

APERFEIÇOAMENTO DA SÍNTESE DE QUITOSANA UTILIZANDO RADIAÇÃO DE MICRO-ONDAS

HENRIQUE BLANK¹; ADRIANE ROEDEL HIRDES²; INGRID DUTRA DE AVILA³;
ISADORA ATRIB GARCIA⁴; MARIANA DUPINSKI INOUE⁵; ALINE JOANA
ROLINA WOHLMUTH ALVES DOS SANTOS⁶

¹Universidade Federal de Pelotas (UFPe) - henriqueblank3@gmail.com

²Universidade Federal de Pelotas (UFPe) - adrianehirdes@gmail.com

³Universidade Federal de Pelotas (UFPe) - dingrid523@gmail.com

⁴Universidade Federal de Pelotas (UFPe) - isadoraatrib@hotmail.com

⁵Universidade Federal de Pelotas (UFPe) - dupinski-mari@outlook.com

⁶Universidade Federal de Pelotas (UFPe) - alinejoana@gmail.com

1. INTRODUÇÃO

A quitina e quitosana (Figura 1) são polímeros obtidos de material orgânico, oriundo das carcaças de crustáceos, tais como, caranguejos, camarões, siris. Para a extração de quitina de cascas de camarão é realizada, primeiramente, uma limpeza manual, onde são retiradas impurezas, restando somente as carcaças. Em seguida a literatura relata processos de desmineralização e desproteínização para extração de quitina e processo de desacetilação para a síntese de quitosana (HACKBART, 2017; MUXIKA et al., 2017).

Segundo HACKBART (2017): “A quitosana pode ser obtida através do processo de hidrólise alcalina da quitina. A quitosana é um biopolímero que pode ser funcionalizado através da imobilização de ligantes com propriedades quelantes que podem modificar suas propriedades físicas, químicas e biológicas.”

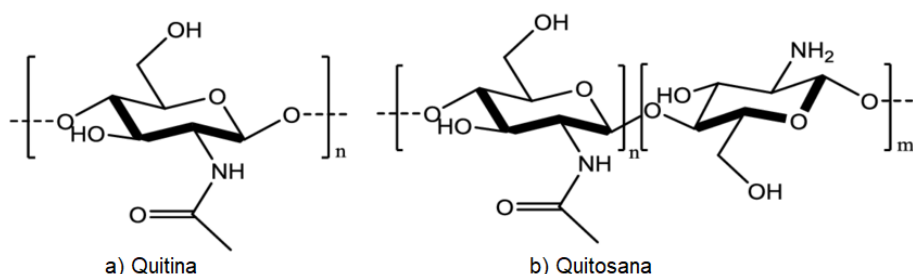


Figura 1. Estrutura polimérica da quitina e quitosana, com evidência para as unidades monoméricas.

Os métodos convencionais para a síntese de quitosana apresentam tempo de reação longo (HIRDES, 2019), sendo assim, novos métodos estão sendo usados para a desacetilação da quitina. Segundo (KNIDRI et. al., 2016), o uso da radiação de micro-ondas torna o processo mais rápido, diminuindo o tempo de reação de horas para minutos. Isto ocorre pelo fato dessa radiação ativar a maioria das moléculas que por sua vez possuem uma rotação dipolo ou condutividade iônica, aumentando assim a temperatura de reação e por fim diminuindo o tempo de reação (KNIDRI et. al., 2018).

O aquecimento por micro-ondas, como uma alternativa às técnicas convencionais de aquecimento, provou ser mais rápido e eficiente para várias reações químicas. A tecnologia de irradiação de micro-ondas já vem sendo relatada na literatura para a etapa de desacetilação da quitina, em solução

aquosa de hidróxido de sódio (NaOH) 60% (15 Mol/L) (KNIDRI et. al., 2016),(LERTWATTANASERI et al., 2009).

Com este propósito, o processo de síntese de quitosana já praticada regularmente no Laboratório de Sólidos Inorgânicos (LASIR) foi aperfeiçoado fazendo uso de radiação de micro-ondas, com o intuito de diminuir o tempo de reação. A amostra de quitosana foi caracterizada por espectroscopia na região do infravermelho e comparada a uma amostra de quitosana obtida comercialmente.

2. METODOLOGIA

A extração de quitina da casca de camarão obrita na Colônia Z3 de Pelotas-RS é realizada rotineiramente no LASIR, por meio de processos de desmineralização e deproteinação. Para a síntese de quitosana (DSMICRO), utilizou-se uma solução aquosa de hidróxido de sódio (NaOH) 60% em mistura com quitina desmineralizada e desproteínizada, essa mistura permaneceu em repouso, à temperatura ambiente, por aproximadamente 14h (*overnight*). Passado esse tempo, colocou-se a solução contendo quitina em becker de plástico para exposição à radiação de micro-ondas em equipamento de uso doméstico, em potência de 50%, pelo período de 75 min, sendo que a cada 5 min o processo foi pausado e homogeneizado com um bastão de plástico. Por fim, o produto foi filtrado e lavado com água destilada até atingir pH neutro. A quitosana (DSMICRO) obtida foi seca em estufa, à 60° C, por 24h.

As análises de espectroscopia na região do infravermelho (IV) foram realizadas em equipamento da marca Shimadzu, com intervalo de varredura de 400 a 4000 cm^{-1} e resolução de 4 cm^{-1} . As amostras de quitosana obtida comercialmente e DSMICRO foram previamente secas em estufa, à 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

A metodologia com uso de radiação de micro-ondas resultou na síntese de quitosana em menor tempo e rapidamente solúvel em meio ácido, o que indica amostra com alto grau de desacetilação (GD), sendo o GD da amostra DSMICRO determinado como 85,9% (HIRDES, 2019) e rendimento de síntese de 75%. EL KNIDRI et al. (2016) descreve GD de 82% para quitosana sintetizada. Uma amostra é considerada quitosana quando apresenta GD superior a 50% e/ou que apresentam solubilidade em meio ácido (EL KNIDRI et al.; 2018).

A Figura 2 mostram as principais bandas na região do infravermelho para as amostras de quitosana DSMICRO e Comercial. Essas bandas demonstram que a reação de síntese de quitosana ocorreu com sucesso, pois seu espectro de IV mostra bandas semelhantes às amostras de quitosana Comercial. A literatura relata o mesmo, EL KNIDRI et al. (2016) e SEBASTIAN, et al. (2019) compararam amostras de quitosana sintetizada com radiação de micro-ondas e quitosana obtida comercialmente. Há semelhança nas bandas características de quitosana (Figura 1 e Tabela 1): estiramento ν [-OH] (3450 cm^{-1}); estiramento ν [-CH] (2920 cm^{-1}); estiramento ν [C=O] (1650 cm^{-1}) denominada amida I; deformação angular δ [N-H] no plano (1560 cm^{-1}), denominada amida II; deformação angular δ [CH₃] (1420 cm^{-1}) e estiramentos ν [-C-O-C-] e ν [C-O] (1074 – 1134 cm^{-1}).

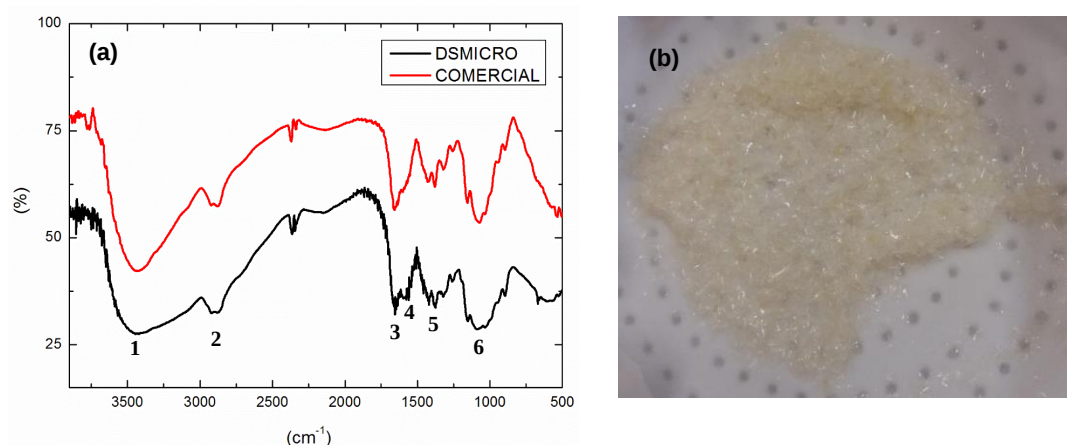
Além do processo de desacetilação ter resultado em amostra de qualidade, solúvel em meio ácido e com GD em torno de 89%, o rendimento da síntese foi muito bom em torno 75 %. O procedimento mostrou-se eficiente, pois houve

redução drástica no tempo de reação utilizando radiação de micro-ondas ao invés de aquecimento convencional e sistema de refluxo, com redução de 540 min de reação para 75 min, para a mesma quantidade de amostra.

Tabela 1. Principais bandas na região do infravermelho para quitosana.

Quitosana	Atribuição e número de onda (cm ⁻¹)					
	1 ν[-OH]	2 ν[-CH]	3 ν[C=O]	4 δ[N-H]	6 δ[CH ₃]	6 ν[-C-O-C-]
DSMICRO*	3458	2927	1658	1552	1419	1029
Comercial*	3445	2920	1657	1553	1421	1080
(EL KNIDRI et al., 2018)*	3400	2940	1654	1550	1422	1065
(FONSECA, 2016)*	3450	2928	1620	1560	1420	1000
(FRICK et al., 2018)*	3450	2900	1650	1550	1376	1150

Figura 2. (a) Espetros na região do infravermelho. (b) Amostra de quitosana (DSMICRO) sintetizada no LASIR.



4. CONCLUSÕES

A síntese de quitosana utilizando radiação de micro-ondas foi realizada com sucesso, obtendo-se como produto final quitosana com solubilização rápida em meio ácido, o que indica alto grau de desacetilação, semelhante à amostra comercial. A metodologia apresentada nesse trabalho promoveu um processo de desacetilação com menor tempo de reação, dentro dos princípios da Química Verde, com menor gasto energético. O processo de desacetilação proposto mostrou-se eficiente e está sendo utilizado rotineiramente no Laboratório de Sólidos Inorgânicos, permitindo a síntese de grande quantidade de amostra em menor tempo.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

EL KNIDRI, H; BELAABERD, R; ADDAOU, A; LAAJEB, A; LAHSINI, A. Extraction, chemical modification and characterization of chitin and chitosan. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 120, p. 1181–1189, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2018.08.139>

EL KNIDRI, H; KHALFAOUY, R. EI; LAAJEB, A.; ADDAOU, A.; LAHSINI, A. Eco-friendly extraction and characterization of chitin and chitosan from the shrimp shell waste via microwave irradiation. **Process Safety And Environmental Protection**, [v. 104, p. 395-405, nov. 2016. <http://dx.doi.org/10.1016/j.psep.2016.09.020>.

FONSECA, A. C. M. **Processos de obtenção e caracterização físico-química de quitinas e quitosanas extraídas dos rejeitos da indústria da região de Cananéia - SP**. Tese. 113 f. Universidade de São Paulo, 2016. Disponível em: shorturl.at/akuDX. Acesso em: 10 de set. 2020.

FRICK, J. M. AMBROSI, A; POLLO, L; TESSARO, I; 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. <https://doi.org/10.1007/s10924-017-1166-3>

HACKBART, H.C. dos S. **Síntese e caracterização de quitosana como suporte para o desenvolvimento de polímeros híbridos contendo níquel(II)**. 2017. 195f. Tese (Doutorado) Programa de Pós-Graduação em Química – PPGQ. Universidade Federal de Pelotas.

HIRDES, A. R. **Suporte polimérico de quitosana: síntese e caracterização aplicadas ao desenvolvimento de filmes inéditos**. 2019. 41 f. Tese (Doutorado) - Curso de Pós-graduação em Química, Centro de Ciências Químicas, Farmacêuticas e de Alimentos, Universidade Federal de Pelotas, Pelotas, 2019.

LERTWATTANASERI, T; ICHIKAWA, N; MIZOGUCHI, T; TANAKA, Y; CHIRACHANCHAI, S. Microwave technique for efficient deacetylation of chitin nanowhiskers to a chitosan nanoscaffold. **Carbohydrate Research**, v. 344, n. 3, p. 331-335, fev. 2009. <http://dx.doi.org/10.1016/j.carres.2008.10.018>.

MUXIKA, A; ETXEBERRIA, A. E; URANGA, J; GUERRERO, P; CABA, K, De La; Chitosan as a bioactive polymer: Processing, properties and applications. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 105, p. 1358-1368. dez. 2017. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2017.07.087>

SEBASTIAN, J; ROUISSI, T; BRAR, S. K.; HEGDE, K; VERMA, M. Microwave-assisted extraction of chitosan from *Rhizopus oryzae* NRRL 1526 biomass. **Carbohydrate Polymers**, [S.L.], v. 219, p. 431-440, set. 2019. <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2019.05.047>.