

DESPOLIMERIZAÇÃO DA SOLUÇÃO DE QUITOSANA COM PLASMA

Teresa Raquel da Rocha Cardoso (1); Jussier de Oliveira Vitoriano (1); Zilvam Melo dos Santos (2); Clodomiro Alves Júnior (3)

*Universidade Federal Rural do Semi-Árido
teresaraquelcardoso@hotmail.com*

Resumo

A quitosana produzida pela desacetilação da quitina apresenta inúmeras aplicações em diversos campos tais como liberação de fármacos, biotecnologia e alimentos. Porém, suas aplicações são limitadas devido ao seu elevado peso molecular em que possibilita uma fraca solubilidade em soluções aquosas de pH neutro e alta viscosidade da sua solução. Recentemente, tem se proposto alguns métodos para despolimerização da quitosana sem alterar sua estrutura química, tais como métodos enzimáticos e químicos. Entretanto esses procedimentos proporcionam algumas desvantagens como, por exemplo, os métodos enzimáticos possuem baixa produtividade e os métodos químicos apresentam inconvenientes inerentes que são inadequados para produtos em relação a absorção humana. A utilização do plasma para redução do peso molecular desse polímero tem se mostrado bastante atrativo, por apresentar uma gama de vantagens. O plasma pode ser gerado através de uma diferença de potencial, ocasionado pela aplicação de energia a um gás com o intuito de reorganizar a estrutura eletrônica das espécies (átomos ou moléculas). A eficiência da despolimerização da quitosana foi demonstrada pela determinação do peso molecular, através do método viscosimétrico. Em seguida, foi feita análise de sua estrutura química por meio da caracterização por difração de raio - X. Os resultados obtidos com o procedimento indicaram que a quitosana pode ser eficientemente degradada pelo plasma sem alterar significativamente sua estrutura química. A utilização do plasma para modificação da quitosana é um método bastante eficaz para redução do peso molecular.

Palavras-chave: Quitosana, despolimerização e plasma.

Introdução

A participação dos biopolímeros está se tornando cada vez maior dentro do mercado e principalmente na comunidade científica. Isso se dar por causa de suas diversas aplicações que podem ser utilizada na área da biomedicina, na produção de fármacos e de tratamento de efluentes entre outras, justamente por serem biodegradáveis, já que a matéria prima principal é proeminente da natureza (AZEVEDO et al 2007).

.Dentre os vários biopolímeros encontrados, dois se destacam pela quantidade produzida anualmente. São eles a celulose, polímero de sustentação dos vegetais, e a quitina polímero de sustentação dos animais (CATÃO, 2012).

A quitina por apresentar algumas características como ser inerte e altamente insolúvel, a torna inadequada para uso industrial. Dessa forma, fazem-se algumas alterações nesse polissacarídeo com o intuito de torná-lo mais viável. A modificação é feita através do processo de desacetilação alcalina, onde transforma a quitina em quitosana. Esse polissacarídeo amino obtido é reativo e solúvel em ácidos fracos, podendo ser caracterizada

(83) 3322.3222

contato@conadis.com.br

www.conadis.com.br

como um polieletrólito catiônico, sendo geralmente purificado na forma neutra (ASSIS; SILVA, 2003). A reação da quitosana é mais versátil do que a celulose devido à presença de grupos NH_2 (LEE; SONG, 2013).

A quitosana vem sendo bastante estudada por se tratar de um produto natural bastante promissor, onde possui uma grande importância econômica e ambiental, visto que apresenta inúmeras aplicações em diversos campos tais como liberação de fármacos, biotecnologia, alimentos e cosméticos. Esse biopolímero vem ganhando destaque devido a sua biocompatibilidade, biodegradabilidade, ausência de toxicidade e baixo custo (JAYAKUMAR et al., 2011). Porém, suas aplicações são limitadas devido ao seu elevado peso molecular em que possibilita uma fraca solubilidade em soluções aquosas de pH neutro e alta viscosidade da sua solução (XIA; LIU; LIU, 2008).

Recentemente, tem se proposto alguns métodos para despolimerização da quitosana sem alterar sua estrutura química, tais como métodos enzimáticos e químicos. Entretanto esses procedimentos proporcionam algumas desvantagens como, por exemplo, os métodos enzimáticos possuem baixa produtividade e os métodos químicos apresentam inconvenientes inerentes que são inadequados para produtos em relação a absorção humana (REGE; BLOCK, 1999).

A utilização do plasma para redução do peso molecular desse polímero tem se mostrado bastante atrativo, por apresentar uma gama de vantagens como operação à pressão atmosférica sem a presença de substâncias tóxicas, controle da poluição e da esterilização, como também são sistemas econômicos e simples. O plasma pode ser gerado através de uma diferença de potencial, ocasionado pela aplicação de energia a um gás com o intuito de reorganizar a estrutura eletrônica das espécies (átomos ou moléculas) (TENDERO et al., 2006).

Dessa forma, esse trabalho visa a caracterização de solução de quitosana modificada pelos efeitos do plasma frio, que vem se destacando devido às suas inúmeras vantagens, incluindo operação à pressão atmosférica, na qual não há a presença de substâncias tóxicas, tratamento em baixa temperatura, como também por serem sistemas econômicos e simples

Metodologia

Determinação do Grau Médio de Desacetilação

Por meio de titulação condutimétrica foi possível determinar o grau médio de desacetilação da quitosana (CARONI, 2010), onde se pesou uma quantidade específica de

quitosana (triplicata), em seguida foi dissolvida em solução padrão de ácido clorídrico a aproximadamente 0,04 mol/L sob agitação por 18 horas em temperatura ambiente. Posteriormente a solução foi filtrada a vácuo e adicionado 100 mL de água destilada. Realizou-se a titulação com hidróxido de sódio padrão a 0,087 mol/L, onde foi possível medir a condutividade da solução durante a titulação. Dessa forma, calculou-se o grau médio de desacetilação pela equação A (DOS SANTOS et al, 2009).

$$X_D = 100 \cdot M_a \frac{\Delta V \cdot C_{NaOH}}{\Delta V \cdot C_{NaOH} \cdot \Delta M + W_{chip} \cdot m_s} \cdot 100. \quad (A)$$

Sendo, X_D o grau de desacetilação, M_a é a massa de unidades acetiladas que equivale a 203,19 g/mol, ΔV corresponde a variação de volume, C_{NaOH} é a concentração de hidróxido de sódio utilizada na titulação, ΔM é a diferença entre a massa molar de unidades desacetiladas e acetiladas que corresponde a 42,36 g/mol e W_{chip} corresponde ao teor de sólidos.

O teor de sólidos foi determinado a partir da verificação da massa exata da quitosana utilizada, onde foi pesado 0,1 g de quitosana e colocada na estufa à 105°C até se obter uma massa constante. Dessa forma, o teor de sólidos foi calculado de acordo com a equação abaixo:

$$W_{chip}(\%) = \frac{m_{chip}}{m_s} \cdot 100 \quad (B)$$

Onde, m_{chip} corresponde a massa constante e m_s é a massa inicial.

Preparo da solução de quitosana

Uma solução de quitosana (0,3 p/v) foi preparada a 1% de ácido acético (v/v) e mantida sob agitação por 24 horas. Em seguida, a solução polimérica foi filtrada a vácuo, para remoção do material insolúvel. Um volume pré-fixado da solução foi vertido para tratamento por plasma.

Aparato Experimental

Foi desenvolvido um equipamento para o tratamento da solução de quitosana, como demonstrado na figura 01. Onde inclui uma fonte com corrente alternada, dois eletrodos agulha com diâmetro de 1 mm (um submerso na solução e outro por cima) e um compressor para formação de bolhas. Para aplicação do plasma na solução foi utilizada uma frequência de 2,5 Hz, tensão de 10 kV e um fluxo de ar de 6 L/min com uma variação no tempo de

exposição (60, 120 e 180 min). O plasma foi gerado pela descarga superficial do ar sob pressão atmosférica, onde o gerador aplica uma tensão entre os dois eletrodos, as bolhas de ar dispersas no líquido permitem a homogeneização da solução e obtém-se o plasma.

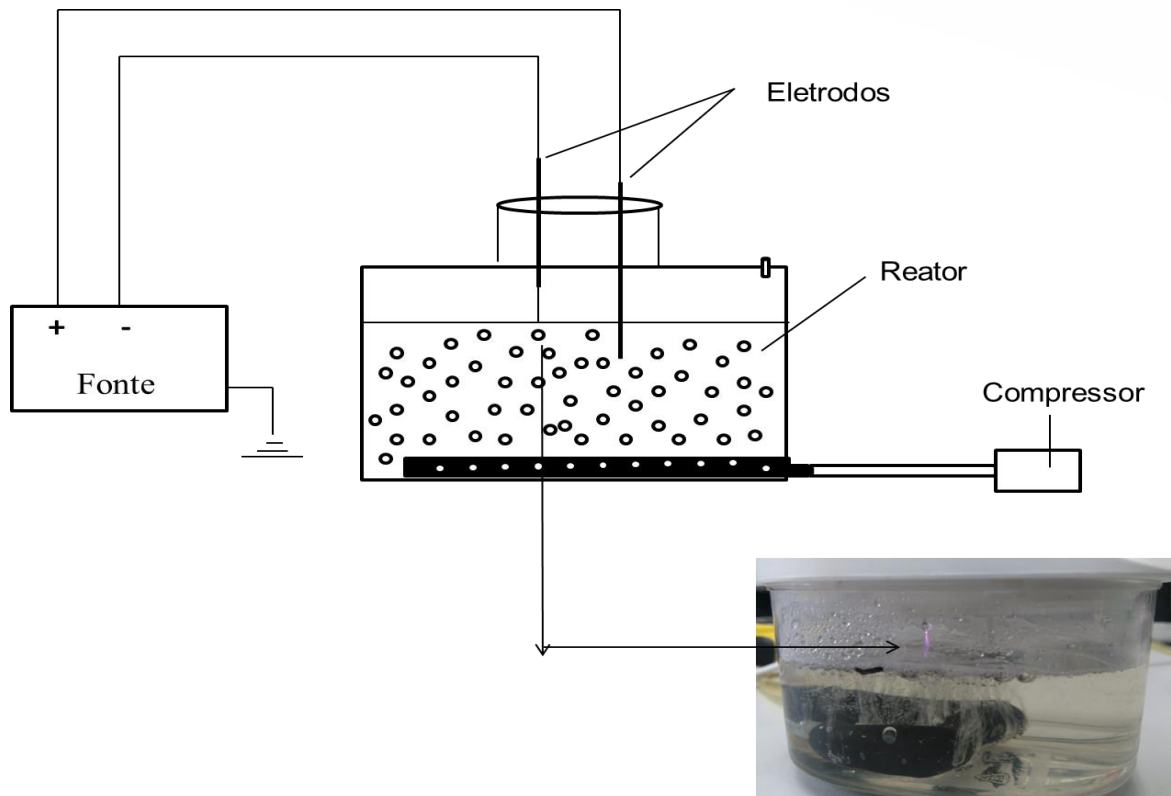


Figura 1: Aparato Experimental para Tratamento com Plasma

Determinação do Peso Molecular

A determinação do peso molecular foi realizada pelo método viscosimétrico. Neste, a viscosidade relativa, η_r , foi verificada por um viscosímetro capilar em banho de água na temperatura de $25^\circ\text{C} \pm 1^\circ\text{C}$. Esse experimento foi realizado com quatro repetições. A viscosidades específica, η_{sp} , foi determinada pela equação C (MA et al., 2012).

$$\eta_{sp} = 1 - \eta_r \quad (\text{C})$$

Como não ocorreu mudança na concentração, a viscosidade intrínseca foi calculada pela equação abaixo:

$$[\eta] = \frac{\eta_{sp} + 3 \ln \eta_r}{4c} \quad (\text{D})$$

De acordo com a equação de Mark-Houwink, calculou-se o peso molecular da quitosana despolimerizada, como mostrada na equação abaixo:

$$[\eta] = k \cdot (M_v^\alpha) \quad (E)$$

Onde, o valor de k é equivalente a $1,424 \times 10^{-3}$ e α é 0,96 (WANG et al., 1991).

Resultados e Discussões

Determinação do Grau Médio de Desacetilação

A quitosana utilizada no procedimento apresentou um teor de sólidos equivalente a 84,78 %, diante disso foi possível calcular o grau de desacetilação. A partir da titulação condutimétrica observou-se que a curva apresenta três regiões como demonstrado na figura 2. A primeira região houve uma diminuição da condutividade devido ao consumo de NaOH pelo excesso de ácido clorídrico livre na solução. A segunda região inicia-se com o primeiro ponto de inflexão, onde a condutividade se tornou constante, ocorre a neutralização dos grupos amino protonados (NH_3^+) presentes na quitosana. O volume de NaOH correspondente a segunda região é utilizado para determinação do grau de desacetilação. A terceira região que começa no segundo ponto de inflexão houve um aumento da condutividade (DOS SANTOS et al, 2009). A partir dos dados obtidos no gráfico, foi possível calcular o grau de desacetilação médio pela equação A, sendo o mesmo equivalente a 82,71%. De acordo com a faixa de dados encontrados na literatura, em que variam de 50 % a 92,3% (MARTINO, 1996).

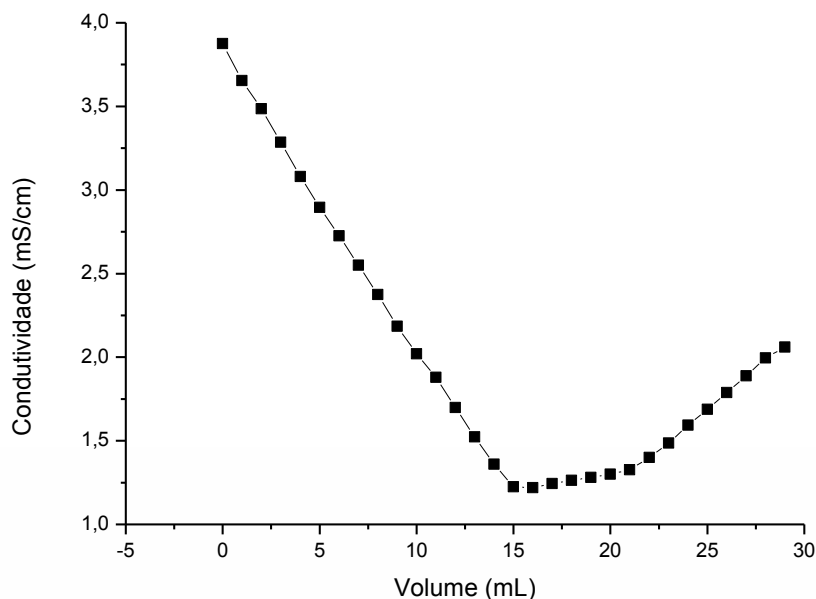


Figura 2: Ensaio para Determinação do Grau de Desacetilação

Determinação do Peso Molecular

A partir da técnica de viscosimetria mencionada anteriormente, foi possível calcular o peso molecular da quitosana pela equação de Mark-Kunh-Houwink. A quitosana sem o tratamento com plasma apresentou um peso molecular equivalente a $632,591 \times 10^3$ g/mol. Depois de 60 min de tratamento com plasma houve uma diminuição do peso, sendo que apresentou peso molecular $380,095 \times 10^3$ g/mol, com 120 min de tratamento, a redução foi maior correspondente a $282,117 \times 10^3$ g/mol e no maior tempo de exposição ao plasma houve um menor peso molecular igual a $249,205 \times 10^3$ g/mol. Pela figura 3, observa-se que com um aumento do tempo de exposição do plasma, há uma diminuição do peso molecular. Observa-se um aumento brusco nos primeiros 60 min, com uma redução de quase metade do peso molecular e em seguida diminuiu lentamente.

Os resultados sugerem que a quitosana foi degradada durante o tratamento com plasma. A despolimerização foi predominantemente causada por radicais livres, como hidroxila gerada durante o tratamento. De modo que, o radical hidroxila quebrou a ligação glicosídica -1-4 e diminuiu o peso molecular da quitosana (PRASERTSUNG; DAMRONGSAKKUL; SAITO, 2013).

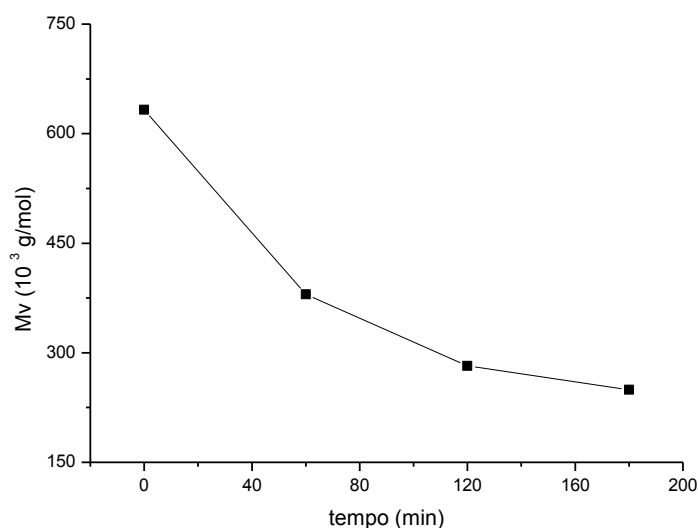


Figura 3: Ensaio da Viscosidade Média

Análise UV

A figura 4 representa a análise do espectro UV para quitosana modificada em diferentes tempos de exposição ao plasma. Observou-se uma banda característica por volta de

240 nm, a qual representa a formação de grupo carbonila. Verifica-se que há um aumento do pico com o aumento do tempo de exposição ao plasma. Dessa forma, fazendo a análise da estabilidade da quitosana despolimerizada, foi possível constatar que com o aumento do tempo de exposição, maior o grupo, de modo que há um aumento em sua capacidade de aglomeração.

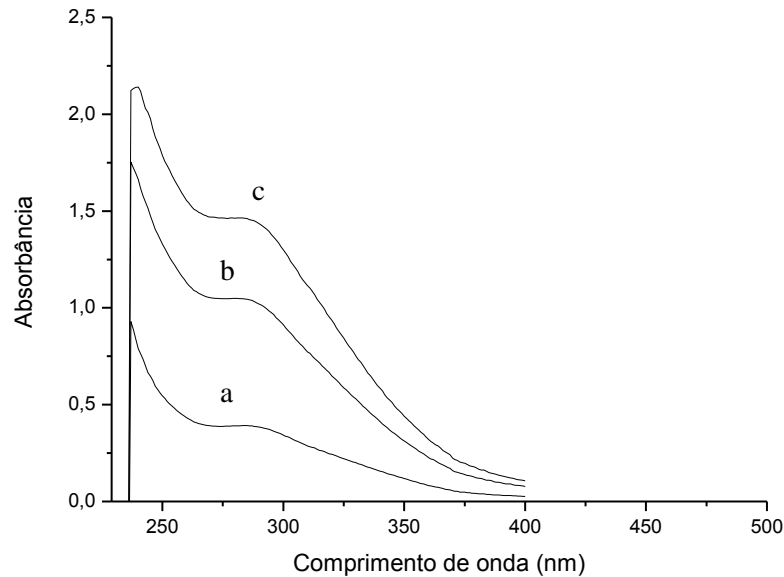


Figura 4: Espectro UV da Quitosana Despolimerizada em Diferentes Tempos (a: 60 min de exposição ao plasma, b: 120 min de exposição ao plasma e c: 180 min de exposição ao plasma)

Análise Difração de Raio- X

Na figura 5 é possível observar a difração de raio-X da quitosana despolimerizada nos três tempos de exposição ao plasma e da quitosana sem tratamento químico. Verificou-se uma diferença no tempo equivalente a 180 min, onde houve uma redução do pico em relação aos demais tempos e pode-se observar também que originou uma característica amorfa. Tais resultados revelam que a quitosana em seu maior tempo de exposição ao plasma apresentou destruição da sua estrutura cristalina.

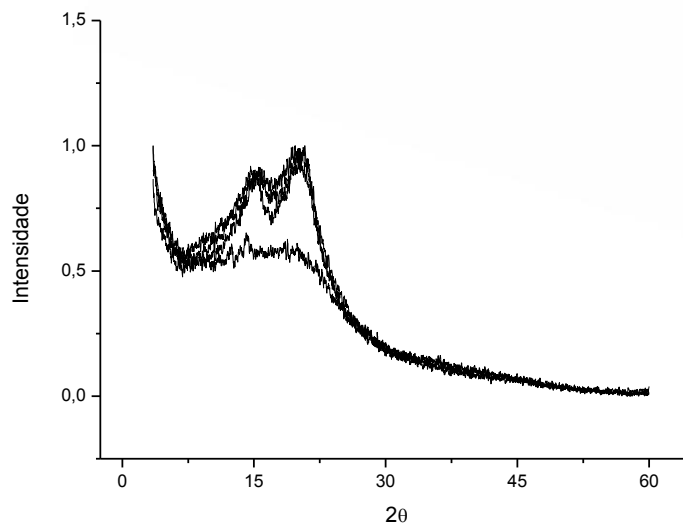


Figura 5: Difração de Raio-X

Conclusões

A utilização do plasma para despolimerização da quitosana é uma técnica bastante promissora, pois não apresenta agentes nocivos ao ambiente. Foi possível observar neste trabalho que a modificação da solução de quitosana por plasma a pressão atmosférica permitiu alterar seu peso molecular. Verificou-se que ao aumentar o tempo de exposição acarreta na diminuição do peso molecular. No espectro UV observou-se a formação do grupo carbonila, a partir da exposição ao plasma. A análise de difração de Raio-X confirmou uma destruição na estrutura cristalina da quitosana. Diante disso, a quitosana pode ser eficientemente degradada pelo plasma sem alterar significativamente sua estrutura química.

Referências

ASSIS, Odílio B. G.; SILVA, Valmir L. da. Caracterização Estrutural e da Capacidade de Absorção de Água em Filmes Finos de Quitosana Processados em Diversas Concentrações. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, São Paulo, v. 13, n. 4, p.223-228, out. 2003.

AZEVEDO, V. V. C.; CHAVES, S. A.; BEZERRA, D. C.; LIA FOOK, M. V.; COSTA, A. C. F. M. Quitina e Quitosana: aplicações como biomateriais. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 2.3, p. 27–34, 2007.

CARONI, A. L. P. F. Estudo de adsorção de tetraciclina em partículas de quitosana, 2009. UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE.

CATÃO, A. J. L. **Estudo de Adsorção de Íons Cobre(II) em Esfera de Quitosana Reticulada**, 2012. UNIVERSIDADE ESTADUAL DE GOIÁS.

DOS SANTOS, Z. M.; CARONI, A. L. P. F.; PEREIRA, M. R.; DA SILVA, D. R.; FONSECA, J. L. C. Determination of deacetylation degree of chitosan: a comparison between conductometric titration and CHN elemental analysis. **Carbohydrate research**, v. 344, n. 18, p. 2591–5, 2009.

JAYAKUMAR, R. et al. Biomaterials based on chitin and chitosan in wound dressing applications. **Biotechnology advances**, v. 29, n. 3, p. 322-337, 2011.

LEE, Kwang-rae; SONG, Kun-ho. Effect of plasma power on degradation of chitosan. **Korean Journal Of Chemical Engineering**, [s.l.], v. 31, n. 1, p.162-165, 21 dez. 2013. Springer Nature. <http://dx.doi.org/10.1007/s11814-013-0221-6>.

MA, Fengming et al. Plasma depolymerization of chitosan in the presence of hydrogen peroxide. **International journal of molecular sciences**, v. 13, n. 6, p. 7788-7797, 2012.

MARTINO, A.; Immobilization of beta-glucosidase from a comercial preparation. Part 1. A comparative study of natural supports. **Process Biochemistry**, New York, 31, 281-285, (1996).

PRASERTSUNG, I.; DAMRONGSAKKUL, S.; SAITO, N. Degradation of β -chitosan by solution plasma process (SPP). **Polymer degradation and stability**, v. 98, n. 10, p. 2089-2093, 2013.

REGE, Pankaj R.; BLOCK, Lawrence H. Chitosan processing: influence of process parameters during acidic and alkaline hydrolysis and effect of the processing sequence on the resultant chitosan's properties. **Carbohydrate Research**, v. 321, n. 3-4, p. 235-245, 1999.

TENDERO, C., TIXIER, C. TRISTANT, P., DESMAISON, .J. LEPRINCE, P., Atmospheric pressure plasmas: **A review. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**. 61. v. 61. n. 1. p. 2-30. 2006.

XIA, Wenshui; LIU, Ping; LIU, Jing. Advance in chitosan hydrolysis by non-specific cellulases. **Bioresource technology**, v. 99, n. 15, p. 6751-6762, 2008.

WANG, Wei et al. Determination of the Mark-Houwink equation for chitosans with different degrees of deacetylation. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 13, n. 5, p. 281-285, 1991.