

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES DE QUITOSANA/GLUTARALDEÍDO COM ADIÇÃO DE ÓLEO DE NOZ PECÃ

MARIANA DUPINSKI INOUE¹; ADRIANE RÖEDEL HIRDES²; CÉSAR ANTONIO
OROPESA AVELLANEDA³; LUANA USZACKI KRÜGER⁴; ALINE JOANA
ROLINA WOHLMUTH ALVES DOS SANTOS⁵

¹Universidade Federal de Pelotas – UFPel, dupinski-mari@outlook.com

²Universidade Federal de Pelotas – UFPel, adrianerhirdes@gmail.com

³Universidade Federal de Pelotas – UFPel, cesaravellaneda@gmail.com

⁴Universidade Federal de Pelotas – UFPel, luanauszacki@gmail.com

⁵Universidade Federal de Pelotas – UFPel, alinejoana@gmail.com

1. INTRODUÇÃO

A quitina é um biopolímero muito abundante, em proporção está em segundo lugar, o primeiro lugar desse ranking é ocupado pela celulose. A quitina é majoritariamente encontrada em exoesqueletos de crustáceos e é o precursor da quitosana, que é um material muito utilizado em cosméticos, para fins medicinais, alimentícios. (COCOLETZI *et al.*, 2009)

Para a síntese de quitosana no Laboratório de Sólidos Inorgânicos – LASIR da UFPel, foi utilizada a quitina oriunda do crustáceo camarão. Cerca de 20 % de quitina é encontrada nas cascas de camarão limpas. Além disso, elas são resíduos de pesca abundantes na Colônia Z3 de Pelotas. Uma vez extraída a quitina, a próxima etapa corresponde à síntese de quitosana, onde na reação de desacetilação ocorre a substituição de grupos acetamida por grupos amino, como indica a Figura 1. (MOURA *et al.*, 2011).

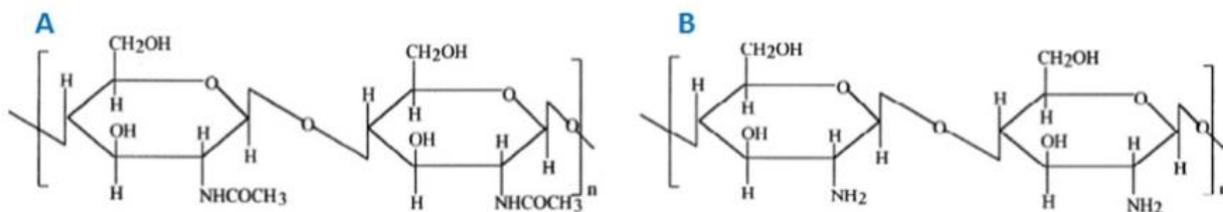


Figura 1. Estrutura química da quitina (A) e da quitosana (B). Fonte: (EL KNIDRI *et al.*, 2018)

A quitosana por possuir grupos amino apresenta propriedades físico-químicas diferentes da quitina, podendo ressaltar a reatividade química, onde o par de elétrons presente no grupo amino reage facilmente. Nos filmes finos, a quitosana serve como biopolímero base, e o processo de reticulação ocorre com a reação com glutaraldeído. Neste caso, a reticulação se dá por meio de ligações covalentes de entrecruzamento das cadeias poliméricas, através de bases de Schiff, modificando as propriedades do filme, tais como de resistência, coloração, porosidade, etc. (DE ASSIS GONSALVES *et al.*, 2011)

Com base nesta breve descrição, toma-se por objetivo deste trabalho sintetizar filmes de quitosana reticulados com glutaraldeído, testando diferentes surfactantes que permitam interação fase aquosa/fase oleosa após a adição de óleo de noz pecã. Os filmes foram caracterizados por análise de espectroscopia na região do infravermelho (IV) e medidas eletromagnéticas.

2. METODOLOGIA

Para a síntese dos filmes, utilizou-se a quitosana sintetizada no Laboratório de Sólidos Inorgânicos (LASIR), ácido acético glacial, glutaraldeído, Tween 80, Glicerol, PEG 300 e óleo de noz pecã.

Os filmes possuem o suporte polimérico constituído de quitosana, e a reticulação deu-se por adição de glutaraldeído. Com base nisso, sintetizaram-se três filmes com diferentes surfactantes, sendo eles Tween 80, Glicerol e PEG 300 para promover a interação entre as fases aquosa e oleosa nos filmes.

Para a síntese dos filmes foram pesados 0,05 g de quitosana em um béquer, logo após adicionou-se 2,5 mL da solução aquosa de ácido acético 3 % e solubilizou-se com o auxílio de um agitador magnético. Após a homogeneização da solução, adicionou-se ao béquer 0,05 mL da solução aquosa de glutaraldeído 1 % e deixou-se em agitação até que a solução esteja homogênea. Em seguida, colocou-se 0,001 mL do surfactante desejado para cada caso, logo após adicionou-se 0,01 mL de óleo de noz Pecã e deixou-se em agitação até a homogeneização completa do hidrogel. Uma vez homogeneizado, cessou-se a agitação e transferiu-se o conteúdo do béquer para uma placa de petri de plástico e deixou-se em repouso em uma superfície plana à temperatura ambiente. Pelo método de *casting* os filmes desejados foram formados.

Realizou-se a análise de espectroscopia na região do infravermelho (IV) em um equipamento da marca Shimadzu com intervalo de varredura de 4000 a 400 cm^{-1} e resolução de 4 cm^{-1} . Preparou-se as pastilhas com as amostras de hidrogel e brometo de potássio (KBr) seco, na proporção de 1:10 (v:m). As medidas eletroquímicas de condutividade iônica foram realizadas em Potenciostato Autolab da marca Metrohm em colaboração com o Centro de Engenharias (CENG) da UFPEl.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os filmes depois de secos podem ser facilmente removidos das placas de petri de plástico, sendo que todos eles possuem coloração levemente amarelada, que pode ser explicada pela presença do reticulante glutaraldeído. A Figura 2 evidencia as reações que resultam no entrecruzamento das cadeias de quitosana/glutaraldeído.

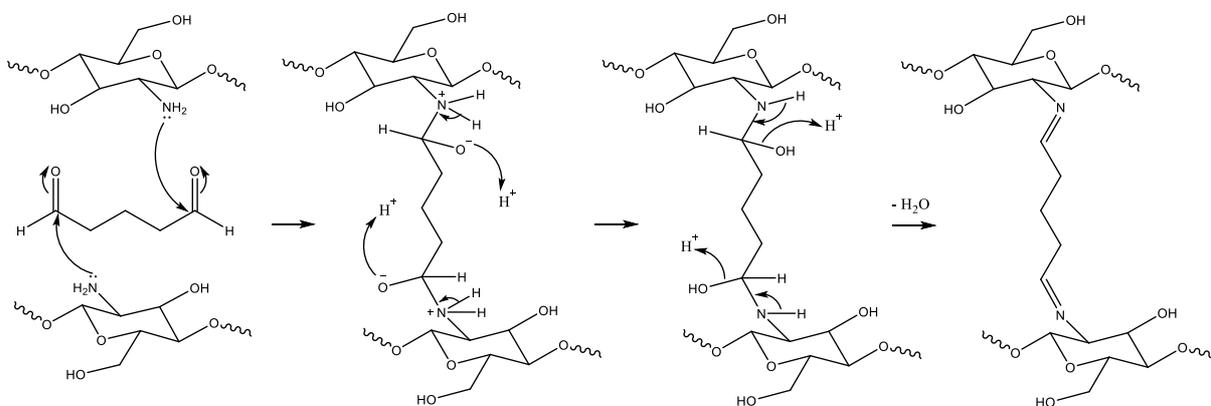


Figura 2. Mecanismo de reação de reticulação de quitosana com glutaraldeído.

Primeiramente ocorre uma reação de adição nucleofílica do par de elétrons da amina da quitosana na carbonila do glutaraldeído, que desloca o par de

elétrons da dupla ligação para o oxigênio, o mecanismo ocorre simultaneamente nas duas carbonilas da molécula de glutaraldeído. Em seguida ocorre a migração de uma ligação N-H para o nitrogênio, que está com 4 ligações (N^+) e a ligação é rompida, ao passo que o oxigênio captura o próton do meio e forma um grupo OH. Logo após a migração se repete, seguida de eliminação e desidratação, isto é, a ligação N-H se rompe, formando a dupla ligação N=C, a ligação C-OH se rompe e o grupo OH captura o próton do meio eliminando água (desidratação). Desta forma tem-se a formação da base de Schiff (N=C) e o entrecruzamento polimérico. (DE ASSIS GONSALVES *et al.*, 2011)

Na Figura 3 tem-se o espectro de IV evidenciando as bandas características do glutaraldeído (azul) e da quitosana (preto). As bandas referentes ao glutaraldeído são (1) ν [-OH] referente a água do meio e/ou ligações de hidrogênio intermoleculares, (2) ν [-C/ sp^2], (3) ν [CO₂] presente no ar atmosférico, (4) ν [C=O/ aldeído], (5) δ [OH de dímeros de ácidos carboxílicos em ligação de hidrogênio], e (6) δ [-C/ sp^2] referente as deformações angulares da molécula. (FRICK *et al.*, 2018, PAVIA *et al.*, 2007) As bandas referentes à quitosana são (7) hidratação da amostra e ν [-OH] sobreposto ao ν [-NH], (8) ν [-C/ sp], (9) ν [CO₂] presente na atmosfera, (10) ν [C=O/ amida], (11) ν [-NH₂/ amina], (12) δ [CH₃], (13) ν [-C-O-C-] das ligações glicosídicas. (COCOLETZI *et al.*, 2009). Já o espectro de IV do filme formado de quitosana/glutaraldeído (cinza) apresenta a banda δ [-C/ sp^2] de forte intensidade na região de 700 cm^{-1} , sendo indicativa da presença de glutaraldeído na amostra, isto é, da efetiva reticulação do glutaraldeído entre as cadeias de quitosana.

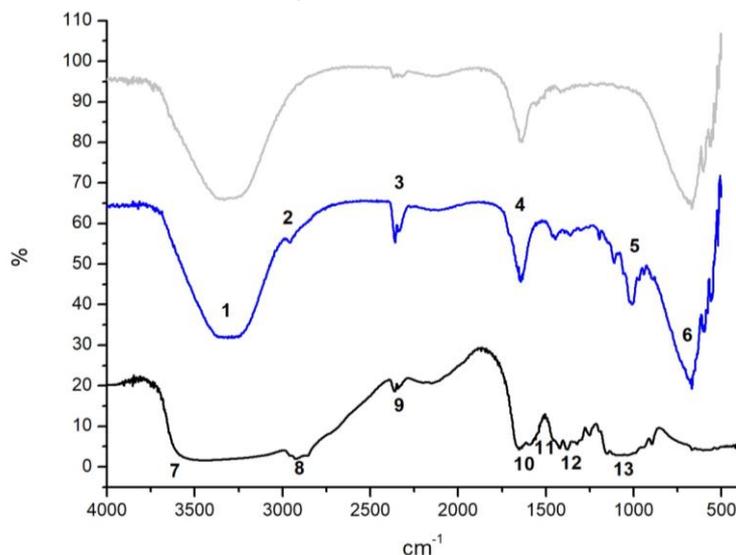


Figura 3. Espectro de IV para amostra de glutaraldeído (azul), de quitosana (preto) e quitosana reticulada com glutaraldeído (cinza).

Ao comparar a espessura dos filmes tem-se que os surfactantes interferem ativamente nessa propriedade. O filme no qual se utilizou Tween 80 mostrou maior espessura, o filme utilizando PEG 300 possuiu uma espessura intermediária e o filme contendo glicerol apresentou a menor espessura (Figura 4). O filme com glicerol (Figura 4b) evidenciou valor da condutividade iônica (ρ) de $3,5 \times 10^{-8} S \cdot cm^{-1}$.

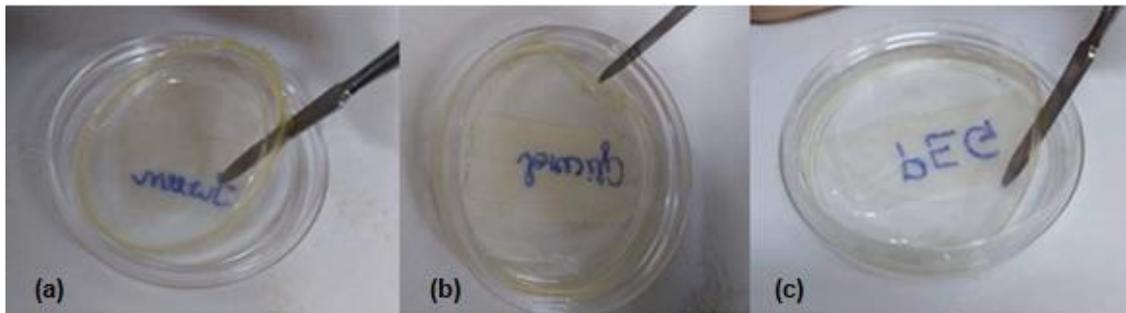


Figura 4. Imagens dos filmes de quitosana/glutaraldeído utilizando (a) Tween 80 (b) Glicerol (c) PEG 300.

4. CONCLUSÕES

O desenvolvimento de novos materiais vem ganhando destaque no meio acadêmico, desta forma, este trabalho resultou na obtenção de filmes finos, maleáveis e resistentes numa interação fase aquosa/oleosa por meio de surfactantes em filmes quitosana/glutaraldeído. Como perspectiva futura propõe-se uma análise mais detalhada dos efeitos de cada constituinte e concentração na estrutura física dos filmes, assim como caracterizações de espectroscopia na região do infravermelho e medidas eletroquímicas para os filmes com surfactantes, além de outras caracterizações de sólidos, estudo de sua aplicabilidade na adsorção/complexação de cátions metálicos e avaliação de sua condutividade iônica e de suas propriedades catalíticas.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

COCOLETZI, H. Hernández *et al.* Obtención y caracterización de quitosano a partir de exoesqueletos de camarón. **Superficies y vacío**, [S. l.], v. 22, n. 3, p. 57–60, 2009.

DE ASSIS GONSALVES, Arlan *et al.* Diferentes Estrategias Para A Reticulação De Quitosana. **Química Nova**, [S. l.], v. 34, n. 7, p. 1215–1223, 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/S0100-40422011000700021>

EL KNIDRI, Hakima *et al.* Extraction, chemical modification and characterization of chitin and chitosan. **International Journal of Biological Macromolecules**, [S. l.], v. 120, p. 1181–1189, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2018.08.139>

FRICK, Julia Menegotto *et al.* Influence of Glutaraldehyde Crosslinking and Alkaline Post-treatment on the Properties of Chitosan-Based Films. **Journal of Polymers and the Environment**, [S. l.], v. 26, n. 7, p. 2748–2757, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s10924-017-1166-3>

MOURA, Catarina Motta de *et al.* Evaluation of molar weight and deacetylation degree of chitosan during chitin deacetylation reaction: Used to produce biofilm. **Chemical Engineering and Processing: Process Intensification**, [S. l.], v. 50, n. 4, p. 351–355, 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cep.2011.03.003>

PAVIA, D. L.; LAMPMAN, G. M.; KRIZ, G. S.; VYVYAN, J. R. An introduction to atomic spectroscopy - The hydrogen atom. **Química Nova**, [S. l.], v. 30, n. 7, p. 1773–1775, 2007. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/s0100-40422007000700048>