Inovação Terapêutica) – Programa de Pós-graduação em Inovação Terapêutica, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2016.

BRITO, N. A. P. Desenvolvimento de sistemas nanoestruturados mucoadesivos como potencial estratégia para o tratamento de câncer colônico. 2017. 69 f. Trabalho de conclusão de curso (Farmácia Bioquímica) - Faculdade de Ciências Farmacêuticas, Universidade Estadual Paulista, 2017.

CELESTINO, M, V, N. *et al.* Análise de Estabilidade de Nanoemulsões com a goma de *Spondias purpurea* L como matriz polimérica, 2024 XXIX Semana Universitária UECE.

GERVÁSIO, Suiany Vitorino. Atividades antioxidante, alelopática e antígeno-tóxica do exopolissacarídeo carboximetilado botriosferana. 2019. Dissertação (Mestrado em Biologia Vegetal) – Programa de Pós-Graduação em Biologia Vegetal, Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, 2019.

GONSALVES, A. de A, *et al.* Diferentes estratégias para a reticulação de Quitosana. Química Nova, v. 34, n.7, p. 1215-1223, 2011.

JESUS, J, *et al.* Metais pesados na água. Revista Lusófona de Ciência e Medicina Veterinária, Lisboa, Vol. 4, 18-22, 2011.

JUNIOR, E.S.C. Desenvolvimento de matriz de Quitosana/PVA, quimicamente reticulado para aplicação potencial em engenharia de tecido epitelial. 2008. Tese (Doutorado em Engenharia Metalúrgica e de Minas) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Minas, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2008.

MAIA, A.M.S *et al.* COPOLIMERIZAÇÃO DA ACRILAMIDA SOBRE A GOMA XANTANA. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS, 10., 2009, Foz do Iguaçu. Congresso Brasileiro de Polímeros, p. 1-7, Foz do Iguaçu, 2009.

MAYORAL, J. B *et al.* Potencial zeta en la determinación de carga superficial de liposomas. Lat. Am. J. Phys. Educ., México, Vol. 8, n. 4, 13 dez. 2014.

MUNHOZ, Patrícia Marques. Monitoramento ambiental em região contaminada por chumbo. Tese (Doutorado em Clínica Veterinária) – Programa de Pós-Graduação em Medicina Veterinária, Universidade Estadual Paulista, São Paulo, 2010.

NERY, T. B. R, *et al.* Biossíntese de goma xantana a partir da fermentação de soro de leite: rendimento e viscosidade. Química Nova, v. 31, n. 8, 1937-1941, nov. 2008.

NOGUEIRA, A. F *et al.* PREPARAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS DE PRATA E OURO: UM MÉTODO SIMPLES PARA A INTRODUÇÃO DA NANOCIÊNCIA EM LABORATÓRIO DE ENSINO. Química Nova, Vol. 35, No. 9, 1872-1878, 2012.

PINHEIRO, H, N. *et al.* Síntese e caracterização de nanoemulsões poliméricas com a goma xantana e goma arábica encapsulantes de óleo essencial de *Eucalyptus citriodora* L, 2021, Ambiente: Gestão e Desenvolvimento.

PINO, G. H.; TOREM, M. L. Aspectos fundamentais da bioadsorção de metais não ferrosos – estudo de caso. Tecnologia em Metalurgia, Materiais e Mineração, São Paulo, 2011, Vol. 8, n. 1, p. 57-63, Jan.-Mar. 2011.

SOMBRA, Fernanda Matoso. Nanopartículas de Quitosana e goma do cajueiro (*Anacardium occidentale*) via complexação eletrolítica para o encapsulamento de primaquina. Dissertação (Mestrado em Química) - Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2013.

SIPAUBA, Mateus de Souza. Bioadsorção de Cu(II) por nanopartículas polissacarídicas de Quitosana e Goma Arábica. 2018. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Química) – Centro de Ciências e Tecnologia, Universidade Estadual do Ceará, Fortaleza, 2018.

WANG, Yongjiang, *et al.* Effects of Degree of Carboxymethylation on Physicochemical and Biological Properties of Pachyman. International Journal of Biological Macromolecules, vol. 51, n. 5, p. 1052–1056, Dec. 2012.

YAHOUN, M. M, *et al.* Synthesis, physicochemical, structural and rheological characterizations of carboxymethyl xanthan derivatives. Carbohydrate Polymers, v. 154, p. 267-275, dez. 2016.