

DETERMINAÇÃO DO GRAU DE DESACETILAÇÃO DE AMOSTRAS DE QUITOSANA

BARBARA BICHET DA ROCHA¹; GILSANIA TIMM²; JOSSIELY D. DA SILVEIRA²; JULIO CESAR V. GALARRARA²; ALINE JOANA R. WOHLMUTH A. DOS SANTOS³.

¹UFPEL, ,CCQFA, Curso de Química Industrial - barbarabichet@hotmail.com

²UFPEL, ,CCQFA, Curso de Química Industrial - sanytimm@gmail.com

²UFPEL,CCQFA, Programa de Pós Graduação em Química - jossielys@hotmail.com

²UFPEL, ,CCQFA, PNPD- juliocesar.vinueza@gmail.com

³UFPEL, Universidade Federal de Pelotas, CCQFA - alinejoana@gmail.com

1. INTRODUÇÃO

Polímeros são macromoléculas formadas a partir repetição de unidades estruturais menores. Já os polissacarídeos são polímeros naturais formados pela união de muitos monossacarídeos. Estes compostos apresentam uma massa molecular muito elevada que depende do número de unidades de monossacarídeos que se unem. O polissacarídeo mais abundante na natureza é a celulose (Fig. 1b).

A quitina (Fig. 1a), (1-4)-2-acetamido-2-deoxi-D-glicose, é o segundo polissacarídeo natural mais abundante e está presente em uma variedade de animais marinhos (caranguejo, camarão, lagosta), insetos, fungos e leveduras (OLIVEIRA et al, 2006). Este polissacarídeo é um produto natural, de baixo custo, renovável e biodegradável e de grande importância econômica e ambiental. As carapaças de crustáceos são resíduos abundantes e rejeitados pela indústria pesqueira que, em muitos casos, as consideram poluentes, sua utilização reduz o impacto ambiental causado pelo acúmulo desses resíduos que possuem lenta decomposição(MENDES et al, 2011).

A quitosana (Fig. 1c), (1-4)-2-amino-2-deoxi-D-glicose, é o principal derivado da quitina, sendo obtida através de desacetilação alcalina. As condições dessa reação conferem à quitosana suas características principais, como o peso molecular médio do biopolímero e o grau de desacetilação, sendo que essas características determinam os ramos de utilização da quitosana obtida (MOURA et al, 2006). Assim, o que distingue a quitosana da quitina é a substituição do grupo acetamino na posição 2 pelo grupo amino.

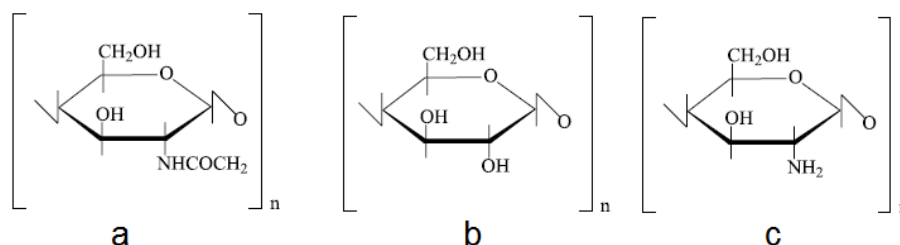


Figura 1: Estrutura dos biopolímeros: quitina (a), celulose (b) e quitosana (c).

O grau de desacetilação (GD) determina o conteúdo de grupos amino livres em polissacarídeos, permitindo a diferenciação entre quitina e quitosana. A quitina com um grau de desacetilação $\geq 75\%$ é conhecida como quitosana, este grau de desacetilação é uma das características químicas mais importantes, a qual pode influenciar em diversas aplicações da quitosana.

A determinação do GD pode ser feita por diferentes métodos, como por exemplo, titulação condutimétrica, espectroscopia na região do infravermelho (IV), espectroscopia de ressonância magnética nuclear de hidrogênio (RMN H⁺), cada um com suas vantagens e desvantagens. Um dos métodos mais utilizados na determinação do GD é por espectroscopia de infravermelho (IV) devido a sua simplicidade (HERNÁNDEZ, 2004).

Assim, o presente trabalho tem como objetivo a determinação do grau de desacetilação (GD) da quitosana sintetizada no Laboratório de Sólidos Inorgânicos – LASIR desta Instituição e avaliar a eficiência do processo de desacetilação alcalina na obtenção da amostra, além de comparar o resultado obtido para o GD com uma amostra referência de quitosana vendida comercialmente.

2. METODOLOGIA

A determinação do GD das amostras de quitosana foi realizada através de espectroscopia na região do infravermelho, utilizando-se pastilha de KBr, em um equipamento Shimadzu IRPrestige-21.

Os espectros de IV apresentam uma banda larga na região de 3440 cm⁻¹ que indica a presença de grupos hidroxilas [ν OH] (banda de referência interna), sendo esta banda mais pronunciada nas amostras de quitina do que nas amostras de quitosana, já que nas amostras de quitosana esta banda está sobreposta ao ν NH. Além disso, percebe-se a banda da amida [ν C=O] na região de 1630 cm⁻¹ em ambos os espectros (da quitina e da quitosana), porém em menor grau na quitosana do que na quitina, já que a quitosana é a forma desacetilada da quitina. Estas duas bandas vibracionais são utilizadas como base para a determinação do grau de desacetilação em amostras de quitina. Já para a determinação da porcentagem de N-acetilação de amostras de quitosana utiliza-se a banda na região de 1318 cm⁻¹ que caracteriza os grupos [ν CN] e a banda na região de 1380 cm⁻¹ que caracteriza os grupos [δ CH_{alifático}] (banda de referência) (SIERRA et al. 2013; SILVERSTEIN et al. 2010).

Portanto, algumas correlações para o cálculo do grau de acetilação para quitina (equação 1) e quitosana (equação 2) são propostas. De acordo com estes autores, a técnica de espectroscopia de infravermelho permite determinar a porcentagem de N-acetilação pela correlação da transmitância das bandas de vibração determinadas nas equações 1 e 2. (SIERRA, et al; 2013; BRUGNEROTTO, et al; 2001)

$$N - Acetilação(\%) = \left(\frac{A_{1630}}{A_{3437}} \right) * 115 \quad (1)$$

$$N - Acetilação(\%) = 31,92 * \left(\frac{A_{1318}}{A_{1380}} \right) - 12,20 \quad (2)$$

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

A determinação do grau de desacetilação da quitina, quitosana sintetizada e da quitosana da marca Aldrich foi realizada por meio de análise das bandas vibracionais apresentadas no espectro de infravermelho.

A partir das correlações das bandas vibracionais usadas para a determinação da porcentagem de N-acetilação (equações 1 e 2) e adaptando-as para as bandas

vibracionais obtidas para as amostras deste trabalho, obtiveram-se as equações (3) e (4) correspondente a quitina e quitosana, respectivamente.

Para o cálculo da porcentagem de N-acetilação da quitina foi considerada a transmitância de 41,134648 % relacionada a banda vibracional em 3439 cm⁻¹ e a transmitância de 23,116657 % relativa a banda vibracional em 1632 cm⁻¹ (Fig 1). A partir destes valores e usando a correlação expressa na equação (1) a porcentagem de N-acetilação é expressa pela equação (3).

$$N - Acetilação(\%) = \left(\frac{23,116657}{41,134648} \right) * 115 = 64,63 \% \quad (3)$$

Para as amostras de quitosana e quitosana da marca Aldrich a porcentagem de N-acetilação também foi calculada considerando os valores de transmitâncias fornecidas pelos espectros de IV. As transmitâncias com valores de 20,4352873 % e 20,4944864 % estão relacionadas às bandas vibracionais em 1318 cm⁻¹ e 1417 cm⁻¹ para quitosana sintetizada neste trabalho (Fig 1). A partir da equação (2) obteve-se a porcentagem de N-acetilação expressa pela equação (4).

$$N - Acetilação(\%) = 31,92 * \left(\frac{20,4352873}{26,4944864} \right) - 12,20 = 12,42\% \quad (4)$$

O grau de desacetilação encontrado para quitina e quitosana segundo as equação (3) e (4) é de 35,37 % e 87,58 %, respectivamente, e está de acordo com valores relatados na literatura. (SIERRA, et al; 2013) O valor de GD de 87,58 % está semelhante ao calculado para a quitosana da marca Aldrich que foi de 80,17%, sendo que a Ficha de Especificação deste produto determina um GD de 75 a 85 % (MSDS, 2014).

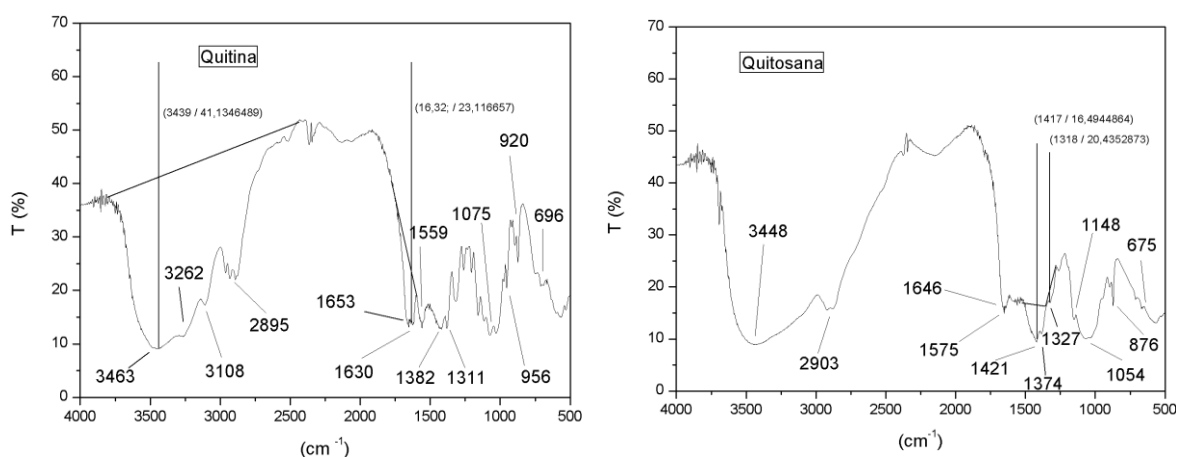


Figura 1: Espectro na região do infravermelho para quitina e quitosana.

4. CONCLUSÃO

Através das análises por espectroscopia na região do infravermelho e cálculo do grau de desacetilação (GD) comprovou-se que as amostras de quitina e

quitosana sintetizadas neste trabalho apresentam valores que estão de acordo com amostras relatadas na literatura e comercializadas.

Como perspectiva de continuidade do trabalho, propõe-se melhorias e padronização no método de síntese com o objetivo de melhorar a qualidade do produto obtido. Além disso, a determinação do GD também será realizada através de RMN H^1 para comparação com o resultado obtido por espectroscopia de IV.

Agradecimentos: CNPq/552197/2011-4

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BRUGNEROTTO, J.; LIZARDIB, J.; GOYCOOLEA, F.; ARGÜELLES, W.; DESBRIÈRES, J. An infrared investigation in relation with chitin and chitosan characterization". **Polymer**, Mexico, vol. 42, p. 3569-3580, 2001.

HERNÁNDEZ, I. La quitosana: Unproductobioactivo de diversas aplicaciones. **Cultivos tropicales**, Cuba, v.25, n.3, p.97-110, 2004.

MENDES, A.A.; OLIVEIRA, P.C.; CASTRO, H.F.; GIORDANO, R.L.C. Aplicação de quitosana como suporte para a imobilização de enzimas de interesse industrial. **Química nova**, Brasil, v.34, n.5, p.831-840, 2011.

MOURA, C.; MUSZINSKI, P.; SCHMIDT, C.; ALMEIDA, J.; PINTO, L. Quitina e quitosana produzidas a partir de resíduos de camarão e siri: Avaliação do processo em escala piloto. **Revista de Ciências exatas e engenharias**, Brasil, v.16, n.1, 2006.

OLIVEIRA, I.R.W.Z.; VIEIRA, I.C. Construção e aplicação de biossensores usando diferentes procedimentos de imobilização da peroxidase de vegetal em matriz de quitosana. **Química Nova**, Brasil, v.29, n.5, p. 932-939, 2006.

SIERRA, D. M. E.; OROZCO, C. P. O.; QUINTANA, M. A.; OSPINA, W. A.; Optimización de un protocolo de extracción de quitina y quitosano desde caparazones de crustáceos, **Scientia et Technica** Año XVIII, Vol. 18, N. 1, Universidad Tecnológica de Pereira, Colombia. ISSN 0122-1701; Abril de 2013.

Sigma-Aldrich. **Product Specification**. Quitosana de peso molecular médio, Produto Número: 448877, CAS Número: 9012-76-4, USA. Acesso em 25 de julho de 2014. Online. Disponível em: http://www.sigmaaldrich.com/Graphics/COFAInfo/SigmaSAPQM/SPEC/44/448877/448877-BULK_____ALDRICH_.pdf.

SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X.; KIEMLE, D. J.; **Identificação espectrométrica de compostos orgânicos**, Editora LTC, 7ª edição, 2010. Cap.2, p. 70 - 120.