

DETERMINAÇÃO DO GRAU DE DESACETILAÇÃO DE QUITOSANA POR TITULAÇÃO POTENCIOMÉTRICA

ADRIANE ROEDEL HIRDES (PG)¹; CAROLINA FOLLMER (IC)²; ISADORA
ATRIB GARCIA (IC)³; ALINE JOANA R. WOHLMUTH A. DOS SANTOS (PQ)⁴.

¹Universidade Federal de Pelotas – UFPel. CCQFA Programa de Pós-Graduação em Química,
Campus Universitário Capão do Leão – RS. – adrianerhirdes@gmail.com

²Universidade Federal de Pelotas – UFPel. CCQFA Curso de Química Industrial, Campus
Universitário Capão do Leão – RS. – carol_follmer@hotmail.com

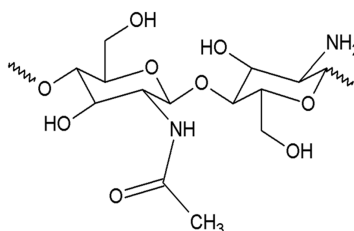
³Universidade Federal de Pelotas – UFPel. CCQFA Curso de Química Bacharelado, Campus
Universitário Capão do Leão – RS. – isadoraatrib@hotmail.com

⁴Universidade Federal de Pelotas – UFPel. CCQFA Programa de Pós-Graduação em Química,
Campus Universitário Capão do Leão – RS. – alinejoana@gmail.com

1. INTRODUÇÃO

A quitosana é um biomaterial, produzido principalmente a partir da desacetilação alcalina de quitina. Esse biopolímero é obtido a partir dos exoesqueletos de crustáceos e artrópodes, sendo constituído de unidades β -(1,4)-2-acetamido-2-desoxi-D-glicose e β -(1,4)-2-amino-2-desoxi-D-glicose (Figura 1). A solubilidade da quitosana depende principalmente da presença de grupos amino, ou seja, do seu grau de desacetilação (GD), isto é, da quantidade e distribuição dos grupos acetil remanescentes ao longo da cadeia polimérica, bem como do peso molecular do polímero (BUMGARDNER; JENNING, 2016; RINAUDO, 2006).

Figura 1 – Quitosana evidenciando as unidades poliméricas amino e acetoamida.



O grau médio de desacetilação (GD) da quitosana é definido como a fração de grupos aminos em relação aos grupos amida na cadeia polimérica e sua determinação permite evidenciar importantes parâmetros relativos às suas propriedades físicas, químicas como solubilidade, viscosidade, características estruturais e ópticas, tipo de cristalização e hidrofiliicidade. O GD representa um parâmetro de caracterização essencial junto à massa molar, pois a partir de sua quantificação percentual podemos prever e/ou determinar quais serão as aplicações para a amostra de quitosana (ABREU et al., 2013; LOPES et al., 2017; SANTOS; SOARES; DOCKAL, 2003).

Para Fonseca (2016) e Abreu (2013), amostras de quitosana comercial e sintetizada apresentaram GD variando numa faixa de 70-90 %. Na ficha de especificação técnica para a quitosana comercial da marca Sigma-Aldrich® há descrição de GD superior a 75 % para amostra de alto peso molecular, já para amostra de peso molecular médio, o GD varia entre 65-75 % (QUITOSANA, 2018). A determinação do grau de desacetilação por titulação potenciométrica é um método de baixo custo e é baseado em reagentes e aparelhos acessíveis, tendo como desvantagem o tempo gasto na coleta de dados durante a titulação



(CZECHOWSKA-BISKUP et al., 2012; FONSECA, 2016). O princípio básico das titulações potenciométricas consiste na neutralização do ácido seguida da neutralização de prótons do grupo amino presentes na molécula da quitosana (BAXTER et al., 1992).

Assim, o presente trabalho tem por objetivo determinar o grau de desacetilação (GD) por titulação potenciométrica de uma amostra de quitosana sintetizada no Laboratório de Sólidos Inorgânicos (LASIR) comparativamente com uma amostra de quitosana comercial da marca Sigma-Aldrich®.

2. METODOLOGIA

O grau de desacetilação (GD) das amostras de quitosana sintetizada e comercial foi determinado pela técnica de titulação potenciométrica e condutivimétrica. O procedimento adotado foi adaptado de Raymond (1993).

Inicialmente foram dissolvidas 0,025 g de quitosana em 20 mL de solução aquosa padronizada de HCl 0,1 mol.L⁻¹, sob agitação constante. Em seguida, a solução viscosa foi diluída com 10 mL de água e titulada com uma solução aquosa padronizada de NaOH 0,05 mol.L⁻¹. No decorrer da titulação manteve-se constante a agitação e a temperatura ambiente (25 ± 0,5 °C). As variações de pH foram medidas com equipamento da marca Quimis Q400AS e anotadas ao longo da titulação. Os dados foram utilizados para construção da curva de pH *versus* o volume gasto de titulante. O cálculo do grau de desacetilação (GD) foi obtido a partir da equação 1 e o grau de acetilação (GA) foi obtido a partir da equação 2.

$$\% \overline{GD} = \frac{16,1 \times [M_{\text{base}}] \times (V_2 - V_1) \times 100}{m} \quad \text{Equação 1}$$

$$\% \overline{GA} = 100\% - \overline{GD} \quad \text{Equação 2}$$

Nestas equações o GD é o grau médio de desacetilação, definido como o número de grupos amino em relação aos grupos acetoamida da cadeia polimérica e o GA é o grau médio de acetilação, definido como o número de grupos acetoamida presentes na cadeia polimérica. O valor de 16,1 é a fração molar da quitosana relacionado ao volume em mL; V₁ é o volume em mL de base necessário para neutralização do ácido clorídrico, ou seja, o primeiro ponto de equivalência; V₂ é o volume em mL de base gasto para neutralizar os grupos amino presentes no polímero; (V₂-V₁) é o volume obtido entre os dois pontos de inflexão da curva de titulação; M_{base} corresponde à molaridade da solução de NaOH 0,0544 Mol.L⁻¹ (titulante), m é a massa em gramas da amostra da quitosana utilizada no experimento.

Para validação estatística dos dados coletados durante a titulação e para minimizar os erros (operador, equipamento, etc) que possam ter ocorrido no experimento utilizou-se o cálculo da primeira derivada, (ΔpH/ΔV) para os pontos da curva de pH. A projeção dos pontos obtidos na primeira derivada demonstram picos, onde os maiores picos apontam para os pontos de inflexão das curvas, evidenciando assim os pontos de inflexão com maior precisão. (MENDHAM et al., 2002; SKOOG et al., 2002).

Ponto de equivalência é o ponto em que as concentrações do titulante (NaOH) e do titulado (HCl) se equivalem ou seja, o titulado reage completamente com o titulante. O ponto de equivalência pode ser determinado através de uma

curva de pH numa titulação potenciométrica. Já a primeira derivada auxilia na determinação destes pontos, uma vez que os picos maiores indicam exatamente os pontos de equivalência (COCOLETZI et al., 2009).

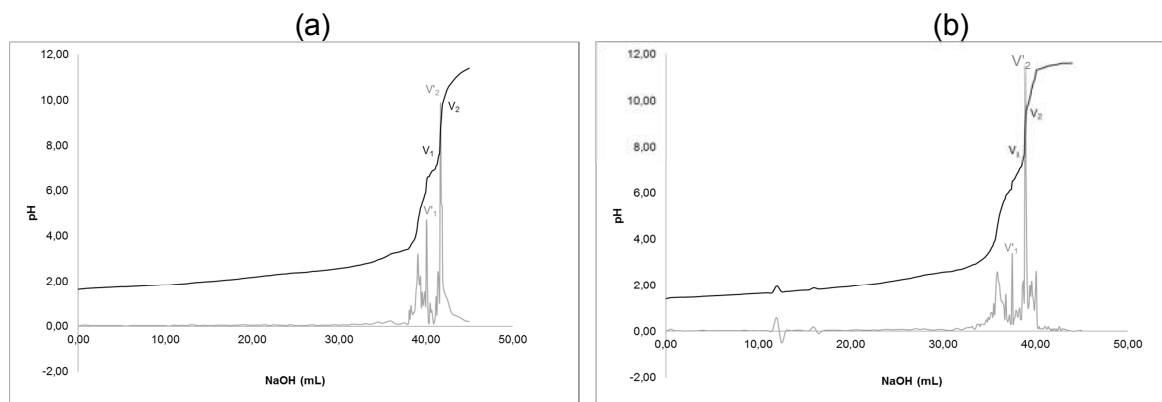
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A tabela 1 apresenta os dados coletados na análise de titulação potenciométrica e na projeção da primeira derivada da curva. Já a figura 2 apresenta as curvas de titulação potenciométrica obtidas para as amostras de quitosana comercial (a) e sintetizada (b), evidenciando os pontos de equivalência (V_1 e V_2). A diferença de volume de titulante ($V_2 - V_1$) entre esses dois pontos de inflexão na curva corresponde à quantidade de ácido necessário para protonar os grupos aminos da quitosana.

Tabela 1 – Dados da análise de titulação potenciométrica.

Amostras de Quitosana	Massa (g)	Curva de pH				Primeira derivada ($\Delta pH/\Delta V$)			
		V_1	V_2	$V_2 - V_1$	%GD	V_1	V_2	$V_2 - V_1$	%GD
Comercial	0,0200	40,2	41,9	1,7	74,5	40,1	41,7	1,6	70,1
Sintetizada	0,0204	37,8	39,0	1,2	51,5	37,5	38,9	1,4	60,1

Figura 2 – Curvas de titulação para amostras de quitosana e sua primeira derivada. (a) Quitosana sintetizada. (b) Quitosana comercial.



A amostra da quitosana comercial de peso molecular médio da marca Sigma Aldrich® apresentou GD de 70,1 %, a partir dos dados da primeira derivada, o que evidencia compatibilidade com sua ficha de especificação técnica, 65 - 75 % (QUITOSANA, 2018). A amostra de quitosana sintetizada apresentou GD de 60,1 %, a partir dos dados da primeira derivada, o que evidencia um resultado compatível a uma amostra de quitosana comercial de peso molecular médio marca Sigma Aldrich®. Quitosanas que apresentam grau de acetilação superior a 50% são consideradas satisfatórias, desde que apresentem solubilidade em soluções ácidas (BATTISTI; CAMPANA-FILHO, 2008; BAXTER et al., 1992), como é o caso da quitosana sintetizada neste estudo.

4. CONCLUSÕES

A determinação do grau de desacetilação pelo método de titulação potenciométrica destaca-se por ser simples e de baixo custo. O grau de desacetilação determinado para a amostra sintetizada apresentou resultado satisfatório, semelhante ao resultado obtido para a amostra de quitosana comercial da marca Sigma-Aldrich®, além de estar de acordo com o descrito na literatura para amostras de quitosana. Como perspectiva futura e para comparação dos resultados e dos métodos, planeja-se determinar o grau de desacetilação por titulação condutivimétrica acoplado a potenciométrica, partindo de menor volume de solução a ser titulada e aumento da concentração molar do titulante.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABREU, F.O.M.D.S. et al. Propriedades e Características da Quitosana Obtida a Partir do Exoesqueleto de Caranguejo-Uçá Utilizando Radiação de Microondas. **Polímeros Ciência e Tecnologia**, v. 23, n. 5, p. 630–635, 2013.
- BATTISTI, M.V.; CAMPANA-FILHO, S.P. Obtenção e caracterização de alfa-quitina e quitosanas de cascas de *Macrobrachium rosenbergii*. **Química Nova**, v. 31, n. 8, p. 2014–2019, 2008.
- BAXTER, A. et al. Improved method for I.R. Determination of the degree of acetylation of chitosan. **Int. J. Biol. Macromol.**, v. 14, p. 166–169, 1992.
- BUMGARDNER, J.D.; JENNING, J.A. **Chitosan based Biomaterials**. I ed. Memphis, EUA: Elsevier Science, 2016.
- COCOLETZI, H.H. et al. Obtención y caracterización de quitosano a partir de exoesqueletos de camarón. **Superficies y Vacío**, v. 22, n. 3, p. 57–60, 2009.
- CZECHOWSKA-BISKUP, R. et al. Determination of Degree of Deacetylation of Chitosan - Comparison of Methods. **Progress on chemistry and application of chitin and its derivatives**, v. 17, p. 5–20, 2012.
- FONSECA, A.C.M. **Processos de obtenção e caracterização físico-química de quitinas e quitosanas extraídas dos rejeitos da indústria da região de Cananéia**. 2016. 113f. Dissertação (Mestrado em Ciências - Tecnologia Nuclear Materiais) Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Universidade do Estado de São Paulo.
- LOPES, J.C. et al. Biomassa e extração de quitina e quitosana a partir de isolados de *Cunninghamella* sp. Isolates. **Ciências Biológicas e da Saúde, Londrina**, v. 38, p. 25–34, 2017.
- MENDHAM, J.; DENNEY, R.C.; BARNES, J.D.; THOMAS M.J.K; VOGEL, A.I.: **Análise Química Quantitativa**. 6ª Ed., Rio de Janeiro: LTC, 2002.
- QUITOSANA. **Especificações técnicas para quitosana Sigma-Aldrich**. Acessado em: 24 ago. 2018. Online. Disponível em: <<https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/417963langpt®ionBR>>.
- RINAUDO, M. Chitin and chitosan: Properties and applications. **Progress in Polymer Science (Oxford)**, v. 31, n. 7, p. 603–632, 2006.
- SANTOS, J.E.; SOARES, J.P.; DOCKAL, E.R. Caracterização de Quitosanas Comerciais de Diferentes Origens. **Polímeros Ciência e Tecnologia**, v. 13, p. 242–249, 2003.
- SKOOG D.A.; HOLLER F.J.; NIEMAN T.A. **Princípios de Análise Instrumental**, 5ª Ed. Bookman, Porto Alegre, RS, 2002.