

DETERMINAÇÃO DA MASSA MOLAR DA QUITOSANA ATRAVÉS DA VISCOSIDADE

TAMARA DOS SANTOS MACHADO (IC)¹; HELEN CRISTINA DOS SANTOS HACKBART (PG)²; KATIÚCIA DAIANE MESQUITA (PQ)²; ALINE JOANA R. WOHLMUTH A. DOS SANTOS (PQ)³

¹Universidade Federal de Pelotas – UFPel, Campus Universitário Capão do Leão - RS.-
tamara_dsantos@hotmail.com.br

²UFPel, Campus Universitário Capão do Leão - RS.-
helenhackbart@gmail.com, katidm@hotmail.com

³UFPel, Programa de Pós-Graduação em Química, alinejoana@gmail.com

1. INTRODUÇÃO

O biopolímero β -(1-4)-N-acetil-D-glucosamina, é o mais abundante encontrado na natureza, depois da celulose. Sua denominação usual é quitina, que deriva da palavra grega *chiton*, significando um revestimento protetor para invertebrados (MOURA et al., 2006). A quitosana, figura 1, é um polissacarídeo linear obtido do processo de desacetilação da quitina (SANTOS et al., 2003). Ambas as estruturas são constituídas por unidades de 2-acetamido-2-deoxi-D-glicopiranosose e 2-amino-2-deoxi-D-glicopiranosose unidas por ligações glicosídicas β (1 \rightarrow 4) entretanto, se diferem quanto à proporção relativa dessas unidades e solubilidade (AZEVEDO et al., 2007). Assim, quando o grau de desacetilação é maior que 50%, o composto é chamado de quitosana, isto é, quando as unidades 2-amino-2-deoxi-D-glicopiranosose perfazem mais de 50% da estrutura.

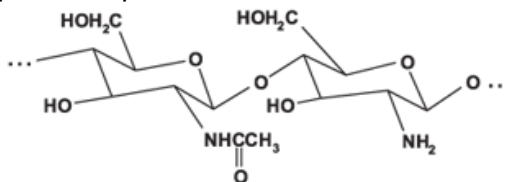


Figura 1. Estrutura química da quitosana.

Os agrupamentos da quitosana, podem adquirir uma carga positiva na presença de soluções ácidas, sendo assim, esta é capaz de solubilizar-se em ácidos orgânicos, o que constitui uma das principais características que a diferencia da quitina (MOURA et al., 2006). A quitosana é susceptível a mudanças estruturais, devido à grande quantidade de grupos reativos, tais como as hidroxilas e, os grupos amino. Estas mudanças ocorrem especialmente em reações de N-acetilação, N-alkilação, N-carboxilação, N-sulfonação e formação de bases de Schiff com aldeídos e cetonas (SANTOS et al., 2003).

Suas propriedades físico-químicas podem variar dependendo do seu processo de fabricação ou matriz de origem, assim, é importante a sua caracterização. Os fatores determinantes para classificação e aplicação da quitosana são a pureza, massa molecular, viscosidade e o grau de desacetilação (BEZERRA, 2011).

Assim, o objetivo deste trabalho é determinar a massa molar da quitosana sintetizada no Laboratório de Sólidos Inorgânicos (LASIR), utilizando a medida de viscosidade pelo viscosímetro de Ostwald e, ainda, a caracterização qualitativa será realizada através de espectroscopia na região do infravermelho (IV) e os resultados obtidos serão comparados aos resultados encontrados para a quitosana comercial Sigma Aldrich®.

2. METODOLOGIA

Para a determinação da viscosidade foram preparadas duas curvas analíticas, contendo 5 pontos cada, uma para a quitosana comercial e outra para a sintetizada. O primeiro ponto foi relativo a solução estoque onde foram pesados 0,5 g de quitosana e esta foi dissolvida em 50 mL de solução ácido acético:acetato de sódio 1:1 ($\text{pH} \approx 4,5$), ficando com uma concentração de 0,01 g/mL e, os demais pontos, foram preparados a partir de diluições sucessivas, ilustrado na figura 2. Foram obtidas duas curvas independentes para quitosana comercial e quitosana sintetizada.

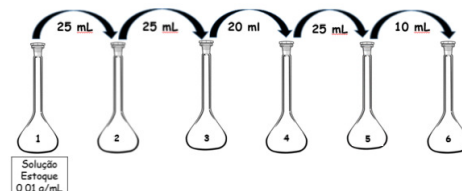


Figura 2. Soluções para o preparo da curva analítica.

Após a montagem das soluções referentes às curvas analíticas, foi feita a análise de viscosidade, com viscosímetro de Ostwald de 200 mm, à temperatura ambiente (25°C) (SANTOS et al., 2003).

A viscosidade foi avaliada pelos tempos de escoamento dos pontos das curvas analíticas, preparados em diferentes concentrações. Primeiramente foi realizado o escoamento do solvente, sem a presença do biopolímero, onde o tempo médio de escoamento foi de 6 segundos. As viscosidades, relativa (η_{rel}), específica (η_{esp}), reduzida (η_{red}) e inerente (η_{ine}) foram calculadas de acordo com as equações 1-4.

$$\eta_{\text{rel}} = t/t_0 \quad \text{Equação 1}$$

$$\eta_{\text{esp}} = \eta_{\text{rel}} - 1 \quad \text{Equação 2}$$

$$\eta_{\text{red}} = \eta_{\text{esp}}/C \quad \text{Equação 3}$$

$$\eta_{\text{ine}} = \ln(\eta_{\text{rel}})/C \quad \text{Equação 4}$$

Onde, t é o tempo de escoamento da solução do biopolímero, t_0 o tempo de escoamento do solvente, C a concentração da solução do biopolímero.

Por fim, a viscosidade intrínseca $[\eta]$ que indica o ganho de viscosidade promovido por unidade de concentração do polímero, na situação onde não há interação com outras moléculas de polímero, foi obtida pela equação 5. Já a massa molar viscosimétrica média (M_v) foi calculada através da equação de Mark-Houwink-Sakurada, equação 6 (NEVES, 2013).

$$[\eta] = \left. \frac{\eta_{\text{esp}}}{C} \right|_{c \rightarrow 0} = \left. \frac{\ln(\eta_{\text{rel}})}{C} \right|_{c \rightarrow 0} \quad \text{Equação 5}$$

$$[\eta] = KM_v^{\alpha} \quad \text{Equação 6}$$

Onde $\alpha = 0,76$ e $K = 0,074$ são constantes que dependem do sistema solvente-polímero e são usadas para o solvente em questão deste trabalho (SANTOS et al., 2003).

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A curva analítica foi montada utilizando as soluções com concentrações de 0,1; 0,5; 2,5 e 5 mg/mL e 0,5; 0,25; 5; 7,5 e 10 mg/mL para quitosana comercial e sintetizada, obtendo um coeficiente de correlação (R^2) de aproximadamente 0,9 para ambas as curvas e equações iguais a: $y = 19039x + 273$ e $y = 5151x - 18,90$. Assim, os valores das massas médias viscosimétricas, obtidas pela viscosidade intrínseca, foram de 49000 g/mol e 1470 g/mol, para quitosana comercial e sintetizada, respectivamente. A Figura 3 ilustra as curvas analíticas adquiridas para a viscosidade reduzida.

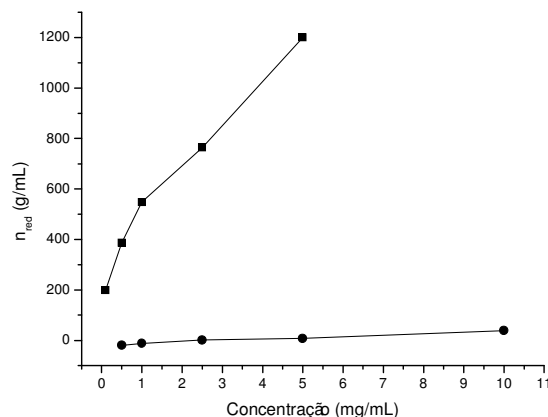


Figura 3. Curvas analíticas da viscosidade intrínseca das quitosana comercial (■) e sintetizada (●).

A quitosana comercial foi caracterizada qualitativamente a partir de espectroscopia de IV, que mostra as principais bandas características de grupamentos da quitosana (Figura 4): banda forte de estiramento axial em 3400 cm^{-1} referente à O-H, sobreposta à banda de estiramento N-H, banda fraca de estiramento axial em 2870 cm^{-1} referente à C-H, deformação angular simétrica em 1552 cm^{-1} referente à NH_2 , estiramento axial em 1654 cm^{-1} referente à C=O da amida I, estiramento médio em 1250 cm^{-1} referente à C-N, 1076 cm^{-1} referente ao estiramento assimétrico C-O-C da ligação glicosídica, (ANTONY et al., 2013).

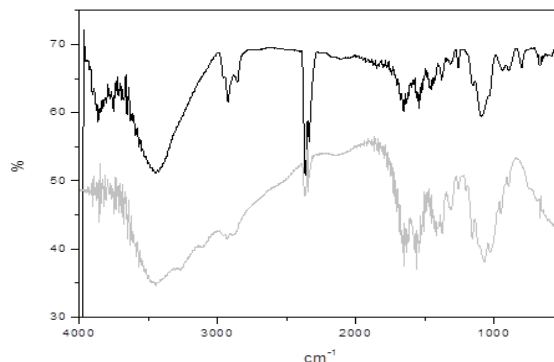


Figura 4. Quitosana comercial (preto). Quitosana sintetizada (cinza). Transmitância (%) versus Número de onda (cm^{-1}).

4. CONCLUSÕES

Foi observada a semelhança, através de espectroscopia de IV, das amostras de quitosana sintetizada e comercial, sendo que ambas apresentam bandas características de grupos funcionais da quitosana, como relata a literatura. No entanto, a quitosana sintetizada, no LASIR, apresenta massa molecular mais baixa, do que normalmente é encontrado na literatura e mais baixa que a massa molecular determinada para a quitosana comercial. Assim, a metodologia de determinação de massa molecular, bem como a metodologia de síntese de quitosana serão aprimoradas para trabalhos futuros.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ANTONY, R. MANICKAM, S. T. D.; SARAVANAN, K.; KARUPPASAMY, K.; BALAKUMAR, S. Synthesis, spectroscopic and catalytic studies of Cu(II), Co(II) and Ni(II) complexes immobilized on Schiff base modified chitosan. **Journal of Molecular Structure** v. 1050, p. 53–60, 2013.

BEZERRA, A. M. **Síntese e avaliações físico-químicas e biológicas de derivados de quitosana de alta e baixa massa molecular**. Dissertação de Mestrado em Tecnologia Químico Farmacêutica – Departamento de Tecnologia Bioquímica-Farmacêutica, Universidade São Paulo, 2011.

MOURA, C.; MUSZINSKI P.; SCHMIDT C.; ALMEIDA J.; PINTO L. Quitina e quitosana produzidas a partir de resíduos de camarão e sirí: Avaliação do processo em escala piloto. **Vetor**, Rio Grande, v.16, n.1/2, p.37-45, 2006.

NEVES, A. L. P. **Preparação e caracterização de nanopartículas de quitosana incorporadas com zinco com potencial atividade cicatrizante e antimicrobiana**. 2013. Tese de Doutorado em Engenharia Química – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina.

RINAUDO, M. Chitin and Chitosan: Properties and applications. **Progress in Polymer Science**, França, v. 31, p.603-632, 2006.

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