

## EFEITO DOS ÍONS CÁLCIO E SÓDIO NA PRECIPITAÇÃO DE QUITOSANA FOSFORILADA

M. A. VIGILATO, V. C. A. MARTINS, A. M. G. PLEPIS

Instituto de Química de São Carlos, Universidade  
de São Paulo, São Carlos, SP, Brasil.  
e-mail: virginia@iqsc.usp.br.

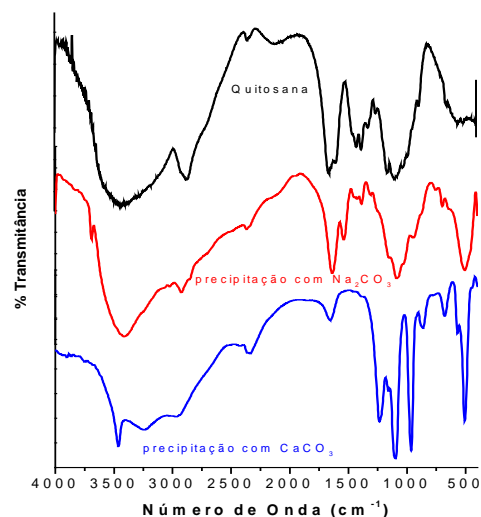
Várias pesquisas têm sido realizadas para a obtenção de materiais funcionalmente modificados que sejam capazes de induzir a mineralização biomimética. A fosforilação de quitosana parece ser de especial interesse para essa aplicação. Esse trabalho tem o objetivo de analisar a fosforilação da quitosana a partir de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  com posterior formação de sais de sódio e cálcio. A quitosana foi obtida de gládios de lula a partir da desproteínização, desmineralização e desacetilação como descrito por Kurita [1]. Para a fosforilação foi feita a reação da quitosana com  $\text{H}_3\text{PO}_4$  ( $9.4 \text{ mol L}^{-1}$ ) por 1h a  $80^\circ\text{C}$ , sob agitação constante. O material obtido foi precipitado com  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  ou  $\text{CaCO}_3$ , filtrado, lavado e seco a  $50^\circ\text{C}$ . As amostras foram caracterizadas por espectroscopia na região do infravermelho (FT-IR) e microscopia eletrônica de varredura (MEV). O precipitado obtido com  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (QPNa) tem coloração castanha, enquanto com  $\text{CaCO}_3$  (QPCa) é branco.

A Fig. 1 mostra o espectro FT-IR da quitosana e dos produtos de precipitação após a fosforilação. O espectro para a quitosana mostra bandas em  $1657$  e  $1603 \text{ cm}^{-1}$  referentes às amidas I e II, respectivamente, em  $1425 \text{ cm}^{-1}$  referente à deformação axial C—N e em  $1103 \text{ cm}^{-1}$  ao estiramento C—O.

Para o QPNa observa-se que as bandas de amida I e II foram deslocadas para  $1637$  e  $1541 \text{ cm}^{-1}$ , respectivamente, a da deformação axial C—N para  $1420 \text{ cm}^{-1}$ . Em  $1088 \text{ cm}^{-1}$  tem-se a banda referente ao estiramento C—O conjuntamente com o estiramento em C—O—P em fosfoésteres [2]. A reação levou ao aparecimento de bandas em  $505 \text{ cm}^{-1}$  referentes à deformação assimétrica P—O(H) do grupo  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  e em  $941 \text{ cm}^{-1}$  referente à deformação do grupo  $\text{PO}_4^{3-}$ .

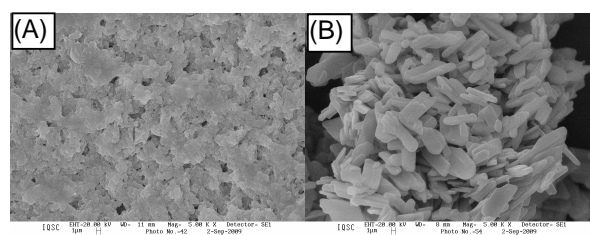
Para QPCa observa-se bandas pouco intensas referentes à amida I e II em  $1656 \text{ cm}^{-1}$ . Contudo ocorre o aparecimento de bandas intensas em  $1238 \text{ cm}^{-1}$  referente ao estiramento assimétrico P=O [2],  $1109$  e  $1093 \text{ cm}^{-1}$  referentes aos estiramentos da ligação P—O e C—O—P em

fosfoésteres e ainda em  $960 \text{ cm}^{-1}$  referente a deformação do grupo  $\text{PO}_4^{3-}$ . Os resultados obtidos indicam que ocorre a fosforilação, mas a precipitação ocorre de forma diferente para os dois íons, sendo que para o QPCa as bandas relacionadas a grupos fosfato são muito mais intensas.



**Fig. 1.** Espectros FT-IR da quitosana (—); e dos produtos de reação precipitados com  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (QPNa —) e  $\text{CaCO}_3$  (QPCa —).

As fotomicrografias mostram que a precipitação com sal de cálcio induz a formação de cristais bem definidos enquanto que para o sal de sódio tem-se uma estrutura densa na forma de escamas.



**Fig. 2.** Fotomicrografias por MEV para os produtos de reação precipitados com: **(A)**  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ; **(B)**  $\text{CaCO}_3$ . Aumento de 5 000x.

## REFERÊNCIAS

1. Kurita, K.; Tomita, K.; Tada, T.; Ishii, S.; Nishimura, S.; Shimoda, K. *Journal of Polymer Science: Part A Polymer Chemistry*, **31** (1993) 485.
2. Amaral, I.F., Granja, P.L., Barbosa, M.A. *J. Biomater. Sci. Polymer Edn.*, **16** (2005) 1575.