

Síntese e Caracterização de Derivados Anfílicos de Quitosana: Efeito do Conteúdo Hidrofóbico na Agregação de Derivados Contendo o Grupo Fosforilcolina.

Tamiris Aparecida Ferreira(IC)¹, Bruna Carolina da Motta Vidal (IC)¹, Isadora Pfeifer Dalla Picola (PG)², Vera Aparecida de Oliveira Tiera¹ (PQ), Marcio José Tiera^{1*} (PQ)

Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas,¹ Departamento de Química e Ciências Ambientais,² Departamento de Física, Unesp, São José do Rio Preto, SP, Brasil, *mjt@ibilce.unesp.br

Palavras Chave: quitosana, Zwitteriônicos, Anfílicos, derivados.

Introdução

Sistemas poliméricos (sintéticos e naturais) são muito utilizados para a liberação controlada de fármacos. Diversas estratégias têm sido exploradas no desenvolvimento de polímeros carreadores e os que demonstram grande potencial são os nanocarreadores de polímeros biodegradáveis como quitosana e dextrana^{1,2}. Neste trabalho foi realizada a síntese e caracterização de derivados anfílicos de quitosana contendo em sua estrutura uma porcentagem fixa de fosforilcolina (grupo hidrofílico) e diferentes porcentagens de grupos dodecil (grupo hidrofóbico). Estudou-se ainda o efeito do conteúdo hidrofóbico e do pH na auto-associação dos derivados anfílicos de quitosana através das técnicas de fluorescência e tensiometria.

Resultados e Discussão

As sínteses foram iniciadas com a reação de quitosana desacetilada e fosforilgliceraldeído obtendo-se um derivado de natureza hidrofílica (Figura 1). Na sequência os derivados com natureza anfílica, foram preparados pela ligação de dodecilaldeído à cadeia de quitosana. Desta forma diferentes polímeros anfílicos foram obtidos, contendo distintos graus de substituição (DS) para o grupo hidrofóbico (Tabela 1). A caracterização dos polímeros foi feita por RMN-H e o grau de substituição para o grupo PC foi de 35,1%. Os graus de substituição do grupo hidrofóbico para os derivados anfílicos foram de 4%, 10%, 15,3% e 19,5%. A espectroscopia de fluorescência foi utilizada para o estudo do comportamento em solução aquosa. Os resultados mostraram que os derivados formam agregados em baixas concentrações (0,02- 0,005 g/L) e podem solubilizar moléculas hidrofóbicas como pireno. A agregação depende do pH, e as concentrações de agregação crítica (CAC) diminuem tanto com o aumento do conteúdo hidrofóbico como do pH. As variações das CACs com o pH podem ser explicadas pela protonação/desprotonação dos grupos aminos, o que pode aumentar ou diminuir a repulsão eletrostática entre as cadeias levando à formação de agregados com diferentes propriedades.

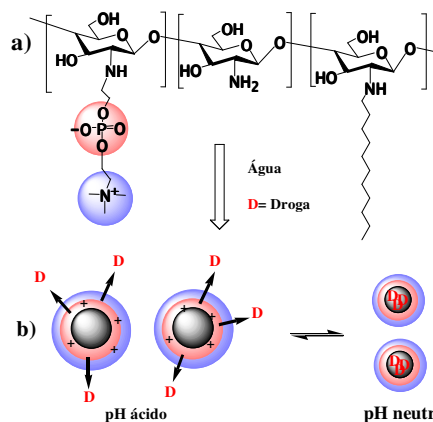


Figura 1. Representação esquemática da a) estrutura e b) organização dos derivados em solução aquosa.

Tabela I. Caracterização dos derivados utilizados no estudo.

Nomenclatura do Derivado	Mistura Reacional** (D/ PC-CH)	DS - Dodecil (D)*** (mol %)
CH (19.2 kDa)*	-	-
PC ₃₅ -CH	-	-
PC ₃₅ -CH-D ₅	0,05	4,0
PC ₃₅ -CH-D ₁₀	0,15	10
PC ₃₅ -CH-D ₁₅	0,20	15,3
PC ₃₅ -CH-D ₂₀	0,25	19,5

Mv= 19,2 kDa; **mmol de PC₃₅-CH/mmol de Dodecilaldeído; *** Grau de substituição Determinado de medidas de ¹H-NMR.

Conclusões

As sínteses dos derivados de quitosana foram bem sucedidas e o grau de substituição pode ser controlado variando-se a razão dodecilaldeído /quitosana no meio reacional. Os resultados mostram que os derivados se auto-organizam em solução aquosa formando agregados anfílicos. O controle do conteúdo hidrofóbico permite a obtenção de agregados com diferentes propriedades.

Agradecimentos

UNESP, Fapesp, CNPq.

¹ Tiera, M. J.; Qiu, X.; Bechaouch, S.; Shi, Q.; Fernandes, J. C.; Winnik, F. M. Biomacromolecules. 2006 v. 7, p. 3151-3156.

² Vieira, N. A. B., Moscardini, M. S., Tiera, V. A. O. Tiera, M. J., Carbohydr. Polym., 2003 v. 53, p. 137-143