

Reação de desacetilação no processo de síntese de quitosana

MARIANA DUPINSKI INOUE¹; ALINE JOANA ROLINA WOHLMUTH ALVES DOS SANTOS²

¹Universidade Federal de Pelotas – UFPEL, Campus Universitário Capão do Leão – RS, Centro de Ciências Químicas, Farmacêuticas e de Alimentos - CCQFA, Curso de Química Bacharelado – dupinski-mari@outlook.com

²Universidade Federal de Pelotas – UFPEL. CCQFA, Campus Universitário Capão do Leão – RS, Centro de Ciências Químicas, Farmacêuticas e de Alimentos - CCQFA. – alinejoana@gmail.com

1. INTRODUÇÃO

A pesca comercial leva à geração de muitos resíduos, que são descartados no meio ambiente. Uma forma de destinação e utilização destes resíduos é na síntese de quitosana, que provém da quitina, que está presente nas carapaças de diversos crustáceos, como por exemplo, camarão, siri e lagosta.

A palavra quitina é originada do grego *chiton*, que significa revestimento protetor para invertebrados, sendo a denominação mais usual da molécula β -(1-4)-N-acetil-D-glucosamina, que é o segundo biopolímero mais abundante, se encontrando atrás apenas da celulose. A quitina é um pó de coloração amarelada, possui sua estrutura cristalina, ou amorfia. Quanto a sua solubilidade nota-se que é muito difícil solubilizar, pois é insolúvel em água, solventes orgânicos, alguns ácidos e bases fracas. (ANTONINO, 2007)

O crustáceo em estudo é o camarão, que possui cerca de 5 a 7% de quitina na composição de sua casca. As amostras de resíduos (cascas) utilizadas foram coletadas na Colônia Z3 de Pelotas, passando por processos de limpeza, secagem, Trituração, e logo após, por reações de desmineralização, desproteinização e desacetilação para assim obter quitosana.

A partir da reação de desacetilação da quitina, que é realizada em meio altamente alcalino, ocorre a substituição dos grupos acetamino pelos grupos amino, originando a quitosana (Figura 1). Desta forma, é possível sintetizar quitosana, que dependendo de seu grau de desacetilação e massa molecular, terá aplicações diferenciadas.

A quitosana apresenta grupos amino livres, que podem facilmente reagir em meio ácido, adquirindo carga positiva, melhorando sua solubilidade em ácidos orgânicos. Algumas das características principais desse biopolímero têm relação com o fato de serem biodegradáveis, biocompatíveis e hidrofílicos, possibilitando uma vasta gama de aplicações. Pode ser aplicada desde indústrias de tratamento de esgotos, como agentes quelantes de metais, até em curativos com suas propriedades bactericidas e fungicidas, entre outras. (MOURA,et al., 2006)

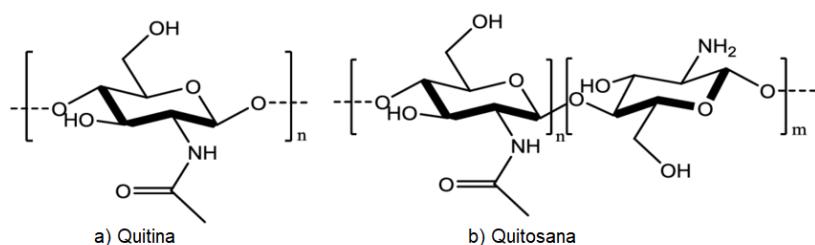


Figura 1. Polímero de quitina e quitosana.

Desta forma o trabalho realizado no Laboratório de Sólidos Inorgânicos (LASIR) tem como objetivo promover um destino ao resíduo de pesca, ao coletar amostas do comércio local e sintetizar quitosana, realizando sua caracterização por espectroscopia na região do infravermelho em comparação com a amostra obtida comercialmente pela Sigma-Aldrich.

2. METODOLOGIA

A síntese da quitosana é constituída por três reações, primeiramente a reação de desmineralização, onde as cascas de camarão já limpas e trituradas, são colocas em solução ácida. Em segundo momento ocorre a reação de desproteinização, onde as amostras desmineralizadas são colocas em solução básica fraca. Num terceiro momento, a síntese é realizada por meio de reação de desacetilação, que é o enfoque dado neste trabalho. (COCOLETZI, 2009)

O processo de desacetilação inicia com o preparo de uma solução básica de hidróxido de sódio (NaOH) 60%, onde a proporção de massa e o volume de solução devem seguir a proporção de 1:30, ou seja, para cada 1 g de amostra (quitina) desproteinizada, são necessários 30 mL de solução.

O sistema de reação é acoplado a um sistema de refluxo, sob aquecimento, em banho de óleo e agitação magnética. É necessário que a reação esteja em constante agitação, durante 9 horas, onde se inicia a contagem do tempo de reação somente quando se atinge a temperatura de 120°C, que deve ser mantida durante toda a reação.

Após as 9 horas, a amostra é separada da solução por meio de decantação e peneiramento, seguido da lavagem com água corrente, até que se atinja um pH 7. Logo após a amostra é levada em bandejas para a estufa e deixada a 60° C por 18 horas, até que se seque totalmente.

A espectroscopia na região do infravermelho foi realizada em equipamento da marca Shimadzu com intervalo de varredura de 400 a 4000 cm⁻¹ e resolução de 4 cm⁻¹, sendo que as amostras foram previamente secas em estufa a 40° C, por 12 h em seguida, as pastilhas foram preparadas com brometo de potássio (KBr) seco, na proporção de 1:10 (m:m).

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Para a síntese trabalhou-se com dois tipos de amostras de quitina, uma originada de casca de camarão clara/rosa e outra originada de casca de camarão escura. Os rendimentos obtidos nas reações apresentam-se na Tabela 1.

Tabela 1. Rendimento da reação de desacetilação.

	Pesagem Inicial (g) de quitina	Pesagem final (g) de quitosana	Rendimento (%)
Quitosana clara	10,00	6,62381	66
Quitosana escura	10,00	6,92808	69

De acordo com Cocoletzi o rendimento da reação de desacetilação foi de 51,94%, ao comparar com o rendimento da reação desenvolvida no LASIR, observa-se que as condições reacionais utilizadas se mostram mais eficientes do que às descritas na literatura.

Em comparação com as etapas de extração de quitina, esta etapa de síntese de quitosana é a que apresenta maior rendimento, no entanto as perdas

podem ter relação com o processo de peneiramento e com a degradação devido à solução básica forte. Segundo El Knidri et al. (2018), amostras de quitosana com grau de desacetilação superior a 50%, já podem ser consideradas quitosana e apresentam solubilidade característica deste tipo de polímero em meio ácido.

A Figura 2 evidencia as bandas de IV características de quitosana, sendo (1) $\nu[-\text{OH}]$ sobreposto a $\nu[-\text{NH}]$, (2) $\nu[-\text{CH}_{\text{alifático}}]$, (3) $\nu[\text{C}=\text{O}/\text{amida I}]$, (4) $\delta[\text{N}-\text{H}/\text{amida II}]$, (5) $\delta[\text{CH}_3]$, (6) $\nu[-\text{C}-\text{O}-\text{C}-]$ que estão de acordo com a literatura. (EL KNIDRI et al, 206; FONSECA, 2016; FRICK et al., 2018)

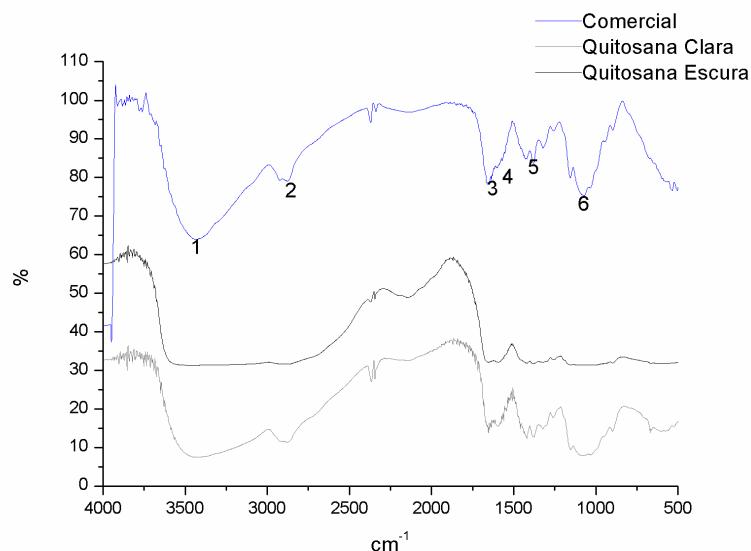


Figura 2. Espectro de IV de amostras de quitosana.

A reação de desacetilação alcalina da quitina desmineralizada e desproteinizada pode ser observada na Figura 3, de acordo com Solomons e Fryhle (2006). Esta reação ocorre pela hidrólise básica da amida (a), em meio aquoso, ao mesmo tempo em que rompe a uma das ligações dupla do oxigênio ($=\text{O}$) gerando o ânion $-\text{O}^-$. Em seguida, ocorre o deslocamento de elétrons e quebra da ligação entre carbono e nitrogênio (b) sendo que o nitrogênio atua como base de Lewis e captura o hidrogênio da água e, assim, forma-se a estrutura da quitosana (c), o ácido acético e há reconstituição do catalisador hidróxido de sódio.

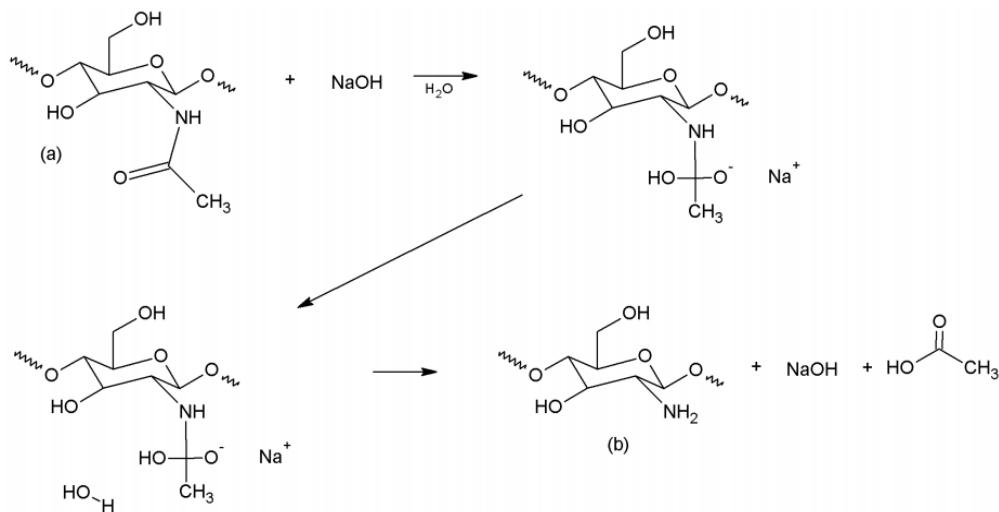


Figura 3. Esquema da reação de desacetilação alcalina da quitina

4. CONCLUSÕES

A síntese da quitosana é um processo rápido, de poucas etapas, de baixo custo e eficiente, portanto é muito viável, levando em consideração o fato de serem um biomaterial, com aplicações nas mais diferentes áreas.

A obtenção de quitosana deu-se no Laboratório de Sólidos Inorgânicos LASIR, sendo que as amostras obtidas evidenciaram bandas de espectroscopia na região do infravermelho que são características destes compostos. A síntese de quitosana tem sua utilidade como polímero base para reações de imobilização ou suporte de moléculas orgânicas, metais, complexos metálicos, enzimas, medicamentos e na formação de compostos inéditos.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ANTONINO, N. D. A. **Otimização do processo de obtenção de quitina e quitosana de exoesqueletos de camarões oriundos da indústria pesqueira paraibana.** 2007. Dissertação (Mestrado em Química Inorgânica) – Curso de Pós-graduação em Química da Universidade Federal da Paraíba.
- 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.
- EL KNIDRI, H., et al. Extraction, chemical modification and characterization of chitin and chitosan. **International Journal of Biological Macromolecules**. 120. 1181–1189, 2018.
- FONSECA, A. C. M. **Processos de obtenção e caracterização físico-química de quitinas e quitosanas extráidas dos rejeitos da indústria da região de Cananéia - SP.** Tese. 113 f. Universidade de São Paulo, 2016.
- FRICK, J. M. et al. Influence of Glutaraldehyde Crosslinking and Alkaline Post-treatment on the Properties of Chitosan-Based Films. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 26, n. 7, p. 2748–2757, 2018.
- MOURA, C., et al. Quitina e quitosana produzidas a partir de resíduos de camarão e siri: avaliação do processo em escala piloto. **Vetor**, Rio Grande, 16(1/2): 37-45, 2006.
- SOLOMOS G. T. W.; FRYHLE C. B. Química Orgânica 1 e 2 – 7ª Ed. – São Paulo, SP: LTC Editora, 2006.