

## ESTRUTURA E PROPRIEDADES DA QUITOSANA MICROCRISTALINA

Zanin GB\*, Pighinelli L\*, Paz LR, Kmiec MA e Feistel CC  
Professor Orientador Dr. Eng Luciano Pighinelli  
Universidade Luterana do Brasil – Laboratório Biomatter

Email: gabi\_brehm@hotmail.com; pighinelli@gmail.com

### INTRODUÇÃO

A quitosana é um polímero parcialmente desacetilado da acetil glucosamina, obtido depois da desacetilação alcalina da quitina. Poliaminosacarídeos, conforme literatura, especialmente a quitosana (poli(β-(1,4)-D-glucosamina) apresentam excelentes propriedades intrínsecas que possibilitam a sua aplicação na área médica, tais como: bioestimulante, antimicrobiana, biocompatível, atóxica, biodegradável, inibidora de células tumorais, atividade antiácida e antiúlcera, ação hemostática e hipocolesterolêmica e etc. [1, 2, 3, 4]

A quitosana microcristalina (QMC) é uma forma modificada da quitosana, preparada a partir do método de obtenção dos seus sais e caracteriza-se por apresentar as mesmas propriedades do material precursor. Porém, propriedades específicas da QMC tal como a alta taxa de retenção de água e o aumento da susceptibilidade a biodegradação em comparação a formas de quitosanas não modificadas revelam aplicabilidade potencial deste polímero na medicina, farmácia e outras áreas da ciência.

### OBJETIVOS

O presente trabalho tem como principal objetivo desenvolver um novo método de obtenção da quitosana microcristalina, bem como avaliar suas propriedades químicas, estruturais e morfológicas através das análises de Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR – ATR), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Ressonância Magnética Nuclear (RMN) e Propriedades Mecânicas.

### MATERIAIS

- Quitosana (Polymar) 95% D.A.; Teor de umidade 12,4%;
- Ácido acético (Dinâmica) 99,7% p.a;
- Hidróxido de Sódio (Sigma-Aldrich);
- Água destilada e deionizada.

### MÉTODOS E RESULTADOS

O método de obtenção do acetato de quitosana (AQ) compreende uma dissolução com ácido acético e posterior preparação de quatro soluções 1:0,4; 2:0,8; 3:0,9 e 2:2 de teor de polímero e de ácido acético respectivamente. A dissolução ocorreu sob agitação até a obtenção de uma solução homogênea e transparente de AQ, onde, após vinte quatro horas, cada solução foi filtrada e as amostras na forma de filmes foram acondicionadas em recipientes do tipo placa de Petry até a sua secagem a temperatura ambiente.

No método de obtenção da quitosana microcristalina foram utilizadas as quatro soluções de partida do acetato de quitosana com aproximadamente 2 litros cada, elaboradas anteriormente, denominadas A – I, B – II, C – III e D – IV. Em seguida foram adicionadas gradualmente às soluções iniciais uma solução de hidróxido de sódio, sob agitação constante, para completa neutralização do ácido acético até pH 7,4. As amostras na forma de filmes foram acondicionadas em recipientes tipo placa de Petry até a sua secagem a temperatura ambiente.

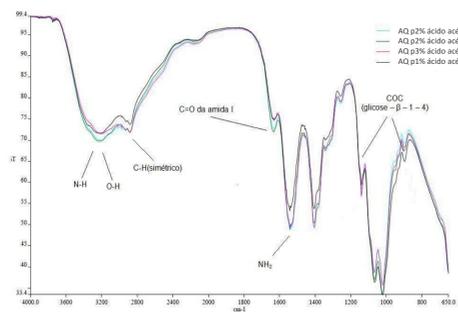
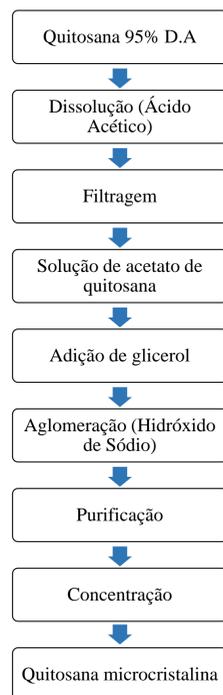


Figura 2 - Espectro no infravermelho da quitosana sob diferentes concentrações.

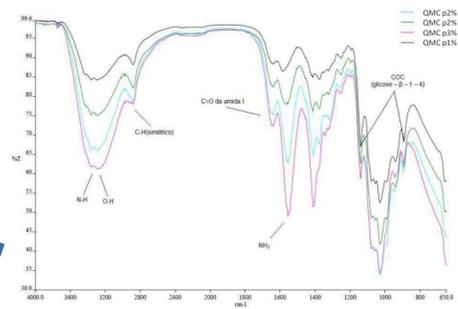


Figura 3 - Espectro no infravermelho da quitosana microcristalina sob diferentes concentrações.

Figura 1 – Fluxograma do método de obtenção do acetato de quitosana e da quitosana microcristalina.

Com o estudo da Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier foi possível observar a semelhança da quitosana microcristalina (Figura 3) para com o acetato de quitosana (Figura 2), variando somente as intensidades das bandas que são proporcionais às concentrações de polímero. Esse resultado confirma que após o método de agregação à estrutura da macromolécula de glucosamina e o processo de purificação mostrado na Figura 1, a quitosana microcristalina se mostra com os principais picos de identificação da quitosana precursora, como ilustra a Figura 3.

Na análise de Microscopia Eletrônica de Varredura (Figura 4) foi possível observar que as amostras da quitosana microcristalina possuem o mesmo comportamento do acetato de quitosana mostrando uma superfície homogênea, de fácil obtenção de filmes, conforme figuras 5 e 6, mas com uma textura diferente dos filmes de acetato de quitosana. O aparecimento de aglomerados na QMC sugere uma maior retenção de água, evidenciado pelo FTIR com aumento da banda de 3.200 cm<sup>-1</sup> (Figura 3), este aumento está relacionado com o aumento do caráter hidrofílico do polímero (parte amorfa) devido a dissolução da macromolécula de glucosamina e posterior recristalização da mesma.

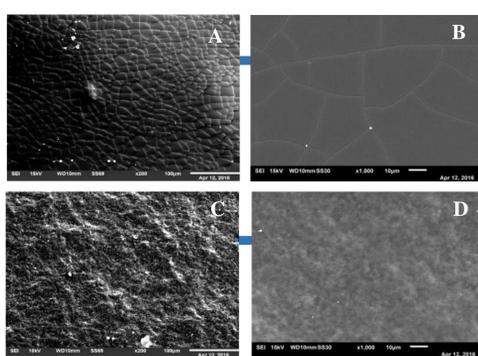


Figura 4 – Imagens obtidas no microscópio eletrônico de varredura das amostras dos filmes de acetato de quitosana (A e B) e quitosana microcristalina (C e D), seco em temperatura ambiente, com ampliação de (A e C) 200 e (B e D) 1.000 x.



Figura 5 – Filme do acetato de quitosana.



Figura 6 – Filme da quitosana microcristalina.

A diminuição do grau de desacetilação (GD) do acetato de quitosana 1:0,4, na análise de RMN, é referente à dissolução da macromolécula de glucosamina com adição de ácido acético, favorecendo a criação de novos grupos acetila, como mostra a Figura 7 (A). O aumento do GD da quitosana microcristalina 1:0,4 é referente a recristalização da molécula de glucosamina com adição de hidróxido de sódio, favorecendo a criação de novos grupos amina, devido ao íon sódio se ligar mais facilmente com o grupo acetila, liberando novamente os grupos amina livres, como mostra a Figura 7 (B).

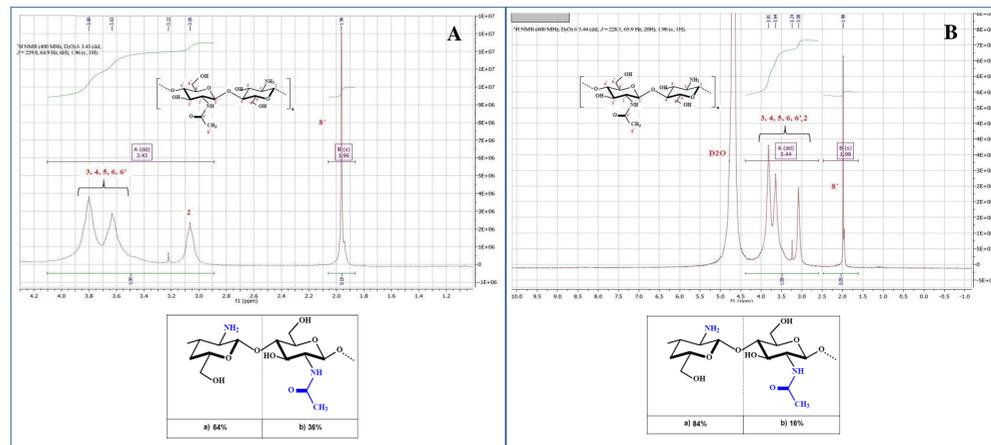


Figura 7 – Espectro de H<sup>1</sup> RMN do acetato de quitosana e da quitosana microcristalina em D<sub>2</sub>O/HCl em uma concentração de 5 mg/mL. Os hidrogênios estão representados por números de acordo com a posição do carbono ao qual se encontram ligados nos monômeros desacetilado e monômero acetilado. Frequência com que as unidades repetitivas ocorrem no acetato de quitosana, em termos de porcentagem: (A) unidades acetiladas; (B) unidades desacetiladas.

A análise das propriedades mecânicas mostrou que o comportamento de tensão-deformação dos filmes de AQ e QMC secas sob refrigeração (5°C), como pode ser observado na Figura 8, em comparação aos filmes secos em temperatura ambiente, tiveram uma melhora das propriedades mecânicas, devido ao fato do maior tempo de rearranjo estrutural durante a secagem. O teor de umidade sob refrigeração teve influência significativa e resultou no aumento do escoamento plástico distinto em relação às amostras que secaram em temperatura ambiente. A melhor amostra de AQ seca sob refrigeração foi a 2:2. Já na QMC, o melhor resultado obtido foi o de 1:0,4. Ambos apresentaram melhores resultados em termos de tensão máxima, módulo de Young e tensão na ruptura.

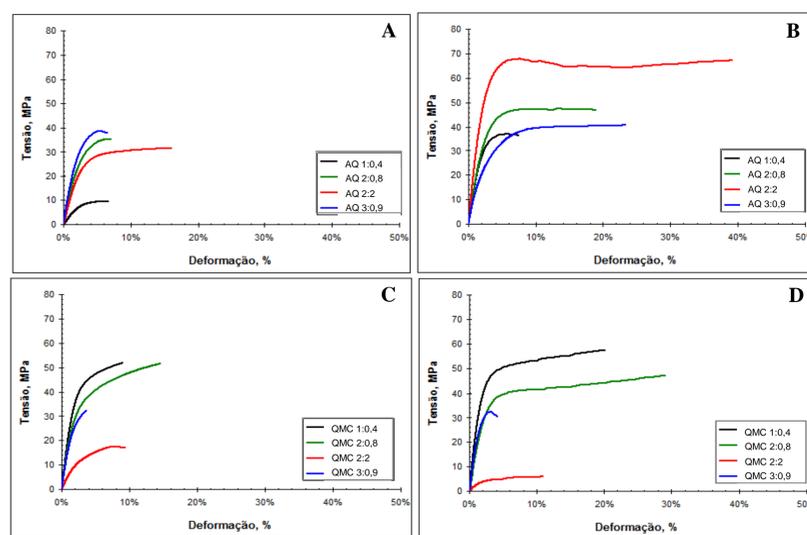


Figura 8 – Curvas de tensão-deformação das amostras de AQ, A - seca em temperatura ambiente, B - secas sob refrigeração e de QMC, C - secas em temperatura ambiente, D - secas sob refrigeração.

### CONCLUSÕES

Tendo em vista os resultados obtidos, é possível afirmar que a quitosana microcristalina tem um grande potencial para o desenvolvimento de uma nova geração de biomateriais que podem ser empregados na medicina regenerativa bem como na engenharia de tecidos.

### AGRADECIMENTOS

Ao Laboratório Biomatter, ao Instituto SENAI de Inovações em Engenharia de Polímeros e ao Centro de Pesquisa em Produto e Desenvolvimento (CEPPED) da Universidade Luterana do Brasil (ULBRA).

### REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- PETER, M. G. Applications and environmental aspects of chitin and chitosan. Pure Appl. Chem., v. 32, p. 629- 640, 1995.
- KARLSEN, J. Excipient properties of chitosan. Manufacture Chem., v. 3, p. 18-19, 1991.
- LI, Q. et al. Applications and properties of chitosan. In: GOOSEN, M. F. A. (Ed.). Applications of chitin and chitosan. Basel: Technomic, 1997. p. 3-29.
- FELT, O.; BURI, P.; GURNY, R. Chitosan: a unique polysaccharide for drug delivery. Drug Dev. Ind. Pharm., v. 24, p. 979-993, 1998.