

## CARACTERIZAÇÃO DE COMPLEXOS METÁLICOS DE AMILOPECTINA MODIFICADA POR UV-VIS E FT-IR

Daiani C. Leite\*<sup>1</sup>, Gisele L. Peres<sup>1</sup>, Nádyá P. da Silveira<sup>1</sup>

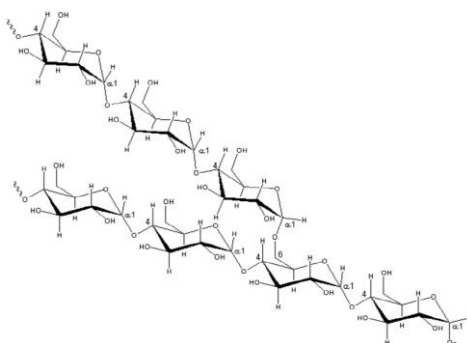
<sup>1</sup>Instituto de Química - UFRGS – RS (daiani.leite@uol.com.br)

**Resumo**– A amilopectina é uma macromolécula altamente ramificada. É amplamente utilizada na indústria cosmética e em muitas outras aplicações tecnológicas. A presença de grupos funcionais reativos ao longo da cadeia dos polímeros favorece interações com outras espécies moleculares podendo ocorrer complexação. De acordo com a literatura, a coordenação de íons metálicos causa um deslocamento no comprimento de onda e/ou diminuição da intensidade da banda de absorção dos metais. O objetivo principal deste trabalho é caracterizar a amilopectina e seus complexos através de análises espectroscópicas de UV-Vis e FT-IR, para confirmação dos complexos formados. Os espectros foram interpretados também pela ferramenta estatística i-PCA.

**Palavras-chave:** complexação da amilopectina, espectroscopia UV-VIS e FT-IR, i-PCA

### Introdução

O amido é um polímero natural e biodegradável produzido por diversas plantas, sendo o segundo material mais abundante na natureza [1]. É amplamente utilizado na indústria cosmética e em muitas outras aplicações tecnológicas. É formado por unidades de glicose e constituído por duas frações: amilose (cadeia linear) e amilopectina (cadeia ramificada). A amilose consiste de cadeias lineares em que as unidades  $\alpha$ -D-glicose são conectadas por ligações glicosídicas  $\alpha$  (1,4). A amilopectina (Fig. 1) é uma macromolécula altamente ramificada, em que as unidades  $\alpha$ -D-glicose são conectadas por ligações  $\alpha$  (1,4) e cerca de 5 % de ligações  $\alpha$  (1,6). Possui cerca de 1500 unidades de glicose e a cada 25 dessas unidades há uma ramificação, com massa molar entre  $1 \times 10^7 - 1 \times 10^9$  g/mol [2,3]. A presença de grupos funcionais reativos ao longo da cadeia dos polímeros favorece interações com outras espécies moleculares podendo ocorrer complexação.



**Figura 1** - Estrutura molecular da amilopectina.

O objetivo principal deste trabalho é caracterizar a amilopectina e seus complexos através de análises espectroscópicas de UV-Vis e FT-IR, para confirmação dos complexos formados. Os espectros vibracionais foram interpretados também pela ferramenta estatística i-PCA.

### Parte Experimental

#### Materiais

A amilopectina utilizada foi extraída do biopolímero Amidex 40003, obtida da Corn Products Brazil Ingredientes Industriais Ltda. (Jundiaí, SP, Brazil), contendo de 80 – 100% de amilopectina em massa, com massa molecular ( $M_w$ ) de  $5,12 \times 10^6$  g.mol<sup>-1</sup>. 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 (DLS), no laboratório de Instrumentação e Dinâmica Molecular. Os reagentes de grau analítico FeCl<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O, Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.9H<sub>2</sub>O, Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.3H<sub>2</sub>O, CuCl<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O, Cu(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>.H<sub>2</sub>O, Cr<sub>3</sub>(CH<sub>3</sub>COO)<sub>7</sub>(OH)<sub>2</sub>, Cr(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.9H<sub>2</sub>O, NiCl<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O, Ni(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>.4H<sub>2</sub>O, CoCl<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O, Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, PbCl<sub>2</sub> reagents (PA) e dimetilsulfóxido (DMSO). Reagentes complexiométricos foram utilizado (indicadores metalocromicos e EDTA) foram adquiridos da Sigma-Aldrich.

#### Preparação da Solução de Amilopectina

Inicialmente foi preparada uma solução mãe de amilopectina, a partir do Amidex 40003, dissolvida em 90 % de DMSO e H<sub>2</sub>O (v/v), homogeneizados por agitação mecânica, a uma temperatura de 30°C, durante 65 horas. A amilopectina teve sua massa molecular miniaturizada ( $M_w 1,23 \times 10^5 \text{ g.mol}^{-1}$ ), através da técnica de ultrassom, para facilitar a solubilização e os mecanismos de complexação. 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, 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 [4]; ii) diálise [5]; iii) centrifugação; iv) liofilização [6] e v) lavagens e secagem.

#### Preparação dos Complexos

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

#### Análise espectroscopia de UV-Vis

As análises de UV-Vis (Cary 50, Varian) foram realizadas de 300 nm à 900 nm. Leituras abaixo de 300 nm não puderam ser realizadas porque o solvente (DMSO) absorve fortemente na faixa de 200-300 nm devido às transições  $n \rightarrow \pi^*$  [7].

#### Análise espectroscopia no infravermelho por transformada de fourier (FTIR)

As amostras de solução de amilopectina miniaturizada, bem como dos complexos obtidos, foram realizadas análises de FTIR obtidas com aparelho Bruker Modelo Alpha-P de Módulo de ATR com prisma de diamante. Os espectros foram obtidos com corridas de 32 scans, com resolução espectral de  $4 \text{ cm}^{-1}$ .

#### Tratamento de dados

O tratamento dos dados de infravermelho foi realizado utilizando a ferramenta estatística i-PCA (análise por componentes principais por intervalo), através do software MATLAB<sup>®</sup> (The Mathworks, Inc.). Similar ao PCA (análise por componentes principais), o i-PCA permite a visualização gráfica de todo o conjunto de dados, mesmo quando o número de amostras e variáveis é elevado [8]. O uso dessa técnica estatística tem como objetivo principal aumentar a compreensão do conjunto de dados, examinando a presença ou a ausência de similaridades entre as amostras [9]. A vantagem do i-PCA na comparação de dados espectrais é a possibilidade de avaliar o conjunto de dados em intervalos específicos ( $i= 1, 4, 8, 16$ , etc), podendo limitar qual a faixa (no caso, frequência) que se deseja estudar.

## Resultados e Discussão

A maioria dos complexos estudados são coloridos devido às transições eletrônicas entre os níveis de energia dos orbitais  $d$ . Assim, a espectroscopia de UV-Vis possibilitou a visualização dos picos característicos de absorção dos metais estudados antes e após a complexação. Na Tabela 1, a coordenação de íons metálicos causa um deslocamento no comprimento de onda de absorção e/ou diminuição da intensidade da banda [10,11]. Além disso, para alguns metais observa-se mais de um pico de absorção, devido à configuração dos orbitais  $d$ . De acordo com a literatura [12] metais com configuração  $d^1$ ,  $d^4$ ,  $d^5$ ,  $d^6$  e  $d^9$  apresentam apenas uma banda de absorção, como verificado para os complexos de  $\text{Fe}^{3+}$  ( $d^5$ ) e  $\text{Cu}^{2+}$  ( $d^9$ ); aqueles com configuração  $d^2$ ,  $d^3$ ,  $d^7$  e  $d^8$  apresentam três bandas de absorção, sendo a terceira de difícil detecção, confirmado para os complexos de  $\text{Ni}^{2+}$  ( $d^8$ ),  $\text{Co}^{2+}$  ( $d^7$ ) e  $\text{Cr}^{3+}$  ( $d^3$ ).

**Tabela 1** - Análise UV-Vis: comprimento de onda (nm) e absorvidade molar ( $\text{M}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ ) máxima das soluções salinas puras e dos complexos

Contra-íon	Soluções salinas		Complexos	
	$\lambda_{\text{máx}}$	$\epsilon_{\text{máx}}$	$\lambda_{\text{máx}}$	$\epsilon_{\text{máx}}$
<b>Sais de <math>\text{Fe}^{3+}</math></b>				
<b>Cloreto</b>	331,2	311,33	330,7	188,67
<b>Nitrato</b>	310,6	415,50	309,9	470,00
<b>Sais de <math>\text{Cu}^{2+}</math></b>				
<b>Nitrato</b>	860,0	29,39	855,1	32,12
<b>Cloreto</b>	884,9	68,30	884,8	63,19
<b>Acetato</b>	729,1	91,50	717,8	83,50
<b>Sais de <math>\text{Cr}^{3+}</math></b>				
<b>Acetato (pico 1)</b>	444,7	123,85	442,9	120,00
<b>Acetato (pico 2)</b>	588,8	122,31	588,8	111,54

Nitrato (pico 1)	440,0	19,50	436,5	21,00
Nitrato (pico 2)	619,3	18,00	619,3	17,00
<b>Sais de Ni<sup>2+</sup></b>				
Cloreto (pico 1)	414,9	9,41	413,8	12,65
Cloreto (pico 2)	774,7	3,82	770,8	3,88
Acetato (pico 1)	404,7	12,19	403,2	18,12
Acetato (pico 2)	739,8	5,00	739,8	5,00
<b>Sais de Co<sup>2+</sup></b>				
Cloreto (pico 1)	534,6	15,75	534,1	13,03
Cloreto (pico 2)	669,9	6,97	669,8	3,94

A espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier é utilizada como ferramenta importante para elucidar a estrutura de moléculas. Ele fornece informações sobre grupos químicos contendo ligações altamente polares ou o momento de dipolo durante a vibração, por exemplo, O–C e grupos OH. Espera-se que a solução de amilopectina interaja com os íons metálicos causando perturbações nas bandas. A banda de maior interesse é a que caracteriza as ligações O–H, sendo esta banda particularmente importante porque havendo a complexação com o metal poderá ocorrer um deslocamento ou um desaparecimento devido à interação do polímero com o íon metálico. Observa-se (Fig. 2) que as bandas na região abaixo de  $1000\text{ cm}^{-1}$  são atribuídas a “impressões digitais” do esqueleto da molécula e no caso a ligação C–O–C no esqueleto. Na região entre  $1000 - 1100\text{ cm}^{-1}$  foram observadas bandas dominadas por vibrações do anel justapostas com vibrações de estiramento de grupos laterais (C–OH) e por vibrações de ligações glicosídicas C–O–C. Na região entre  $1250-1400\text{ cm}^{-1}$  obtiveram-se bandas atribuídas ao estiramento da ligações C–O. As bandas na região entre  $2800-3000\text{ cm}^{-1}$  são atribuídas ao estiramento da ligação C–H. Em  $3500 - 3330\text{ cm}^{-1}$  foi observada uma banda alargada e esta pode ser atribuída ao estiramento da ligação –O–H, estando o mesmo relacionado as ligações de hidrogênio intra e intermoleculares.

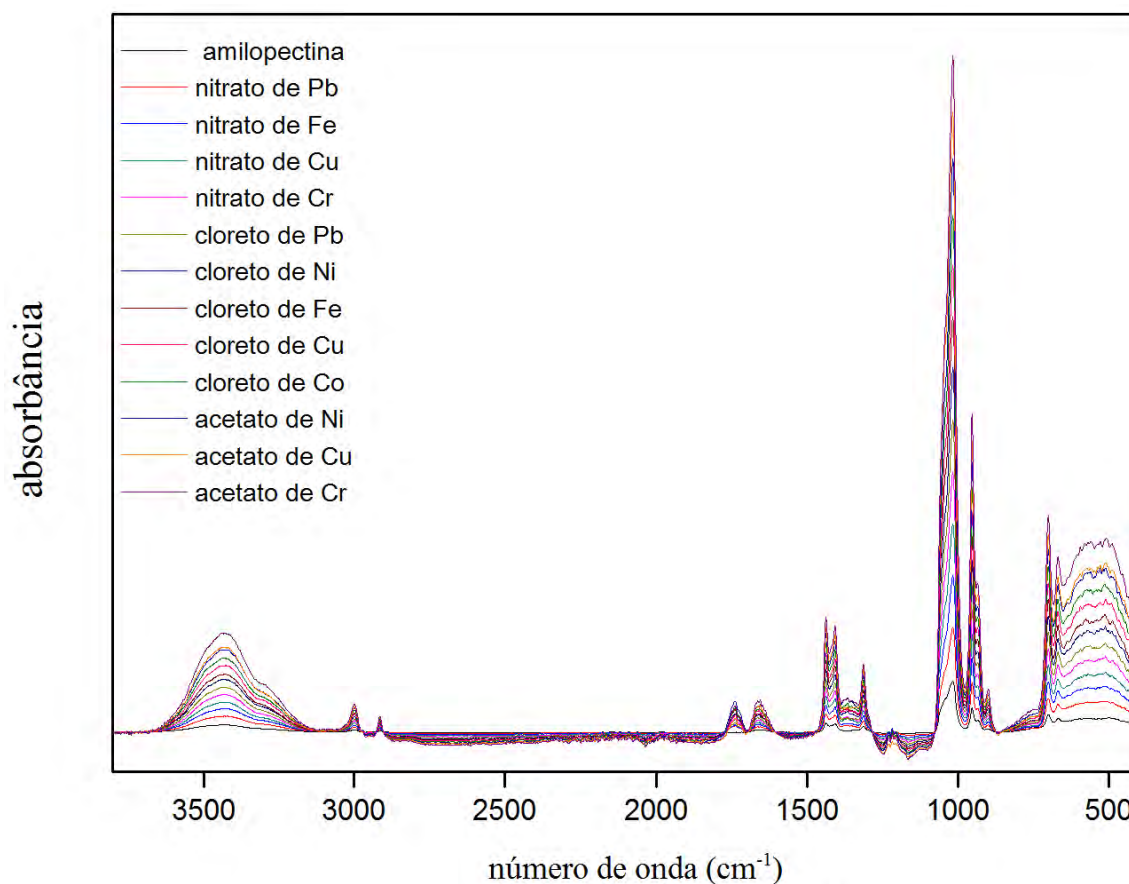
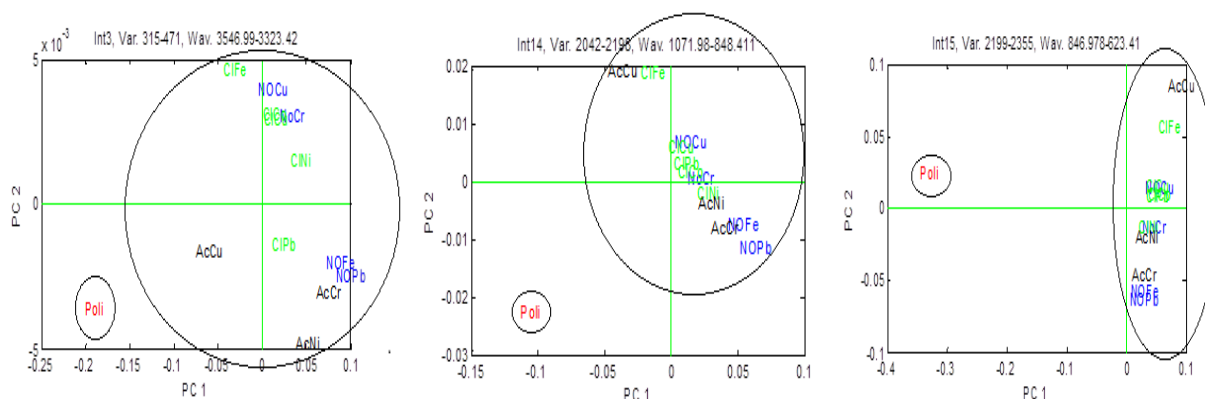


Figura 2 - Sobreposição de todos os espectros.

Para elucidar a discussão dos resultados, foi utilizada a ferramenta estatística de separação por similaridade, i-PCA. De acordo com a literatura [13-18] e como observado na Fig. 3, há uma distinção entre o polímero puro e os complexos

na região do intervalo 3, as quais podem ser atribuídas às vibrações de estiramento assimétrico dos grupos hidroxilas do polímero e do deslocamento dessa banda causado pelos grupos hidroxilas complexados ao metal. Observa-se outra clara separação no intervalo 14, região onde caracteriza-se o pico referente ao estiramento C-O do amido [18,19], indicando a desprotonação do grupo hidroxila. No intervalo 15, região que compreende o intervalo  $846 - 623 \text{ cm}^{-1}$ , nota-se outra distinção, devido ao surgimento da ligação M-O [13,14,20].



**Figura 3** - i-PCA ( $i=16$ ). CP1 x CP2 do polímero e seus complexos nos intervalos 3 de  $3546,99 - 3323,42 \text{ cm}^{-1}$  (A), 14 de  $1071,98 - 848,411 \text{ cm}^{-1}$  (B) 15 e  $846,978 - 623,41 \text{ cm}^{-1}$  (C).

## Conclusão

Através das técnicas de FT-IR e UV-Vis e baseado na literatura, pode-se comprovar a formação dos complexos. Os espectros mostraram que as diferenças nos espectros observadas na região  $\sim 3400 \text{ cm}^{-1}$  as quais podem ser atribuídas às vibrações de estiramento assimétrico dos grupos hidroxilas do polímero e do deslocamento dessa banda causado pelos mesmos coordenados ao metal; na região  $\sim 1000 \text{ cm}^{-1}$  no qual caracteriza-se o pico referente ao estiramento C-O do amido indicando a desprotonação do grupo hidroxila; e na região que compreende o intervalo  $846 - 623 \text{ cm}^{-1}$  devido ao surgimento da ligação M-O. Os espectros foram interpretados pela ferramenta estatística i-PCA.

## Agradecimentos

Os autores agradecem à Capes/BOLSA REUNI, CNPQ e FAPERGS pelo suporte financeiro.

## Referências

1. M.E. Heineck, M.B. Cardoso, F.C. Giacomelli, N.P. da Silveira, *Polymer* 2008, 49, 4386.
2. C.G. Biliaderis, I. Arvanitoyannis, M.S. Izydorczyk, D.J. Prokopowich, *Starch-Stärke* 1997, 49, 278.
3. A. Buléon, P. Colonna, V. Planchot, S. Ball, *International Journal of Biological Macromolecules* 1998, 23, 85.
4. W.N. Haworth, S. Peat, P.E. Sagrott, *Nature* 1946, 157, 19.
5. J. Mendhan, *Vogel Análise Química Quantitativa*, LTC-Livros Técnicos e Científicos, Rio de Janeiro, 2002.
6. L.C.D. Viol, F.O. Silva, D.L. Ferreira, J.L.A. Alves, M.A. Schiavon, *Química Nova* 2011, 34, 595.
7. C.N.R. Rao, *Ultra-violet and visible spectroscopy: chemical applications*, Butterworths, London, 1975.
8. P.R.M. Correia, M.M.C. Ferreira, *Química Nova* 2007, 30, 481.
9. R. Brereton, *Chemometrics: applications of mathematics and statistics to laboratory systems*, Ellis Horwood, New York, 1993.
10. A. Para, S. Karolczyk-Kostuch, *Carbohydrate Polymers* 2002, 50, 151.
11. A. Para, *Carbohydrate Polymers* 2004, 57, 277.
12. D.F. Shriver, *Inorganic chemistry*, University Press, Oxford, 1999.
13. J.C. Santos, A.M.G. Pedrosa, M.E. Mesquita, *Química Nova* 2011, 34 (8), 1339.
14. G.R.O. Silva, J.C. Santos, D.M.H. Martinelli, et al. *Materials Sciences and Applications* 2010, 1, 39.
15. G. Cerchiaro, Tese de doutorado, Universidade de São Paulo, 2005.
16. H. Staroszczyk, *Food Chemistry* 2011, 129, 1217.
17. A. Hudák, A. Kosturiak, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 1999, 58, 579.
18. M. Bera, A. Patra, *Carbohydrate Research* 2011, 346, 2075.
19. V.R. Miranda, A.J.F. Carvalho, *Polímeros* 2011, 21 (5), 353.
20. A. Malik, S. Parveen, T. Ahamad, et al. *Bioinorganic Chemistry and Applications* 2010, 84130, 1.