

EFEITO DA COMPLEXAÇÃO DE ÍONS METÁLICOS À AMILOPECTINA MODIFICADA NO PH E CONDUTIVIDADE

Gisele L. Peres^{*1}, Daiani C. Leite¹, Nádyá P. da Silveira¹

¹Instituto de Química - UFRGS – RS (glperes@yahoo.com.br)

Resumo– Conhecendo o potencial dos polímeros na construção de compostos de coordenação, nosso estudo visou avaliar os efeitos que ocorrem no pH e na condutividade frente à complexação da amilopectina com íons metálicos. As análises de pH indicaram uma redução atribuída à reação de complexação, devido à troca de alguns íons H⁺ das hidroxilas da molécula de amilopectina pelos cátions metálicos. Já a análise condutivimétrica indicou a mobilidade dos íons em soluções. Estes resultados sugerem que o excesso de íons em solução podem contribuir para uma associação intramolecular forte das cadeias do polímero.

Palavras-chave: *complexo amilopectina-metal, pH, condutividade, efeito do contra-íon.*

Introdução

O amido é um polímero natural, biodegradável e muito versátil, visto a variedade de técnicas de modificação química e física que podem ser utilizadas, conferindo certas propriedades ao amido [1]. Constituído de amilose e amilopectina, pode ser considerado um excelente ligante de íons metálicos, devido suas unidades α -D-glicose constituídas por grupos hidroxilas expostos. A amilose é um polímero essencialmente linear, construído por ligações $\alpha(1\rightarrow4)$, possuindo grau de polimerização bem variável, geralmente em uma gama de 500-6000 unidades de glicose. A amilopectina é uma molécula muito grande e ramificada com um grau de polimerização que varia de 3.10^5 - 3.10^6 unidades de glicose conectadas por ligações $\alpha(1\rightarrow4)$ e cerca de 5% de ligações $\alpha(1\rightarrow6)$ [2-4].

Um complexo polímero-metal é um composto de coordenação resultante da interação entre funções ligantes ancorados numa cadeia polimérica e íons metálicos. A presença de grupos funcionais reativos ao longo da cadeia dos polímeros favorecem interações com outras espécies moleculares podendo ocorrer complexação [5,6].

Todos os centros de coordenação da amilopectina são bases rígidas de Pearson, devido à flexibilidade das cadeias promovida pelas ligações α do polissacarídeo e a presença de grupos hidroxilas (-OH), que favorecem as ligações intra e intermoleculares. Porém, cabe salientar, que nem todos os centros de coordenação do ligante estão envolvidos na coordenação [7]. Além disso, devido às pequenas diferenças na basicidade dos sítios, a sua capacidade de coordenar os íons metálicos não é seletiva [8].

O objetivo deste trabalho é investigar as mudanças causadas no pH e na condutividade da amilopectina frente à complexação deste biopolímero com diversos íons metálicos.

Parte Experimental

Matérias

A amilopectina utilizada foi extraída do biopolímero Amidex 40003, obtida da Corn Products Brazil Ingredientes Industriais Ltda. (Jundiaí, SP, Brasil), contendo de 80 – 100% de amilopectina em massa, com massa molecular (M_w) de $5,12 \times 10^6$ g.mol⁻¹. O grau de amilopectina presente no amido foi informado pelo fabricante, tendo sido obtido a partir de modificação genética da planta do qual foi extraído o amido. A M_w foi determinada através da técnica de espalhamento de luz dinâmico (DLS), no laboratório de Instrumentação e Dinâmica Molecular (IQ-UFRGS). Os reagentes de grau analítico FeCl₃.6H₂O, Fe(NO₃)₃.9H₂O, Cu(NO₃)₂.3H₂O, CuCl₂.2H₂O, Cu(CH₃COO)₂.H₂O, Cr₃(CH₃COO)₇(OH)₂, Cr(NO₃)₃.9H₂O, NiCl₂.6H₂O, Ni(CH₃COO)₂.4H₂O, CoCl₂.6H₂O, Pb(NO₃)₂, PbCl₂ e dimetilsulfóxido (DMSO) foram adquiridos da Sigma-Aldrich.

Preparação da Solução de Amilopectina

Inicialmente foi preparada uma solução mãe de amilopectina dissolvida em 90% de DMSO e 10% de H₂O, homogeneizados por agitação mecânica, a uma temperatura de 30°C, durante 65 horas. A amilopectina teve sua massa molecular miniaturizada através da técnica de ultrassom para facilitar a solubilização e os mecanismos de complexação, para $1,23 \times 10^5$ g.mol⁻¹. O tratamento para redução da massa molecular da amilopectina foi efetuado no Ultrasson Digital Sonifier, Models 250 & 450, Branson Ultrasonic Corporation, no tempo de 1 min de intensidade, na amplitude de 100%. Para eliminar possíveis interferentes a solução tratada de amilopectina escolhida para o estudo de complexometria foi purificada através de procedimentos que envolvem as seguintes etapas sequenciais: i) precipitação por adição de não-solvente [9]; ii) diálise [10]; iii) centrifugação; iv) liofilização [11] e v) lavagens e secagem.

Preparação dos Complexos

Os complexos foram preparados com 1.10^{-2} g de cada sal e 12,50 mL de solução de amilopectina. A mistura foi colocada sob agitação por 5 horas à temperatura ambiente.

Medidas de pH

As medidas de pH foram realizadas à temperatura ambiente. As análises foram feitas em triplicatas em um pHmetro calibrado da Digimed, modelo Dm-23 (Brasil).

Medidas de Condutividade

As medidas de condutividade dos complexos foram realizadas à temperatura ambiente e em triplicata. O condutímetro de bancada microprocessado utilizado apresenta precisão de $\pm 0,1\%$, modelo W12D da Bel Engineering srl (Itália).

Resultados e Discussão

As medidas de pH e condutividade foram realizadas nas soluções contendo apenas o sal e a mistura de solventes (DMSO 90% e H₂O (v/v)) (branco) e comparadas as soluções contendo sal, a mistura de solventes e a amilopectina (complexos).

A realização desse experimento teve como objetivo avaliar as diferenças causadas no pH das soluções salinas (brancos) antes e após a adição da amilopectina, para a formação dos complexos. A Tabela 1 mostra as medidas de pH realizadas em temperatura ambiente.

Tabela 1 - Medidas de pH das soluções salinas e dos complexos de amido

Contra-íon	pH das soluções salinas	pH dos complexos
Sais de Fe³⁺		
Cloreto	5,73	4,92
Nitrato	5,15	4,52
Sais de Cu²⁺		
Nitrato	6,22	4,96
Cloreto	6,06	4,97
Acetato	9,20	8,59
Sais de Cr³⁺		
Acetato	9,25	8,08
Nitrato	5,77	4,79
Sais de Ni²⁺		
Cloreto	8,60	5,92
Acetato	10,01	9,74
Sais de Co²⁺		
Cloreto	7,21	5,46
Sais de Pb²⁺		
Nitrato	6,31	5,60
Cloreto	6,48	5,78

Como observado na tabela acima, há um redução de pH em todos os complexos formados. Essa redução pode ser atribuída à reação de complexação, devido à troca de alguns íons H⁺ das hidroxilas da molécula de amilopectina pelos cátions metálicos, liberando íons H⁺ e acidificando o meio [12]. Sabe-se que a formação do complexo depende do pH da solução devido o equilíbrio químico entre a amilopectina e o metal, bem como à participação do sítio ligante básico -OH e moléculas de água presentes na esfera de coordenação do metal. Além destes fatores, acredita-se que os contra-íons atuem também na redução do pH, visto os diferentes papéis dos ânions na construção das esferas de coordenação interna e externa dos complexos. Observa-se que para os sais de cloreto e nitrato a redução do pH é mais evidente, comparada com os sais de acetato. O ânion acetato forma ácidos fracos e tende a formar uma solução tampão, além do seu poder ressonante que resulta numa maior estabilidade do meio. Apesar dos ânions nitrato e acetato serem bidentados e o ânion cloreto ser monodentado, o cloreto age mais fortemente no meio, pois, além de possuir elevada eletronegatividade, tem uma maior reatividade em relação ao tamanho dos outros íons, desprotonando o meio com maior facilidade e consequentemente, permitindo uma maior penetração nas cadeias de polímero, removendo mais facilmente os hidrogênios das hidroxilas e acidificando o meio.

A condutividade de uma solução depende da concentração do soluto e do número de cargas presentes. A formação dos complexos da amilopectina com os sais metálicos é evidenciada pela redução nas medidas de condutividade (Tabela 2), já observado em outros estudos [6,13-15]. Essa redução pode ser explicada devido à redução de íons livres em solução causada pela complexação. Neste trabalho, o solvente (DMSO/H₂O) é utilizado como um agente solubilizante para a amilopectina e os seus complexos, formando uma solução estável com a amilopectina. Já para os complexos, o DMSO atua também como um solvente competitivo, uma vez que também interage com os aniões.

Os complexos de amilopectina com acetatos de Cu(II) e Cr(III), mostraram um decréscimo de cerca de 70% na condutividade em comparação com a solução original de sal. Nos outros complexos tais diminuições da condutividade foram cerca de 10-30%. Acredita-se que essas diferenças sejam decorrentes do fato da amilopectina encontrar-se enovelada em solução e este enovelamento iria envolver interações não-polares, com isto os grupos hidroxilas da amilopectina ficariam expostos a uma melhor coordenação com cátions metálicos. Outra possibilidade é o fato dos grânulos do amido poderem ser penetrados pelos ânions [16]. A Tabela 2 revelou que a diminuição da condutividade da solução de sal depois da adição de amilopectina na complexação destes polissacarídeos com os cátions é bastante aleatória. Portanto, pode ser provável que o enovelamento da amilopectina leva a conformações em que os grupos de hidroxila nos locais de coordenação sejam potenciais ligantes envolvidos na formação das ligações de hidrogênio e/ou estejam escondidos dentro de macroestruturas.

Além da coordenação, as alterações na condutividade das soluções podem resultar de interações entre o grupo (-OH) ou (-O) e ânions. Segundo Ciesielski & Tomasik [6], os cátions Cu (II), Fe (III), Mn (II), e Ni (II) complexam a amilose e a amilopectina segundo os resultados das medidas de condutividade. Seu estudo mostrou que a amilopectina complexa com sais metálicos, e os ânions acetatos formam complexos de maior extensão em comparação com os nitratos e cloretos, o que coincide com os resultados obtidos no presente trabalho. Todos os valores de condutividade expressos na Tabela 2 foram subtraídos do valor de condutividade do solvente puro (no caso das soluções salinas) e da amilopectina pura em solução (no caso dos complexos).

Tabela 2 - Condutividades das soluções salinas e dos complexos de amido

Contra-íon	Condutividade molar (Λ_m) das soluções salinas (S.cm².mol⁻¹)^a	Redução da Λ_m causada pela complexação (%)^b
Sais de Fe³⁺		
Cloreto	44,84	-13,86
Nitrato	88,38	-10,36
Sais de Cu²⁺		
Nitrato	55,63	-8,95
Cloreto	22,06	-14,88
Acetato	2,84	-77,97
Sais de Cr³⁺		
Acetato	20,22	-63,08
Nitrato	81,32	-11,75
Sais de Ni²⁺		
Cloreto	43,60	-10,37
Acetato	5,52	-28,90
Sais de Co²⁺		
Cloreto	49,62	-19,18
Sais de Pb²⁺		
Nitrato	63,39	-16,56
Cloreto	19,06	-18,71

^a Condutividade da mistura de solventes (DMSO 90%) é de 2,763 μ S/cm.

^b Condutividade da solução de amilopectina é de 7,193 μ S/cm.

Conclusão

Nesse trabalho foram realizadas medidas de pH e condutividade das soluções antes e após as reações de complexação, que confirmam a formação dos complexos. Atribui-se as mudanças no pH à troca de alguns íons H⁺ das hidroxilas da molécula de amilopectina pelos cátions metálicos, liberando íons H⁺ e acidificando o meio; os contra-íons também possuem papel importante, visto as diferentes atribuições dos ânions na construção das esferas de coordenação interna e externa dos complexos. Quanto à condutividade observa-se mudanças devido a redução de íons livres em

solução causada pela complexação. Estes resultados sugerem que o excesso de íons em solução podem contribuir para uma associação intramolecular forte das cadeias do polímero.

Agradecimentos

As autoras agradecem à Capes/BOLSA REUNI, CNPQ e FAPERGS pelo suporte financeiro.

Referências

1. M. De Kerf, W. Mondelaers, P. Lahorte, C. Vervaeet, J.P. Remon, *International Journal of Pharmaceutics* 2001, 221, 69.
2. H. Jacobs, J.A. Delcour, *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 1998, 46, 2895.
3. R.F. Tester, J. Karkalas, X. Qi, *Journal of Cereal Science* 2004, 39, 151.
4. S. Perez, E. Bertoft, *Starch-Starke* 2010, 62, 389.
5. W. Ciesielski, C.Y. Lii, M.T. Yen, P. Tomasik, *Carbohydrate Polymers* 2003, 51, 47.
6. W. Ciesielski, P. Tomasik, *Journal of Inorganic Biochemistry* 2004, 98, 2039.
7. P. Tomasik, C. Schilling, J. Anderegg, M. Refvik, *Carbohydrate Polymers* 2000, 41, 61.
8. P. Tomasik, C.H. Schilling, *Advances in Carbohydrate Chemistry and Biochemistry* 2004, 59, 175.
9. W.N. Haworth, S. Peat, P.E. Sagrott, *Nature* 1946, 157, 19.
10. J. Mendham, *Vogel análise química quantitativa*, LTC, Rio de Janeiro, 2002.
11. L.C.D. Viol, F.O. Silva, D.L. Ferreira, J.L.A. Alves, M.A. Schiavon, *Química Nova* 2011, 34, 595.
12. A.E. Martell, M. Calvin, *Chemistry of the Metal Chelate Compounds*, Englewood Cliffs, New Jersey, 1956.
13. W. Ciesielski, P. Tomasik, *International Journal of Food Science and Technology* 2004, 39, 691.
14. W. Ciesielski, P. Tomasik, *Bulletin of the Chemical Society of Ethiopia* 2003, 17, 155.
15. W. Ciesielski, P. Tomasik, *Thermochimica Acta* 2003, 403, 161.
16. C.Y. Lii, C.D. Liao, L. Stobinski, P. Tomasik, *Carbohydrate Polymers* 2002, 49, 449.