

## DETERMINAÇÃO DA MASSA MOLAR MÉDIA DE POLÍMERO DE QUITOSANA

GILSÂNIA TIMM<sup>1</sup>; BARBARA BICHET DA ROCHA<sup>2</sup>; JOSSIELY DUTRA DA SILVEIRA<sup>2</sup>; JULIO CESAR VINUEZA GALARRAGA<sup>2</sup>; ALINE JOANA R. WOHLMUTH A. DOS SANTOS<sup>3</sup>

<sup>1</sup>UFPEl, CCQFA, Curso de Química Industrial - sanytimm@gmail.com

<sup>2</sup>UFPEl, CCQFA, Curso de Química Industrial - barbarabichet@hotmail.com

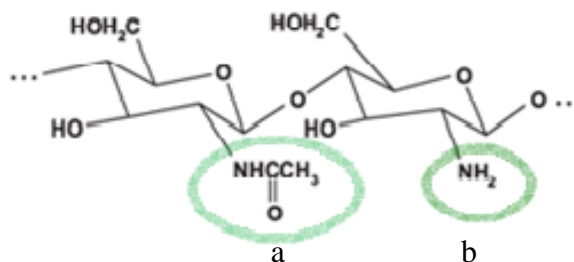
<sup>2</sup>UFPEl, CCQFA, Pós-Graduação em Química – Mestrado - jossielys@hotmail.com

<sup>2</sup>UFPEl, CCQFA, PNPd – juliocesar.vinueza@gmail.com

<sup>3</sup>UFPEl – Universidade Federal de Pelotas, CCQFA – alinejoana@gmail.com

### 1. INTRODUÇÃO

A quitina é o segundo polímero mais comum, depois de celulose, encontrado na natureza, existente nas conchas de crustáceos tais como caranguejo, camarão e lagosta (SIERRA et al., 2013). Já a quitosana é um biopolímero obtido da desacetilação da quitina (SANTOS et al., 2003) e devido à sua biodegradabilidade, biocompatibilidade e atoxicidade, a quitosana e seus produtos têm recebido maior atenção como um dos materiais poliméricos renováveis promissores para aplicações diversas.



**Figura 1.** Estrutura polimérica com grupamentos característicos da quitina (a) e da quitosana (b).

A viscosimetria é um método simples, útil e apropriado para fornecer informações sobre o tamanho e a forma das cadeias macromoleculares em solução. A análise da viscosidade de uma solução polimérica diluída resulta na obtenção de parâmetros relativos ao comportamento da cadeia isolada em meio de solvente. O principal desses parâmetros é denominado viscosidade intrínseca, que é uma grandeza intrínseca, dependente do volume hidrodinâmico e que permite a determinação da massa molar e das dimensões da molécula em solução. Quanto maior a afinidade termodinâmica entre polímero e solvente, ou seja, quanto melhor o solvente, maior será o valor da viscosidade intrínseca.

A obtenção da viscosidade intrínseca se dá através de valores de diversas constantes matemáticas que informam a qualidade do solvente, ou seja, o grau de afinidade entre solvente e polímero. A medida da viscosidade pode ser utilizada para determinar a massa molar média de um polímero (DELPECH et al., 2007).

Assim, o presente trabalho objetiva a determinação da massa molar média do polímero de quitosana sintetizado no Laboratório de Sólidos Inorgânicos – LASIR desta Instituição, utilizando medidas de viscosidade, cálculos matemáticos e extrapolação gráfica.

## 2. METODOLOGIA

As viscosidades absolutas  $[\eta_{abs}]$  das soluções de quitosana, com grau de acetilação (DA) de 12,42 %, sintetizada no LASIR, foram medidas em solução de ácido acético 0,5 mol. L<sup>-1</sup> / acetato de sódio 0,2 mol. L<sup>-1</sup> (HERNÁNDEZ, 2004) em três concentrações (0,8; 1,0; 1,2 g.dL<sup>-1</sup>), em triplicata. As medidas foram feitas na temperatura de 25°C (HERNÁNDEZ, 2004) em um viscosímetro rotativo analógico Q 860 A da Quimis Aparelhos Científicos LTDA, utilizando o spindle n° 2 e 60 rpm de rotação. Para o cálculo da viscosidade absoluta  $[\eta_{abs}]$  foi utilizada a equação 1. Onde  $[k]$  é o coeficiente determinado pelo equipamento e  $[\alpha]$  é a leitura indicada pelo ponteiro (ângulo de deflexão). Assim, o  $[K]$  para o spindle n° 2 e 60 rpm de rotação corresponde a 5 (MANUAL DE INSTRUÇÕES).

A viscosidade relativa  $[\eta_{rel}]$  é obtida a partir da equação 2, onde  $[\eta_{abs}]$  é a viscosidade absoluta solução polimérica e  $[\eta_0]$  é a viscosidade absoluta do solvente puro (Eq. 2). Já a viscosidade específica  $[\eta_{sp}]$  está diretamente relacionada à viscosidade relativa  $[\eta_{rel}]$  (Eq. 3). A viscosidade específica pode ser considerada como o aumento na viscosidade da solução, devido à presença do polímero, em relação à viscosidade do solvente (DELPECH et al; 2007).

A partir das equações 4 e 5 obtém-se, respectivamente, a viscosidade específica reduzida  $[\eta_{red}]$  e a viscosidade inerente  $[\eta_{iner}]$  (BEZERRA, 2011; DELPECH et al., 2007).

Fazendo-se uso das equações 1 – 5 e da equação de Mark-Houwink-Saturada (Eq. 6) obtém-se a massa molar viscosimétrica média dos polímeros, sendo  $[\eta]$  a viscosidade intrínseca,  $[M_V]$  a massa molar viscosimétrica média,  $[K]$  e  $[a]$  as constantes viscosimétricas (BEZERRA, 2011; HERNÁNDEZ, 2004). A viscosidade intrínseca  $[\eta]$  é obtida pela extrapolação gráfica de  $[\eta_{red}]$  em um gráfico  $c$  (g/dL) x  $\eta$  (dL/g) (DELPECH et al., 2007). Os valores de  $[K]$  e  $[a]$  para o solvente utilizado, a 25 °C, correspondem a  $3,5 \times 10^{-4}$  dL/g e 0,76, respectivamente (HERNÁNDEZ, 2004).

$\eta_{abs} = K. \alpha$	Equação 1
$\eta_{rel} = \eta_{abs}/\eta_0$	Equação 2
$\eta_{sp} = \eta_{rel} - 1$	Equação 3
$\eta_{red} = \eta_{sp}/c$	Equação 4
$\eta_{iner} = (\ln \eta_{red})/c$	Equação 5
$\eta = k [M_V]^a \quad M_V = (\eta / K)^{1/a}$	Equação 6

## 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

As viscosidades absolutas determinadas para as soluções de quitosana são observadas na tabela 1 e foram obtidas a partir das medidas no viscosímetro e uso da equação 1.

A partir destes dados e utilizando-se as equações 2 – 5 foram calculados os valores de viscosidade relativa, específica, específica reduzida e inerente para as três concentrações de soluções de quitosana (Tabela 2).

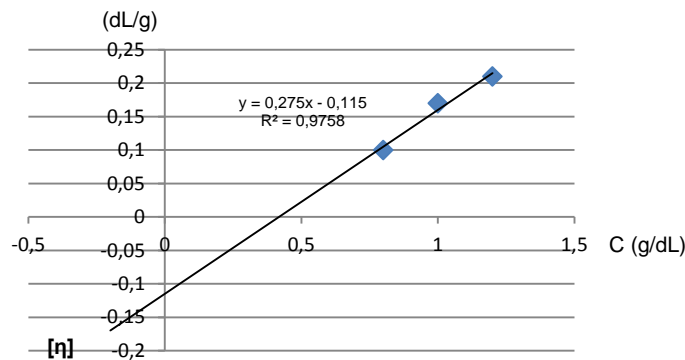
E, por fim a viscosidade intrínseca  $[\eta]$  foi obtida pela extrapolação gráfica (Fig. 1). O cálculo da massa molar média viscosimétrica seria obtido através da equação 6 utilizando o valor de  $[\eta]$ , no entanto este cálculo não foi realizado em virtude de erros nos procedimentos realizados que resultaram em valor negativo de viscosidade intrínseca (- 0,115 dL/g), o que não é aceitável.

**Tabela 1:** Média da medida das viscosidades absolutas ( $\eta_{abs}$ ) para o solvente puro e para amostras de quitosana em solução 0,5M  $CH_3COOH$  / 0,2M  $CH_2COONa$ , em triplicata, utilizando o spindle n° 2 em 60 rpm de rotação, temperatura de 25° C,  $[K] = 5$  dL/g.

	$\alpha$ (ângulo de deflexão)	$\eta_{abs}$
Solvente puro	1,2	6,0 mPas
0,8% de quitosana (m:v)	1,3	6,5 mPas
1,0% de quitosana (m:v)	1,4	7,0 mPas
1,2% de quitosana (m:v)	1,5	7,5 mPas

**Tabela 2:** Valores de viscosidade relativa ( $\eta_{rel}$ ), específica ( $\eta_{sp}$ ), específica reduzida ( $\eta_{red}$ ), inerente ( $\eta_{iner}$ ), obtidos a partir das equações 2 – 5.

Soluções de quitosana	$\eta_{rel}$	$\eta_{sp}$	$\eta_{red}$	$\eta_{iner}$
0,8 %	1,08	0,08	0,10	-2,87
1,0 %	1,17	0,17	0,17	-1,77
1,2 %	1,25	0,25	0,21	-1,30



**Figura 1.** Determinação da viscosidade intrínseca  $[\eta]$  a partir de extrapolação gráfica dos dados de viscosidade específica reduzida.

Na tabela 3 são encontrados valores de massa molar média  $[M_v]$  e viscosidade intrínseca  $[\eta]$ , relatados na literatura, calculados a partir de procedimentos de viscosimetria.

**Tabela 3:** Valores de  $[M_v]$  e  $[\eta]$  relatados na literatura.

Grau de acetilação da quitosana (DA)	$M_v$	$[\eta]$ dL/g
2%	138.140 <sup>I</sup>	5,0 <sup>I</sup>
11,5%	181.250 <sup>I</sup>	6,0 <sup>I</sup>
21%	146.100 <sup>I</sup>	4,3 <sup>I</sup>
23%	780.000 <sup>II</sup>	11,77 <sup>II</sup>

<sup>I</sup>Solvente: AcONa 0,2M/AcOH 0,3M;  $[\alpha] = 0,76$ ;  $[K] = 8,2 \times 10^{-4}$  dL/g (DA = 2%);  $[K] = 7,6 \times 10^{-4}$  dL/g; (DA = 10,5%);  $[K] = 7,4 \times 10^{-4}$  dL/g; (DA = 21%) (RINALDO et al., 1993).

<sup>II</sup>Solvente: AcONa 0,2M/AcOH 0,5M;  $[K] = 3,5 \times 10^{-4}$ ;  $[\alpha] = 0,76$ , (TERBOJEVICH et al., 1995)

## 4. CONCLUSÕES

Conclui-se que o experimento realizado deve ser repetido ajustando-se alguns procedimentos, já que as medidas de viscosidade com o spindle nº 2 em 60 rpm, resultaram em valores de viscosidade absoluta muito abaixo do recomendado pelo equipamento, que recomenda ângulo de deflexão ( $\alpha$ ) entre 30 e 70 como ideias para minimizar erros. Assim, a partir disso, todos os dados foram comprometidos, resultando em viscosidade intrínseca com valor negativo, o que não é aceitável. Sugere-se, como melhorias para os trabalhos seguintes, realizar medidas de viscosidade com soluções de quitosana com 8 concentrações diferentes, em triplicata. Além disso, em se tratando de soluções de baixa viscosidade, será necessário utilizar o spindle nº 1 ou nº 0.

## 5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BEZERRA, A. M. **Síntese e avaliações físico-químicas e biológicas de derivado de quitosana de alta e baixa massa molecular**. 2011. 72 f. Dissertação (Mestrado Tecnologia Químico-Farmacêutica) – Curso de Pós-Graduação Tecnologia Químico-Farmacêutica. Universidade de São Paulo.

DELPECH, M. C.; COUTINHO, F. M. B.; SOUSA, K. G. M.; CRUZ, R. C. Estudo Viscosimétrico de Prepolímeros Uretânicos. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, vol. 17, No 4, p. 294-298, 2007.

HERNÁNDEZ, L. La quitosana: Un producto bioactivo de diversas aplicaciones. **Cultivos Tropicales**, v. 25, n. 3, p. 97-110, 2004.

KUCUKGULMEZ, A.; CELIK, M.; YANAR, Y.; SEN, D.; POLAT, H.; KADAK, A.E. Physicochemical characterization of chitosan extracted from *Metapenaeus stebbingi* shells. **Food Chemistry**, v.. 126, p. 1144–1148, 2011.

MANUAL DE INSTRUÇÕES. Viscosímetro Rotativo Analógico. **Quimis Aparelhos científicos LTDA**, p. 1 – 18.

RINALDO, M.; MILAS, M.; DUNG, P. Characterization of chitosan. Influence of ionic strength and degree of acetylation on chain expansion. **Int. J. Biol. Macromol**, v.. 15, p. 281-285, 1993.

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**, v. 18,n. 1, p. 260-266, 2013.

SANTOS, J. E.; SOARES, J. S.; DOCKAL, E. R. Caracterização de quitosanas comerciais de diferentes origens. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 13, n. 4, p. 242-249, 2003.

TERBOJEVICH, M.; COSANI, A.; MUZZARELLI, R.A.A. Molecular parameters of chitosans depolymerized with the aid of papain. **Carbohydrate Polymers**, v. 29, n. 1, p. 63-68, 1996.