

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA  
CENTRO DE CIÊNCIAS FÍSICAS E MATEMÁTICAS  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA**

***RELATÓRIO DE ESTÁGIO***

**PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE MATERIAIS  
POLIMÉRICOS A BASE DE QUITOSANA COM  
POSSÍVEIS APLICAÇÕES COMO POLÍMEROS  
SUPERABSORVENTES**

***ALUNA: VALDIRENE ONDINA PLATEN***

**ORIENTADORA: Profa. Dra. TEREZA CRISTINA ROZONE DE SOUZA  
CO-ORIENTADOR: Prof. Dr. MAURO CESAR MARGHETTI LARANJEIRA**

**JULHO/2003**

## **AGRADECIMENTOS**

A Deus

Aos meus pais, pelo apoio, carinho e dedicação nos momentos difíceis.

Ao meu irmão Valdori, a minha cunhada Roseli, e minha sobrinha Nathália, por fazerem parte da minha vida.

Ao meu noivo Clayton, a quem eu amo muito e dedico meu trabalho, pelo seu apoio emocional e financeiro durante a minha graduação.

À Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Tereza Cristina Rozone de Souza que foi além de uma orientadora muito prestativa e atenciosa, uma amiga, que com o passar do tempo passei a admirar e a respeitar muito.

Aos professores do grupo Quitech – Grupo de Pesquisas e Aplicações Tecnológicas da Quitina e Quitosana, pela oportunidade de poder realizar e desenvolver meu trabalho de estágio junto ao grupo.

Aos colegas do grupo Quitech, em especial ao amigo Alexandre e a Salete, pela colaboração em algumas etapas deste trabalho.

A todos os colegas do curso de Química da UFSC.

## SUMÁRIO

### RESUMO

1.	INTRODUÇÃO	1
1.1	POLÍMEROS	1
1.2	BIOPOLÍMEROS QUITINA E QUITOSANA	2
1.3.	POLÍMEROS SUPERABSORVENTES	4
2.	OBJETIVOS	6
2.1	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	6
3.	MATERIAIS E MÉTODOS	7
3.1.	EQUIPAMENTOS	7
3.2.	REAGENTES	7
3.3.	SOLUÇÕES	7
3.4.	METODOLOGIA	8
3.4.1	GRAU DE DESACETILAÇÃO (% GD) DA QUITOSANA	8
3.4.2	PREPARAÇÃO DAS MICROESFERAS DE QUITOSANA	8
3.4.2.1	RETICULAÇÃO DA QUITOSANA (PULVERIZADA OU MICROESFERA)	8
3.4.3	MODIFICAÇÃO DA QUITOSANA	9
3.4.3.1	SÍNTESE: CARBOXIMETILQUITOSANA (PÓ E MICROESFERA)	9
3.4.3.2	SÍNTESE 1: SAL DE LACTATO DE QUITOSANA	10
3.4.3.3	SÍNTESE 2: SAL DE LACTATO DE QUITOSANA	10
3.4.3.3.1	RETICULAÇÃO DO SAL DE LACTATO DE QUITOSANA	10
3.4.3.4.1	SÍNTESE 1: ÁCIDO MALEÂMICO	10
3.4.3.4.2	SÍNTESE 2: ÁCIDO MALEÂMICO	11
3.5	CINÉTICA DE ABSORÇÃO DE ÁGUA	11
4.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	13
4.1	CARACTERIZAÇÃO DA QUITOSANA	13
4.1.1.	ESPECTRO NO INFRAVERMELHO (IV) DA QUITOSANA	13
4.1.2	GRAU DE DESACETILAÇÃO DA QUITOSANA	14
4.2	PREPARAÇÃO DAS MICROESFERAS DE QUITOSANA	16
4.3	MODIFICAÇÕES DA QUITOSANA	17

4.3.1	CARBOXIMETILQUITOSANA	17
4.3.2	ÁCIDO MALEÂMICO	19
4.3.3	SAL DE LACTATO DE QUITOSANA	21
4.4	CINÉTICA DE ABSORÇÃO DE ÁGUA	23
5.	CONSIDERAÇÕES FINAIS	27
6.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	28

## INDICE DE FIGURAS

Figura 1: Estrutura química da quitina.....	3
Figura 2: Estrutura química da quitosana.....	4
Figura 3 : Espectro de infravermelho da quitosana em pastilha de KBr.....	14
Figura 4: Curva de titulação condutimétrica da quitosana.....	15
Figura 5: Microscopia eletrônica de varredura de uma microesfera de quitosana. ....	16
Figura 6: Estrutura química do glutaraldeído.....	17
Figura 7: Espectro de infravermelho da carboximetilquitosana obtido em pastilha de KBr.....	18
Figura 8: Espectro de infravermelho do ácido maleâmico obtido em pastilha de KBr .....	20
Figura 9: Espectro de infravermelho do anidrido maleico obtido em pastilha de KBr .....	20
Figura 10: Espectro de infravermelho do lactato de quitosana obtido em pastilha de KBr.....	21
Figura 11: Espectro de infravermelho do sal de lactato de quitosana reticulado com glutaraldeído obtido em pastilha de KBr.....	22

## RESUMO

Polissacarídeos, tais como celulose, amido, quitina/quitosana e seus derivados possuem uma grande variedade de aplicações em muitos campos, devido suas estruturas únicas, propriedades distintas, segurança e biodegradabilidade.

Para a utilização destes polissacarídeos, muitas formas e propriedades tem sido requeridas, tais como os hidrogéis, os quais tem sido largamente usados principalmente nas áreas biomédicas e farmacêuticas.

A característica básica de um hidrogel é a sua habilidade em absorver uma quantidade de solvente em sua estrutura reticular. O equilíbrio (intumescimento de hidrogéis) é um resultado do balanço de forças osmóticas determinado pela afinidade com o solvente e pela elasticidade da cadeia.

A absorção de água por um polímero, seu intumescimento, tem sido estudada por muitos pesquisadores atualmente, sendo chamado de polímero superabsorvente.

Este trabalho consta da síntese, caracterização e estudos cinéticos preliminares de absorção de água, de polímeros preparados a partir da modificação do biopolímero quitosana.

Foram preparados e estudados os seguintes polímeros: a) quitosana reticulada com gutaraldeído (pó e microesferas); b) carboximetilquitosana reticulada com glutaraldeído (pó e microesferas); c) ácido maleâmico; d) lactato de quitosana reticulado com glutaraldeído.

Os polímeros foram caracterizados cineticamente por seu comportamento de intumescimento em água, isto é, pela medida da massa de água absorvida pela amostra do polímero versus tempo.

## 1. INTRODUÇÃO

### 1.1. POLÍMEROS

O emprego atual de polímeros na vida diária é cada vez mais significativo. A versatilidade de uso dos polímeros é muito grande, pois atualmente há uma enorme variedade desses materiais com excelentes propriedades mecânicas, térmicas, óticas, elétricas, superabsorventes, etc.

A palavra polímero origina-se do grego *poli* (muitos) e *mero* (unidade de repetição). Assim, um polímero é uma macromolécula composta por muitas (dezenas de milhares) unidades de repetição denominadas meros, ligados por ligação covalente. Estes reagem por adição ou condensação, produzindo polímeros com diferentes propriedades físico-químicas e mecânicas <sup>(1)</sup>.

A matéria – prima para a produção de um polímero é o monômero, isto é, uma molécula com uma (mono) unidade de repetição. Dependendo do tipo do monômero (estrutura química), do número médio de meros por cadeia e do tipo de ligação covalente, pode-se dividir os polímeros em três grandes classes: Plásticos, Borrachas e Fibras <sup>(1,2)</sup>.

Muitas propriedades físicas são dependentes do comprimento da molécula, isto é, de sua massa molecular. Como polímeros normalmente envolvem uma larga faixa de valores de massa molecular, é de se esperar grande variação em suas propriedades. Alterações no tamanho da molécula, quando esta é pequena, provoca grandes mudanças nas suas propriedades físicas. Essas alterações tendem a ser menores com o aumento do tamanho da molécula, sendo que, para polímeros as diferenças ainda existem, mas são pequenas. Isso é vantajosamente usado, produzindo-se comercialmente vários tipos (grades) de polímeros para atender às necessidades particulares de uma dada aplicação ou técnica de processamento <sup>(1)</sup>.

As cadeias poliméricas podem se apresentar na forma de <sup>(1)</sup>:

- a) Cadeias lineares: onde a cadeia polimérica é constituída apenas de uma cadeia principal. É formada pela polimerização de monômeros bifuncionais, podendo exigir a ajuda de catalisadores estereoespecíficos.
- b) Cadeias ramificadas: neste caso, da cadeia principal partem prolongamentos (que tanto podem ser longos quanto curtos). Estes podem ser constituídos da mesma unidade de repetição presente na cadeia principal, formada durante a polimerização de alguns monômeros bifuncionais como resultado de ligações laterais.
- c) Cadeias com ligações cruzadas: as cadeias poliméricas estão ligadas entre si através de segmentos de cadeia ligados através de forças primárias fortes. Em função da quantidade de ligações cruzadas médias por volume unitário, pode-se subdividir essa classificação em polímeros com baixa densidade de ligações cruzadas (ex: borracha vulcanizada), ou polímeros com alta densidade de ligações cruzadas (ex: termorrígido). Essas ligações cruzadas amarram uma cadeia às outras impedindo seu livre deslizamento.

## 1.2. BIOPOLÍMERO QUITINA E QUITOSANA

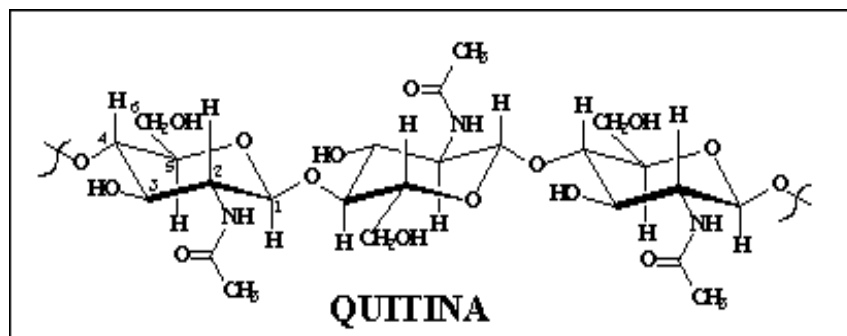
Biomassas são fontes renováveis de energia e tem despertado grande interesse de pesquisadores. A celulose é o polissacarídeo mais abundante produzido pela fotossíntese de plantas. A segunda maior fonte de biomassa de polissacarídeo, a quitina, é produzida por uma variedade de animais marinhos, insetos e fungos. A quitina, (1→4)-2-acetamido-2-desoxi-β-D-glicose, é obtida industrialmente de cascas de crustáceos como: camarão, siri, caranguejos, leveduras e parede celular de fungos<sup>(3)</sup>.

A quitina é um dos polímeros naturais mais comum na natureza. Na Figura 1, é mostrada a estrutura química da quitina, muito semelhante à celulose, pois os grupos hidroxilas referentes ao carbono dois são substituídos por resíduos acetamido<sup>(4)</sup>.



A quitina possui em torno de 10% de grupos aminos livres. É insolúvel em água, solventes orgânicos, ácidos diluídos e álcalis. Pode ser dissolvida em ácidos minerais concentrados com simultânea degradação do polímero<sup>(5)</sup>.

A configuração  $\beta$  das ligações glicosídicas também permite uma estrutura de cadeia aproximadamente linear com fortes ligações de hidrogênio<sup>(4)</sup>.



**Figura 1:** Estrutura química da quitina

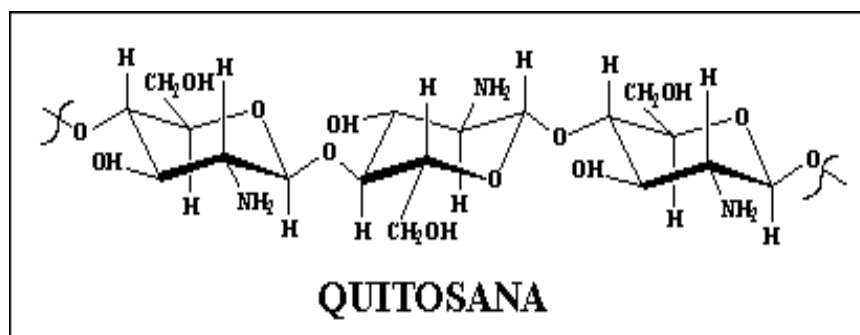
A quitosana é um biopolímero derivado da quitina. É constituída de unidades  $\beta$ -(1-4)-2-amino-2-desoxi-D-glicose, sendo obtida a partir da hidrólise alcalina da quitina<sup>(6)</sup>. A quitosana é insolúvel em água, mas é solúvel em solventes tais como ácidos orgânicos e inorgânicos diluídos, produzindo uma solução viscosa com características similares às glicosaminas, não tóxicas e biodegradáveis<sup>(7)</sup>. Os grupos amino conferem à quitosana solubilidade em uma faixa de pH  $\cong$  6,0.

A quitosana apresenta características importantes, tais como, hidrofiliçidade, biocompatibilidade, biodegradabilidade, propriedades antibactericidas e afinidades por proteínas<sup>(8)</sup>.

A quitosana é um biopolímero de alto peso molecular ( $\cong 1,5 \times 10^5$  daltons), grau de polimerização de 600 a 1800 e uma extensão de 60-80% de desacetilação, porém estas variáveis dependem da origem de onde é extraída a quitina<sup>(9, 10)</sup>. A Figura 2, mostra a estrutura química da quitosana.

Os grupos aminos na cadeia polimérica servem como sítios de coordenação para íons metálicos e permite que o polímero atue como

polieletrólito, sendo ponto de partida para muitas modificações químicas. O nitrogênio e o oxigênio podem ser acilados para obter derivados acetila, formila e benzoila. Podem também ser esterificados com ácido monocloroacético, para dar carboximetilquitosana ou pode reagir com glutaraldeído e epiclоридина para formar um material insolúvel reticulado<sup>(11)</sup>.



**Figura 2:** Estrutura química da quitosana

A matriz de quitosana apresenta grande possibilidade de formar filmes e membranas de microcápsulas, e tem sido investigada por diversos autores para diferentes aplicações, principalmente na área farmacêutica<sup>(12, 13, 14)</sup>.

### 1.3. POLÍMEROS SUPERABSORVENTES

Polímeros superabsorventes são polímeros hidrofílicos com a habilidade para absorver grandes quantidades de água pura, salina ou soluções fisiológicas<sup>(15)</sup>. Os mais utilizados em nosso cotidiano são a poliácridamida (PA) que absorve água por meio de formação de pontes de hidrogênio e o poliácridato de sódio (PAS), no qual o mecanismo de absorção é, primariamente por osmose<sup>(16)</sup>. A pressão osmótica faz que o poliácridato de sódio absorva água para equilibrar a concentração de íons sódio dentro e fora do polímero<sup>(17)</sup>.

A poliacrilamida foi testada como componente de absorventes e fraldas descartáveis, mas foi abandonada devido ao excessivo aumento de massa e volume dos materiais. O poliacrilato de sódio foi introduzido em fraldas descartáveis no início da década de 80, tendo revolucionado esse mercado, pois, além de permitir uma redução na massa média das fraldas em torno de 50 % aumentou muito sua qualidade absorvente. Esses materiais superabsorventes são duráveis e resistentes ao ataque de microorganismos, o que tem levado vários pesquisadores a buscar novos materiais absorventes que tenham menor durabilidade ao serem descartados no meio ambiente<sup>(18)</sup>.

A absorção de água por um polímero provoca um aumento em seu volume e massa, seu intumescimento. O intumescimento de um polímero é uma propriedade importante em termos de aplicação e tem sido estudada por muitos pesquisadores<sup>(16)</sup>. O objetivo em produzir polímeros superabsorventes é obter altas razões em absorção e eficiência. Assim, um intumescimento da ordem de centenas de vezes da massa inicial tem sido o objetivo de vários pesquisadores.

Vários estudos tem sido realizados objetivando aplicações úteis de polímeros superabsorventes<sup>(15,16)</sup>:

- **na medicina** : através de curativos compostos por gazes, cujo componente principal são polímeros superabsorventes, utilizados em procedimentos pós - cirúrgicos, em coberturas no tratamento de feridas que eventualmente formam bolhas de água, dificultando a cicatrização, e principalmente em tratamento de feridas causadas por queimaduras.
- **na agricultura**: onde estudos atuais mostram que tais polímeros, melhoram a capacidade do solo ou do subsolo de reter água e nutrientes. Pela capacidade de reter muitas vezes seu próprio peso em água, produzem numerosos ciclos de secagem - irrigação por longo tempo de duração.
- **nas indústrias**: indústrias de fraldas descartáveis e absorventes femininos, que tem como principal matéria prima de trabalho polímeros superabsorventes.

## **2. OBJETIVOS**

Preparar e caracterizar materiais poliméricos à base de quitosana, com possíveis aplicações como polímeros superabsorventes, bem como avaliar cineticamente a capacidade de absorção de água destes materiais.

### **2.1. OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

- ✓ Caracterizar a quitosana através de espectroscopia de infravermelho (IV) e grau de desacetilação (GD);
  
- ✓ Preparar os seguintes materiais poliméricos: a) quitosana reticulada com glutaraldeído (pó e microesferas); b) carboximetilquitosana (pó e microesferas); c) ácido maleâmico; d) lactato de quitosana, e) lactato de quitosana reticulado com glutaraldeído;
  
- ✓ Caracterizar os materiais obtidos através da técnica de espectroscopia de infravermelho (IV);
  
- ✓ Realizar estudos cinéticos preliminares da capacidade de absorção de água dos materiais poliméricos obtidos neste trabalho;
  
- ✓ Comparar a capacidade de absorção de água dos materiais obtidos na forma de microesferas e pó.

### **3. MATERIAIS E MÉTODOS**

#### **3.1. Equipamentos**

As pesagens foram realizadas em uma balança analítica marca Shangping Eletronic Balance, modelo FAI 6045.

As medidas de pH foram feitas com pH-metro marca Corning, modelo pH / íon analyser 350.

As microesferas foram produzidas utilizando-se uma bomba peristáltica Ismatec Reglo modelo 78016-30. Para os estudos de liberação utilizou-se o banho termostaticado Shaker Bath da marca Lab Line.

A titulação condutimétrica foi realizada utilizando-se um titulador automático da marca Schott Gerate, modelo T80 / 20 e um condutivímetro da marca Mettler Toledo, modelo MC 226.

As análises de Infravermelho, foram realizadas em pastilhas de KBr, utilizando-se um aparelho de Infravermelho Perkin Elmer FTIR.

#### **3.2. Reagentes**

A quitosana foi adquirida da empresa Kito – Química Fina Ltda. Os reagentes: ácido acético, etanol, hidróxido de sódio ácido láctico são de procedência da NUCLEAR. O glutaraldeído foi adquirido da VETEC. Todos os reagentes são de grau analítico.

#### **3.3. Soluções**

Para a preparação da solução de quitosana foram dissolvidos 5 g de quitosana em 100 mL de ácido acético 5% (v/v), mantendo-se sob agitação até a completa homogeneização da solução, resultando em uma solução viscosa com aproximadamente 5% (m/v) de quitosana.

### **3.4. METODOLOGIA**

#### **3.4.1. Grau de desacetilação (% GD) da quitosana**

Para se determinar o teor de grupos amino presentes na quitosana, foi realizada a titulação condutimétrica, utilizando-se o método de Broussignac<sup>(19)</sup>. Este consiste na dissolução da quitosana na presença de um excesso de HCl 0,3 mol.L<sup>-1</sup> e sendo em seguida esta titulada com NaOH 0,1 mol.L<sup>-1</sup>. Foram dissolvidos 200 mg de quitosana em 20 mL de HCl 0,3 mol.L<sup>-1</sup> e diluídos com 200mL de água destilada para uma boa dispersão do polímero em solução. Conduziu-se a titulação até o volume final de 100 mL de NaOH, com adições de 0,2 mL de titulante. A titulação condutimétrica foi realizada em triplicata.

#### **3.4.2. Preparação das microesferas de quitosana**

O processo de formação das microesferas foi o da coacervação simples. As microesferas de quitosana foram preparadas a partir da solução de quitosana descrita anteriormente. A solução viscosa obtida foi gotejada com auxílio de uma bomba peristáltica acoplada a um banho de precipitação, contendo solução de NaOH 2,0 mol.L<sup>-1</sup>. As microesferas geleificadas foram lavadas com água destilada até pH 7,0.

##### **3.4.2.1. Reticulação da quitosana ( pulverizada ou microesfera )**

A quitosana na forma pulverizada ou na forma de microesfera foi colocada em contato com uma solução de glutaraldeído 2,5 % (m/v) utilizando a relação de 1,5 mL de solução de glutaraldeído 2,5 % (m/v) por grama de quitosana

pulverizada ou microesfera geleificada. A mistura foi mantida sob agitação eventual, durante 24 horas à temperatura ambiente. O material foi lavado com água destilada para retirar o excesso de agente reticulante e em seguida seco à temperatura ambiente.

### **3.4.3. Modificações da quitosana**

#### **3.4.3.1. Síntese: carboximetilquitosana ( pó e microesferas)**

Cerca de 52,13 g de microesferas de quitosana, foram suspensas em 520 mL de álcool isopropílico e, mantidas sob agitação a uma temperatura de 25°C. Após 60 minutos de agitação, foram adicionados 131,40 mL de uma solução de NaOH 10 N divididos em seis porções iguais, com intervalos de 4 minutos.

A solução alcalina foi deixada em agitação por mais 45 minutos, e em seguida, adicionados 62,50 g de ácido monocloroacético, divididos em 5 porções iguais com intervalos de 5 minutos. A solução foi então, aquecida e mantida a uma temperatura de aproximadamente 60 °C por 3 horas.

Em seguida, 17 mL de água destilada foram adicionadas a mistura e, com auxílio de um pHmetro mediu-se o pH da solução (pH = 8,81). A solução foi então, ajustada para pH 7, com a adição de 2 gotas de ácido acético glacial.

O produto foi então filtrado. Ao produto sólido obtido foi adicionado 150 mL de metanol 70% ( v/v ), sob agitação. O sólido foi novamente filtrado e disperso em mais 150 mL de metanol anidrido sob agitação. O produto final obtido foi novamente filtrado, coletado e seco a temperatura ambiente.

O mesmo procedimento foi aplicado para obter a carboximetilquitosana em pó.

### **3.4.3.2. Síntese 1: sal de lactato de quitosana**

10 g de quitosana em pó foram dispersadas em 100 mL de etanol. À esta mistura foi adicionado 9,8 g de ácido láctico (85 %) e 7,4 mL de água. A mistura foi então, mantida em sistema de refluxo por aproximadamente 3 horas. O produto sólido obtido foi filtrado, e então seco à temperatura ambiente.

### **3.4.3.3. Síntese 2 : sal de lactato de quitosana**

Em um bécker, foram dissolvidas 10 g de quitosana em pó em 100 mL de etanol. À esta mistura foi adicionado 10 g de ácido láctico (85 %) sob agitação constante, a temperatura ambiente. A mistura foi mantida sob agitação por três horas, a temperatura ambiente. O material sólido obtido foi filtrado e seco.

#### **3.4.3.2.1. Reticulação do sal de lactato de quitosana**

O sal de lactato obtido anteriormente, na forma pulverizada, foi colocado em contato com uma solução de glutaraldeído 2,5 % (m/v) em etanol/H<sub>2</sub>O (100:10) utilizando a relação de 10 g de sal, para 15 mL de solução de glutaraldeído 2,5 % (m/v). A mistura foi mantida sob agitação eventual, durante 24 horas à temperatura ambiente. O material foi então filtrado e seco à temperatura ambiente.

#### **3.4.3.4.1 Síntese 1: ácido maleâmico**

20 g de quitosana em pó, foram dissolvidas em 20 mL de água e 8 mL de HCl concentrado. A solução foi então agitada até completa dissolução da quitosana. Em seguida foram adicionados a solução 2,35 g de anidrido maleico e



41,0 g de bicarbonato de sódio (colocado em excesso). O material sólido obtido foi separado e seco a temperatura ambiente.

#### **3.4.3.2.1. Síntese 2: ácido maleâmico**

20 g de quitosana em pó, foram dissolvidas em 20 mL de água e 8 mL de HCl concentrado. A solução foi então agitada até completa dissolução da quitosana. Em seguida foram adicionados a solução 2,35 g de anidrido maleico e 41 mL de bicarbonato de sódio, os quais foram acrescentados em quatro porções iguais, com intervalos de trinta minutos entre cada adição, sob constante agitação. Em seguida, foi acrescentado 190 mL de HCl 1 N a fim de se obter a precipitação do produto. O material final obtido apresentou-se na forma de um gel. Para se obter a caracterização do material o gel foi aglutinado em álcool etílico, sendo em seguida colocado em estufa e triturado.

### **3.5. Cinética de absorção de água**

Para determinar a cinética de intumescimento dos materiais poliméricos preparados neste trabalho, realizou-se medidas de absorção em água a 25 °C, em função do tempo.

Para acompanhar os experimentos cinéticos foi colocada uma certa quantidade da amostra seca do polímero em um recipiente contendo excesso de água a 25 °C. A água absorvida pela amostra foi obtida a partir da remoção da amostra do banho; onde o excesso de água foi eliminado utilizando-se uma peneira. Em seguida a amostra é pesada e colocada novamente em água para continuar promovendo o intumescimento. Este procedimento foi repetido até que a quantidade de água absorvida permanecesse constante, definindo um máximo valor de absorção.

A percentagem de retenção ou incremento de água, grau de intumescimento (GI), foi expresso como a massa da água absorvida por unidade de massa da amostra do polímero seco:

$$GI = \frac{(W_t - W_o)}{W_o} \times 100 \quad (\text{Equação 1})$$

onde  $W_t$  e  $W_o$  são referentes a massa das amostras pesadas no tempo  $t$  e no estado seco.

As medidas de grau de intumescimento foram realizadas em triplicata.

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1. Caracterização da quitosana

A quitosana é um biopolímero hidrofílico que devido a presença de grupos amino, é solúvel em soluções ácidas diluídas e forma hidrogel com a água.

As amostras de quitosana foram caracterizadas por espectroscopia de infravermelho e grau de desacetilação.

#### 4.1.1. Espectro no infravermelho (IV) da quitosana

A espectroscopia de infravermelho é muito importante para se obter informações estruturais dos polímeros, bem como suas modificações. A região do espectro eletromagnético, correspondente ao infravermelho ( $4000$  a  $667\text{ cm}^{-1}$ ) é a região onde esta localizada a maior parte da energia das vibrações moleculares.

A Figura 3, mostra o espectro no infravermelho da quitosana obtido em pastilha de KBr. Observa-se no espectro as principais bandas em:  $3448\text{ cm}^{-1}$  vibrações de estiramento da ligação OH e da água;  $2922\text{ cm}^{-1}$  vibração de estiramento C–H;  $1654\text{ cm}^{-1}$  banda característica da ligação C=O de amida, sendo uma contribuição da quitina;  $1388\text{ cm}^{-1}$  deformação do grupo N–H de amina primária e em  $1084\text{ cm}^{-1}$  estiramento da ligação C–O de álcool primário. Através da análise de infravermelho comprova-se a presença de todos os grupos funcionais da quitosana mostrando que a análise de infravermelho é útil para a caracterização do polímero.

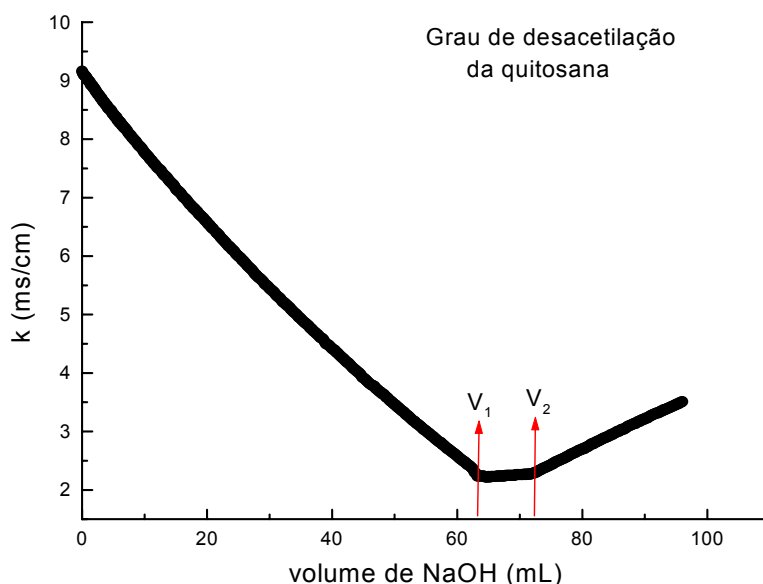
**Figura 3** : Espectro de infravermelho da quitosana em pastilha de KBr

#### **4.1.2. Grau de desacetilação da quitosana (%GD)**

O grau de desacetilação (%GD) é uma propriedade que determina se o biopolímero é quitina ou quitosana. Um grau de desacetilação  $\geq 40$  define o material polimérico como quitosana<sup>(20)</sup>.

O teor de grupos amino da quitosana foi determinado por titulação condutimétrica segundo método de Broussignac<sup>(19)</sup>.

A Figura 4, mostra o resultado da titulação condutimétrica da solução de quitosana acidificada com ácido mineral forte e conduzida com base forte. Os íons  $\text{H}_3\text{O}^+$  e  $\text{OH}^-$  são os íons que mais contribuem para a condutância. A titulação condutimétrica monitora a mudança na condutância desses íons em função do volume do titulante adicionado. A condutância produzida por qualquer íon é proporcional a sua concentração.



**Figura 4:** Curva de titulação condutimétrica da quitosana

A curva de titulação apresenta dois pontos de inflexão, sendo o primeiro correspondente a neutralização de HCl em excesso na solução e o segundo referente à neutralização do polímero protonado. A diferença entre os dois pontos de equivalência corresponde ao volume de base requerido para neutralizar os grupos amino. A porcentagem de grupos amino foi calculada pela equação:

$$\% \text{ GD} = \frac{M(V_2 - V_1)161}{W} \times 100 \quad (\text{Equação 2})$$

Onde M é a concentração da solução de NaOH,  $V_1$  (62,70 mL) e  $V_2$  (72,97 mL) são os volumes de NaOH em mL, empregados para neutralizar o excesso de ácido clorídrico e a quitosana protonada, 161 é a massa de uma unidade monomérica do polímero e W é a massa de amostra em mg empregada na titulação. O grau de desacetilação calculada por este método foi de 82,75%, sendo que este valor representa a média de três determinações.

#### 4.2. Preparação das microesferas de quitosana

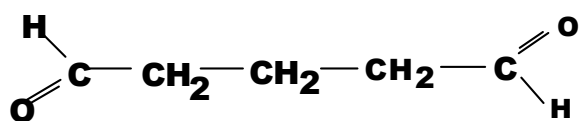
As microesferas de quitosana foram preparadas através do método de coacervação simples ou inversão de fases.

Neste método, a formação das microesferas resulta de um fenômeno de superfície. A microesfera é formada devido à interação entre o polímero ( emulsão polimérica) e um meio coagulante contendo um agente que induz a separação de fases.

A Figura 5, mostra a morfologia externa (MEV) de uma microesfera de quitosana, obtida neste trabalho. As microesferas preparadas neste trabalho não apresentam poros, ficaram ligeiramente esféricas e com diâmetro médio menores que 1mm.

**Figura 5:** Microscopia eletrônica de varredura de uma microesfera de quitosana.

Para a reticulação das microesferas de quitosana foi empregado o reagente glutaraldeído, Figura 6. As microesferas de quitosana precisam ser reticuladas, tendo em vista que a quitosana é solúvel em meio ácido. A reticulação aumenta a resistência mecânica das microesferas formadas, uma vez que permite a formação de ligações intermoleculares entre os grupamentos amino da cadeia polimérica. Através da formação da base de Schiff, entre os grupos aldeído do glutaraldeído e os grupos amino livres da quitosana, consegue-se diminuir a solubilização da quitosana.

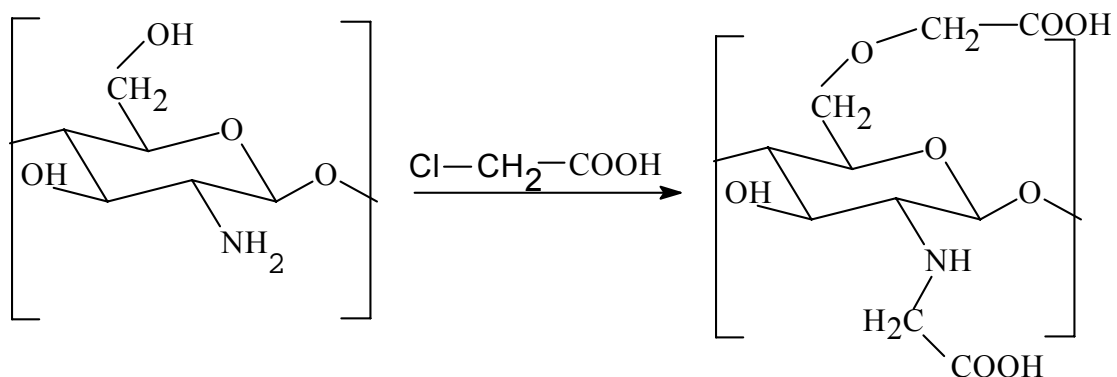


**Figura 6:** Estrutura química do glutaraldeído

### 4.3. Modificações da quitosana

#### 4.3.1. Carboximetilquitosana

A carboximetilquitosana foi obtida a partir da reação da quitosana com ácido monocloroacético, conforme esquema 1:



A adição de grupos carboximetil carregados negativamente ou grupos acetato confere ao polímero solubilidade em água. É um material muito importante uma vez que possui ambos os grupos amino e carboxil de aminoácidos e proteínas. A carboximetilquitosana pode formar bases de Schiff com aldeídos e cetonas, através de ligações cruzadas tornando-se assim insolúvel em ácidos diluídos<sup>(21)</sup>.

Devido a presença de grupos carboxil e centros de nitrogênio não substituídos ao longo da cadeia, a carboximetilquitosana pode sofrer modificações através de simples reações químicas. Uma das modificações seria a formação de ligações cruzadas para obter polímeros de alto peso molecular e formação de hidrogéis, podendo apresentar deste forma diferentes propriedades<sup>(22)</sup>.

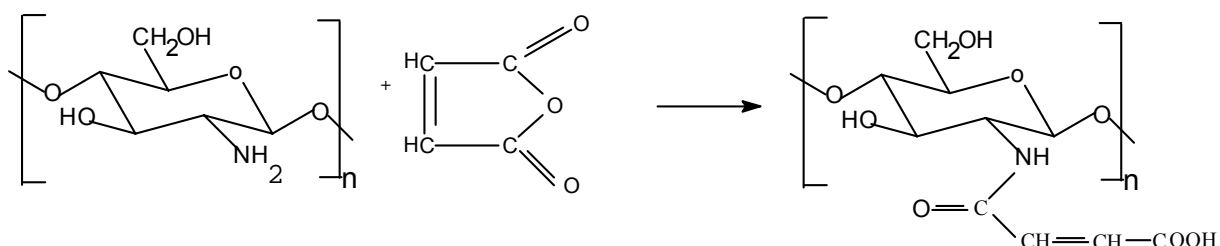
A carboximetilquitosana obtida neste trabalho foi caracterizada mediante espectroscopia de infravermelho (IV), Figura 7. Observa-se no espectro da Figura 7, as bandas a 1601 e 1415  $\text{cm}^{-1}$  correspondente ao grupo  $-\text{COO}^-$ .

**Figura 7:** Espectro de infravermelho da carboximetilquitosana obtido em pastilha de KBr



### 4.3.2. Ácido Maleâmico

O ácido maleâmico foi obtido a partir da reação de amidação entre a quitosana e anidrido maleico, conforme esquema abaixo.



A Figura 8, mostra o espectro de infravermelho do ácido maleâmico obtido a partir das sínteses descritas anteriormente. O espectro da quitosana modificada pelo anidrido maleico contém bandas de absorção características de grupo carbonil em  $1712,83\text{ cm}^{-1}$  e  $1500\text{ cm}^{-1}$  e bandas características de grupos CH a  $2950\text{ cm}^{-1}$ . A banda em  $1632,74\text{ cm}^{-1}$  pode ser atribuída a vibração de deformação angular do grupo N-H (banda de amida II). Bandas de infravermelho com características e posição semelhantes foram encontradas na literatura para quitosana modificada com anidrido ftálico e outros anidridos <sup>(23)</sup>.

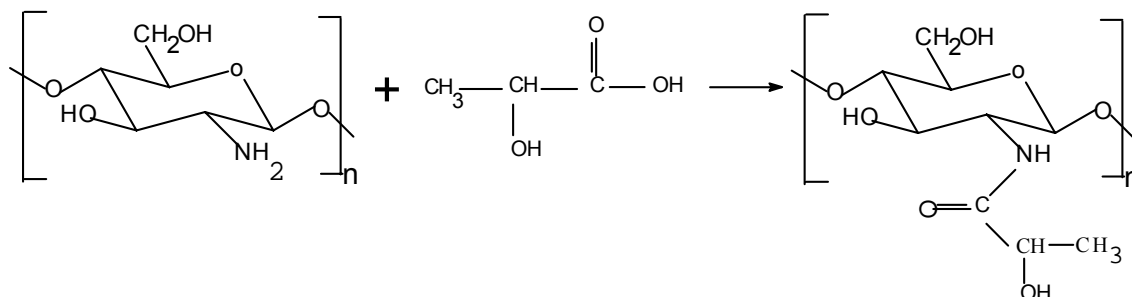
**Figura 8:** Espectro de infravermelho do ácido maleâmico obtido em pastilha de KBr.

A Figura 9, mostra o espectro de infravermelho do anidrido maleico. A partir da comparação dos espectros de IV da quitosana pura e anidrido maleico pode-se observar mudanças significativas no espectro da quitosana modificada com anidrido maleico.

**Figura 9:** Espectro de infravermelho do anidrido maleico obtido em pastilha de KBr

### 4.3.3. Sal de lactato de quitosana

O sal de lactato de quitosana foi obtido a partir da reação de quitosana com ácido láctico, conforme esquema abaixo:



No espectro de infravermelho do composto, Figura 10, observa-se a presença dos picos em  $1646,09$  e  $1574,85\text{ cm}^{-1}$  sugestivos de vibração de grupos carbonil e grupos amino, respectivamente. Estes resultados podem indicar que a modificação envolveu o grupo carboxil do ácido e o grupo amino da quitosana resultando na formação de uma ligação tipo “iônica” entre o polímero e o ácido láctico. Por outro lado, o pico a  $1593,51\text{ cm}^{-1}$  pode ainda ser atribuído a deformação do grupo  $\text{NH}_3^+$ . Rogoviva e colaboradores<sup>(23)</sup> encontraram resultados semelhantes na modificação de quitosana com ácido esteárico, porém atribuíram o pico de  $1593,5\text{ cm}^{-1}$  a degeneração do grupo  $\text{NH}_3^+$ , sendo sugerido a formação de uma ligação tipo “iônica” entre o carbonil ligado ao ácido e o grupo  $\text{NH}_3^+$  da quitosana

**Figura 10:** Espectro de infravermelho do lactato de quitosana obtido em pastilha de KBr.

Tanto a síntese obtida à frio quanto a quente mostraram no infravermelho os mesmos picos de absorção.

O espectro de infravermelho do sal de lactato de quitosana reticulado com glutaraldeído é mostrado na Figura 11. Observa-se o aparecimento de um pico fraco em  $1735\text{ cm}^{-1}$ , sugestivo de ligação C-N de cadeia lateral e um aumento na intensidade do pico em  $1574,85\text{ cm}^{-1}$  característico de absorção C-N ou deformação  $\text{NH}_2$ . Xin e colaboradores<sup>(24)</sup> prepararam e caracterizaram hidrogéis baseados na grafitização da quitosana com ácido láctico e observaram no espectro de infravermelho o aparecimento de um pico fraco em  $1735\text{ cm}^{-1}$  o qual foi atribuído como sendo vibração C-N de cadeia lateral.

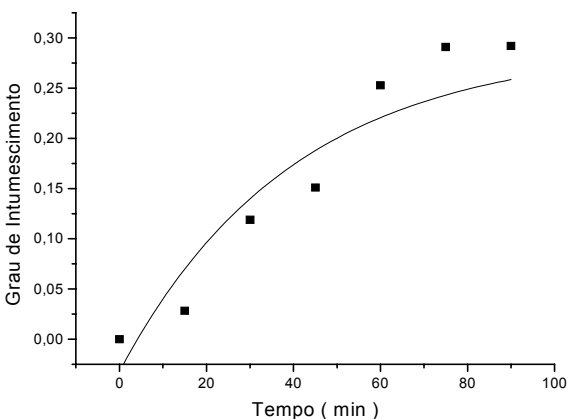
**Figura 11:** Espectro de infravermelho do sal de lactato de quitosana reticulado com glutaraldeído obtido em pastilha de KBr.

#### 4.4. Cinética de absorção de água

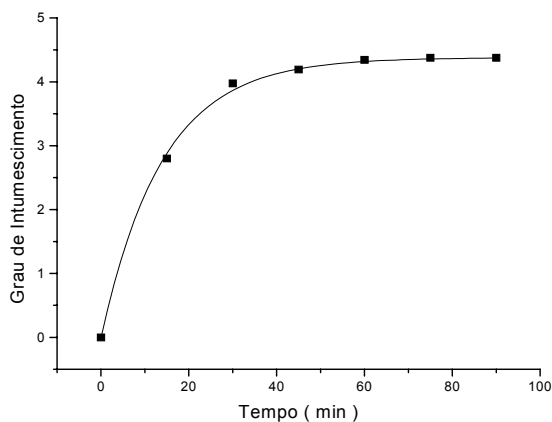
Para a aplicação de polímeros superabsorventes, é importante conhecer a cinética do processo de intumescimento, isto é, a quantidade de água absorvida pelo polímero. O conhecimento de ambas as características, capacidade de intumescimento e perfil cinético, permite decidir se um certo polímero é apropriado para uma dada aplicação.

Vários mecanismos para a cinética do processo de difusão tem sido propostos, desde o simples mecanismo de difusão de Fick até outros mais complexos. A respeito da cinética do processo de difusão ocasionando o intumescimento do polímero, as seguintes etapas são usualmente consideradas: difusão das moléculas de água na estrutura do polímero seguida da relaxação das cadeias do polímero hidratado com conseqüente expansão da estrutura do polímero<sup>(16)</sup>.

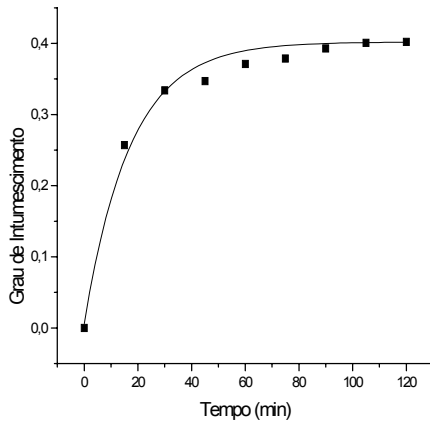
A Figura 12 (a – d) mostra o perfil das cinéticas de intumescimento em função do tempo, para algumas das amostras estudadas neste trabalho.



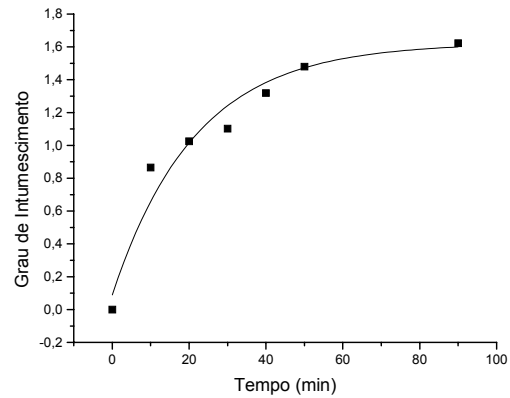
a. Microesfera: quitosana  
reticulada



b. microesfera: carboximetilquitosana



c. ácido maleâmico



d. lactato de quitosana

A partir da observação do perfil cinético das amostras pode-se observar um alto grau de intumescimento para o lactato de quitosana, apesar de demorar mais para atingir o equilíbrio. A carboximetilquitosana e o ácido maleâmico apresentaram um bom intumescimento e atingiram rapidamente o equilíbrio. Os materiais reticulados intumesceram muito pouco como era esperado, tendo em vista que a reticulação compromete os grupos  $\text{NH}_2$  da quitosana responsáveis pelo intumescimento do polímero.

A Tabela 1, resume os resultados experimentais da cinética de intumescimento para os polímeros estudados, após 48 horas de imersão das amostras secas em água a 25 °C.

**TABELA 1:** Capacidade máxima de intumescimento dos polímeros obtidos, após 48 horas de imersão em água à 25 °C. Grau de intumescimento expresso em percentagem.

<b>POLÍMEROS</b>	<b>m<sub>(inicial)</sub></b>	<b>m<sub>(final)</sub></b>	<b>m(água absorvida)</b>	<b>GI (%)</b>
Microesfera: quitosana reticulada com glutaraldeído	0,321 g	0,355 g	0,034 g	10,60
Microesfera: Carboximetilquitosana	0,093 g	0,238 g	0,145 g	155,60
Ácido Maleâmico	5,306 g	7,931 g	2,625 g	49,50
Lactato de Quitosana	1,300 g	5,449 g	4,149 g	319,20

## 5. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Este trabalho faz parte de uma nova linha de pesquisa que começou a ser desenvolvida no laboratório QUITECH do Departamento de Química da UFSC.

Os resultados preliminares obtidos, servirão como parâmetro para trabalhos futuros.

Os espectros de infravermelho são sugestivos de modificações na estrutura da quitosana porém, estes resultados precisam ser complementados através de análise elementar para determinação do grau de substituição (razão C/N) e, titulação condutimétrica, a fim de determinar os grupos amino livres e conseqüentemente o grau de substituição na estrutura da quitosana.

Estudos mais profundos e emprego de outras técnicas para caracterização deverão ser realizados, a fim de se caracterizar completamente as amostras obtidas e conseqüentemente se propor os possíveis mecanismos envolvidos no processo de intumescimento.

A partir dos resultados iniciais aqui obtidos, poderemos controlar o grau de intumescimento das amostras variando-se as condições de síntese como temperatura, solvente, presença e ausência de agentes reticulantes e pH do meio.



## 6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. CANEVAROLO JR., S. V. **Ciência dos Polímeros**, 16, 17, 31, Atliber, 2002.
2. FLORY, P. **Principles of Polymer Chemistry**, Cornell Univ. Press, 1953.
3. KRAJEWSKA, B.; LESZKO, M. ZABORSKA, W. **J. Chem. Tech. Biotechnol.**, v. 48, p. 337-350, 1990.
4. SANDFORD, P. A.; HUTCHINGS, G. P. **Industrial Polysaccharides: genetic engineering structure/property relations and applications**, p. 363-376, 1987.
5. FÁVERE, V. T. Tese (Doutorado em Química) – Departamento de Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 1994.
6. KAS, H.S. **Journal of Microencapsulation**, v. 14, n. 6, p. 689-711, 1997.
7. MUZZARELLI, R.; BALDASARRE, V.; ONTI, F. **Biomaterials**, v. 9, p. 247-252, 1988.
8. CHEN, R.H.; TSAIH, M. L.; LIN, W. C. **Carbohydrate Polymers**, n. 31, p. 141-148, 1996.
9. HAYASHI, T. **Prog. Polym. Sci**, v. 19, p. 663 – 702, 1994.
10. MATHUR, N. K.; NARANG, K. C. **J. Chem. Educ.**, v. 67, n. 11, p. 938, 1990.
11. BLAIR, H. S.; GUTHER, J.; LAW, T.; TURKINGTON, P. **Journal Applied Polymer Science**, v. 33, p. 641, 1987.
12. JOSUÉ, A.; LARANJEIRA, M. C.M.; FÁVERE, V. T.; KIMURA, I. Y.; PEDROSA, R.C. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 10, n. 3, p.116, 2000.
12. KIMURA, Y. I.; GONÇALVES Jr., A. C.; STOLBERG, J.; LARANJEIRA, M.C. M.; FÁVERE, V.T. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 3, p. 51, 1999.
14. LONGHINOTTI, E.; POZZA, F.; FURLAN, L.; SANCHEZ, M. N.M. LARANJEIRA, M.C.M.; FÁVERE, V. T. **J. Braz. Chem. Soc.**, v. 9, n. 5, p.435, 1998.
15. GRAHAN, N. B.; McNeill, M.E. **Biomaterials**, v. 5, p. 27-32, 1984.
16. ROSA, F.; BORDADO, J.; CASQUILHO, M.. **Polymer**, v. 43, p. 63-70, 2002.
17. KRISTL, J.; KORBAR, J. S.; STRUC, E.; SCHARA M.; RUPPRECHT, H. **International Journal of Pharmaceutica**, v. 19, p. 13-19, 1993.

18. MARCONATO, J. C.; FRANCHETTI, S.M.M. **Química Nova** , n. 15, 2002.
19. BROUSSIGNAC, J.; **Chimie et Industrie - Genie Chimique**, v. 99, p. 1241, 1972.
20. TAN, C.S.; KHOR, E.; TAN, T. K.; WONG, S. M. **Talanta**, v. 45, p. 713-719, 1998.
21. ZHAO, L.; MITOMO, H.; NAGASAWA, N.; YOSHII, F.; KUME, T. **Polymer**, v. 13, n. 1, p. 169-175, 2003.
22. LIU, X.F.; YANG, G. D.Z.; YAO, K.D. **Journal of Applied Plymer Science**, n. 79, p. 1324, 2001.
23. ROGOVINA, S.Z.; VIKHOREVA, G. A.; AKOPOVA, T. A.; GORBACHEVA, I.N.; ZELENETSKII. **Polymer**, v. 5, n. 3, 1998.
24. XIN, QU.; WIRSÉN, A.; ALBERTSSON, A. **Journal of Applied Polymer Science**  
v. 74, n. 13, p. 3186-3192, 1999.