

BIOPOLÍMEROS DE QUITINA E QUITOSANA: SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO

JOSSIELY DUTRA DA SILVEIRA¹; GILSANIA TIMM²; BÁRBARA B. DA ROCHA³;
JULIO CESAR V. GALARRAGA⁴; ALINE JOANA R. WOHLMUTH A. DOS SANTOS⁵

¹UFPEl – CCQFA – Pós-Graduação em Química (PPGQ) - jossielyds@hotmail.com

²UFPEl – CCQFA – Curso de Química Industrial – sanytimm@gmail.com

³UFPEl – CCQFA – Curso de Química Industrial – barbarabichet@hotmail.com

⁴UFPEl – CCQFA – PNPd - juliocesar.vinueza@gmail.com

⁵UFPEl - Universidade Federal de Pelotas – CCQFA – alinejoana@gmail.com

1. INTRODUÇÃO

A quitina é o segundo polissacarídeo amplamente encontrado na natureza ficando atrás apenas da celulose, é formada (Fig. 1a) por monômeros de β -(1-4) 2-acetamido-2-desoxi-D-glicose (N-acetilglicosamina), é insolúvel em água e solventes orgânicos (RINAUDO et al. 2006). Este polímero pode ser encontrado na parede celular de fungos e leveduras e em exoesqueletos de artrópodes, por exemplo, em caranguejos e camarões. Tem como características, além de ser polímero natural, ser linear e insolúvel (DIAS et al. 2013). Já a quitosana (Fig. 1b) é um polissacarídeo amino, derivado do processo de desacetilação da quitina, tendo as suas características similares. Tanto a quitina quanto a quitosana são polímeros atóxicos, biodegradáveis, biocompatíveis e produzidos a partir de fontes naturais (TORRES et al. 2009).

O grau de desacetilação apresenta-se como uma característica muito importante, rotulando o polímero como quitina ou quitosana. Deste modo, à medida que aumenta o grau de desacetilação, aumenta também a solubilidade do polímero em meio aquoso, atribuindo carga positiva a quitosana (NH_3^+), o que favorece as reações com polímeros e compostos aniônicos e em superfícies de carga negativa (DANCZUK, 2007).

A quitosana é um produto natural, abundante, de baixo custo, renovável, atóxico e biodegradável, de grande importância econômica e ambiental. Sendo assim, a quitosana tem sido proposta como um material potencialmente atraente para usos diversos, entre elas a área farmacêutica, alimentos e ambiental, como por exemplo, no tratamento de efluentes devido à interação desta com íons metálicos (AZEVEDO et al. 2007). A quitosana além de abundante e de baixo custo é um ótimo adsorvente de metais pesados, pois apresenta capacidade de formar complexos com íons de metais de transição em solução aquosa e provocar a neutralização de soluções ácidas. A versatilidade da quitosana é atribuída aos grupos amino livres, que ficam expostos após a reação de desacetilação da quitina (JANEGITZ et al. 2007). O desenvolvimento de técnicas de imobilização em polímeros naturais, como quitosana, tem sido importante por proporcionar a reutilização de enzimas e centros catalíticos, aumentar a estabilidade, reduzir custos e aumentar, em alguns casos, a atividade de catálise (CAPELATO et al. 1992).

Desta forma, este trabalho tem como objetivo a obtenção de quitina e quitosana a partir de resíduos ambientais, como as cascas de camarão, bem como a caracterização destes materiais através de espectroscopia da região do infravermelho (IV), análise térmica diferencial (DSC) e análise termogravimétrica (TGA), e comparação destas caracterizações com uma amostra de quitosana obtida comercialmente da marca Aldrich.

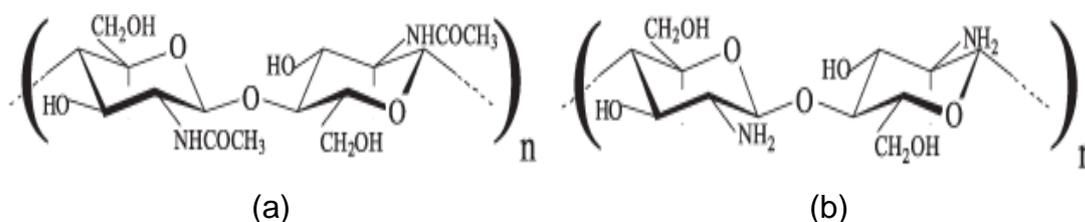


Figura 1: Polímero de quitina (a) e polímero de quitosana (b).

2. METODOLOGIA

A obtenção da quitina e da quitosana foi realizada a partir de métodos descritos por SIERRA et al., 2013. O preparo da matéria prima (casca do camarão) necessitou de imersão em água com um pouco de água sanitária, seguido de secagem em estufa e trituração. Já o processo de obtenção da quitina foi iniciado com a suspensão de 20 g de pó de casca de camarão em 200 mL de ácido clorídrico (HCl) 0,1M por aproximadamente 3 horas, sob agitação constante e temperatura ambiente. O precipitado foi filtrado e lavado com água destilada para a retirada de impurezas e sais de cálcio. A seguir, a amostra foi suspensa em 100 mL de solução de hidróxido de sódio 3% sob agitação constante, por 3 horas e temperatura de 70° C em banho de óleo, para a extração das proteínas. O material desproteínizado foi filtrado e lavado com água destilada. Após, o material foi suspenso, por 30 minutos, em solução aquosa de água sanitária 30%. Ao final, o precipitado esbranquiçado é filtrado e, então, novamente lavado com água destilada. Após todos esses processos, é obtida a quitina, que possui um aspecto flocular e coloração branca. Houve uma perda de aproximadamente 31,5% neste processo de retirada de sais e proteínas.

Para a obtenção da quitosana, foram utilizadas 8g da quitina, sendo que esta amostra foi suspensa em 120 mL de NaOH 40%, iniciando o processo de desacetilação. Esta mistura foi aquecida a 100° C e então mantida a essa temperatura por 6 horas, sob agitação, em um banho de óleo. Após a mistura foi filtrada e lavada com água destilada. O produto resultante é a quitosana de aspecto flocular e coloração branca. O rendimento de síntese da quitosana foi de 34,89%.

A caracterização das amostras de quitina, quitosana e quitosana aldrich foram realizadas através de espectroscopia na região do infravermelho em equipamento Shimadzu IRPrestige-21 em pastilha de KBr, análise térmica diferencial em equipamento Shimadzu DSC-60 e análise termogravimétrica em equipamento Shimadzu TGA-60. As massas de quitosana aldrich, quitosana e quitina para a análise de TGA foram respectivamente 2,043 mg, 3,662 mg e 2,995 mg, para análise de DSC as massas foram 2,500 mg, 2,300 mg e 2,400 mg.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

O espectro de infravermelho da quitosana sintetizada neste trabalho apresentou as seguintes bandas características, que são semelhantes às bandas evidenciadas na amostra de quitosana da marca Aldrich: alargamento da banda próximo a 3447 cm^{-1} atribuída ao ν OH, sobreposta à banda ν N—H; ν C—H por volta de 2899 cm^{-1} ; ν C=O de amida associada por volta de 1640 cm^{-1} ; δ de N—H em aproximadamente 1582 cm^{-1} ; ν CN de amida por volta de 1419 cm^{-1} ; δ CH₃ em 1373

cm^{-1} ; ν CN de grupos amino entre 1245 a 1373 cm^{-1} e bandas de estruturas polissacarídicas na região entre 673 a 1151 cm^{-1} .

Já o espectro da quitina apresentou as seguintes bandas características: alargamento da banda na região entre $3459\text{--}3098 \text{ cm}^{-1}$ atribuída ν OH, sobreposta à banda ν N—H; a banda 3261 cm^{-1} corresponde à tensão do grupo NH, o qual não se evidencia no espectro da quitosana, à medida que essa banda desaparece há a comprovação da desacetilação da quitina e a formação da quitosana⁽¹⁾, ν C—H por volta de 2876 cm^{-1} ; ν C=O de amida associada por volta de 1640 cm^{-1} , outro indício da desacetilação da quitina é o desaparecimento da banda 1629 cm^{-1} que não aparece na quitosana⁽¹⁾, δ de N—H da amida 2^a em aproximadamente 1559 cm^{-1} , δ CH₃ em 1384 cm^{-1} , ν CN de grupos amino entre $1314\text{--}1384 \text{ cm}^{-1}$ e bandas de estruturas polissacarídicas na região entre 696 a 1081 cm^{-1} (SIERRA et al. 2013; SILVERSTEIN et al. 2010).

A amostra de quitosana Aldrich apresentou ponto de fusão em $129,69 \text{ }^\circ\text{C}$ e a análise de calorimetria (DSC) mostrou um pico endotérmico a $294,13 \text{ }^\circ\text{C}$ referente a perda de água (desidratação do polímero)(CAMACHO et al. 2010) com valor de energia $+227,56 \text{ J/g}$ e um exotérmico a $261,06 \text{ }^\circ\text{C}$ referente a desacetilação do composto com valor de energia $-223,70 \text{ J/g}$. Por outro lado, a análise termogravimétrica (TGA) mostrou entre $261,06\text{--}355,77 \text{ }^\circ\text{C}$ uma perda de 42,6 % em massa (1,560 mg), referente a degradação dos sacarídeos na estrutura molecular e das unidades acetiladas e desacetiladas. Já a amostra de quitosana obtida neste trabalho evidenciou um ponto de fusão foi de $122,22 \text{ }^\circ\text{C}$ e a análise de calorimetria (DSC) mostrou um pico endotérmico a $301,51 \text{ }^\circ\text{C}$ referente à perda de água (desidratação do polímero) (CAMACHO et al. 2010) com valor de energia $+27,09 \text{ J/g}$ e um pico exotérmico a $283,41 \text{ }^\circ\text{C}$ referente a desacetilação do composto com valor de energia $-41,30 \text{ J/g}$. Por outro lado, a análise termogravimétrica (TGA) mostrou entre $265,14\text{--}343,51 \text{ }^\circ\text{C}$, uma perda de 35,58 % em massa (0,727 mg), referente a degradação dos sacarídeos na estrutura molecular e das unidades acetiladas e desacetiladas.

A quitina apresentou ponto de fusão em $114,99 \text{ }^\circ\text{C}$ e a análise de calorimetria (DSC) mostrou dois picos endotérmicos muito próximos no intervalo de temperatura de $114,99\text{--}134,19 \text{ }^\circ\text{C}$ referente a perda de água (desidratação do polímero)(CAMACHO et al. 2010) com valores de energia $+18,89 \text{ J/g}$ e $+177,59 \text{ J/g}$ e, sendo que após esta temperatura inicia-se a degradação dos sacarídeos na estrutura molecular e das unidades acetiladas. Por outro lado, a análise termogravimétrica (TGA) mostrou uma única perda de 56,79 % em massa (1,701 mg) entre $281,97\text{--}384,13 \text{ }^\circ\text{C}$ referente a degradação dos sacarídeos na estrutura molecular e das unidades acetiladas.

4. CONCLUSÕES

A síntese da quitina e quitosana foi realizada com sucesso. Obteve-se o biopolímero quitosana com características químicas e estruturais similares ao obtido comercialmente (quitosana Aldrich) e aos relatados na literatura, o que foi comprovado através de análises por espectroscopia na região do infravermelho, de análise termogravimétrica e análise calorimétrica.

Agradecimentos: CNPq/552197/2011-4

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AZEVEDO, V. V. C.; CHAVES, S. A.; BEZERRA, D. C.; FOOK, M. V. L.; COSTA, A. C. F. M.; Quitina e Quitosana: Aplicações Como Biomateriais. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 2, n. 3, p. 27-34, 2007.

CAMACHO, A. P. M.; ROCHA, M. O. C.; BRAUERA, J. M. E.; VERDUGOB, A. Z. G.; FÉLIX, F. R.; ORTEGAC, M. M. C.; GÓMEZA, M. S. Y.; JATOMEA, M. P.; Chitosan composite films: Thermal, structural, mechanical and antifungal properties; **Carbohydrate Polymers**, p. 305–315, 2010.

CAPELATO, M. D.; FATIBELLO, O.; Biossensores, **Química Nova**, v. 15, n.1, p. 28-39, 1992.

DANCZUK, M.; **Eletrólitos Sólidos Poliméricos A Base De Quitosana**. 2007. Dissertação (Mestrado), Instituto De Química De São Carlos, Universidade De São Paulo, São Carlos.

DIAS, K. B.; SILVA, D. P. d.; FERREIRA, L. A.; FIDELIS, R. R.; COSTA, J. d. L.; SILVA, A. L. L. d.; SCHEIDT, G. N.; Chitin and chitosan: Characteristics, uses and production current perspectives, **Journal of Biotechnology and Biodiversity**, v. 4, n.3, p. 184-191, Aug. 2013.

JANEGITZ, LOURENÇÃO, B. C.; B. C.; LUPETTI, K. O.; FILHO, O. F.; Desenvolvimento de um método empregando quitosana para remoção de íons metálicos de águas residuárias. **Química Nova**, v. 30, n. 4, p. 879-884, 2007.

RINAUDO, M., Chitin and chitosan: properties and applications. **Progress In Polymer Science**,v. 31, p. 603-632, 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.

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

TORRES, A. A. F. N.; SOUZA, J. M. O.; AMORIM, A. F. V.; ARAÚJO, M. L. M. R. S.; Microesferas de Quitosana para utilização como sistemas de liberação controlada de fitoterápicos, **IV CONNEPI - CONGRESSO DE PESQUISA E INOVAÇÃO DA REDE NORTE E NORDESTE DE EDUCAÇÃO TECNOLÓGICA**, Belém-PA, 2009.