

AVALIAÇÃO DA REAÇÃO DE ESTERIFICAÇÃO DO ALGINATO DE SÓDIO ATRAVÉS DO MÉTODO INICIADO POR MICRO-ONDAS

José M. C. Feira^{1*}, Maria M. C. Forte, Jalma M. Klein, Vanessa S. Lima

¹Departamento de Materiais - UFRGS – RS (Jose.feira@ufrgs.br)

Resumo: Polímeros biodegradáveis têm sido estudados na substituição de materiais sintéticos, que causam impacto sobre o meio ambiente. Dentre estes polímeros podemos citar o alginato de sódio que é um biopolímero polieletrólito, biocompatível, atóxico, não mutagênico, biodegradável e de fonte renovável obtido de algas marrons. Estes polímeros naturais possuem algumas desvantagens, tais como caráter hidrofílico e baixa resistência mecânica. Para contornar estes problemas tem-se desenvolvido matrizes quimicamente modificadas através da esterificação dos grupos hidroxila do alginato com ácidos orgânicos, resultando em materiais com propriedades mais estáveis. O objetivo deste trabalho foi avaliar a reação de esterificação do alginato de sódio com ácido maleico, através do método de síntese iniciado por micro-ondas para obtenção de um precursor polimérico que será utilizado em reação posterior para o desenvolvimento de polímeros polieletrólitos. Os produtos obtidos foram caracterizados por técnicas de FTIR e Grau de Substituição (GS). A esterificação foi verificada através do aparecimento de carbonilas do éster em 1729 cm^{-1} .

Palavras-chave: Alginato de sódio, Esterificação, Micro-ondas, Modificação, Síntese iniciado por micro-ondas.

Introdução

Os polissacarídeos são uma classe de carboidratos de polímeros naturais e têm sido amplamente utilizados na indústria de alimentos como agente de gelificação e na indústria farmacêutica como matriz no encapsulamento de células vivas e para sistemas de liberação controlada de drogas [1].

Polímeros biodegradáveis, como os polissacarídeos, têm sido estudados com o objetivo de utilizá-los na substituição de materiais sintéticos tradicionais, que causam grande impacto sobre o meio ambiente. Dentre estes polímeros podemos citar o alginato de sódio, o termo alginato refere-se a um grupo de polissacarídeos que ocorrem naturalmente na parede celular de algas marinhas marrons (*Phaeophyceae*) onde eles existem como sal misto de cálcio-sódio-potássio do ácido algínico.

O alginato é um biopolímero polieletrólito, biocompatível, não tóxico, não mutagênico e biodegradável caracterizado como um copolímero aniônico constituído de um sal misto do ácido algínico [2].

A estrutura do ácido algínico consiste de cadeias lineares e flexíveis de resíduos de ácido β -D-manurônico (M) unidos por ligações glicosídicas tipo (1 \rightarrow 4) e resíduos de seu epímero, o ácido α -L-gulurônico (G) em várias proporções. Estes resíduos estão arrançados na forma de blocos de ácidos manurônico (M) ou gulurônico (G), ligados de forma que a sequência destes resíduos na molécula seja alternada. A molécula deste polímero é constituída por blocos homopoliméricos, M- e G-, e por blocos heteropoliméricos MG- [3].

Atualmente, têm-se buscado novas aplicações de polissacarídeos modificados e do alginato em particular em busca do “desenvolvimento sustentável” [4].

Os polissacarídeos são não iônicos na natureza, no entanto para sustentar o transporte de matéria orgânica e inorgânica em águas residuais, são realizadas modificações químicas nos polímeros naturais, tornando-os iônicos e passíveis de serem utilizados como eficientes floculantes [5].

A modificação dos polissacarídeos para o desenvolvimento de novos materiais é muitas vezes realizada por meio da derivatização dos grupos funcionais, *grafting* das cadeias poliméricas e por degradação oxidativa e hidrolítica [3].

Sendo estas modificações de polímeros naturais biodegradáveis, bastante estáveis ao cisalhamento e tem sido explorada como uma forma de combinar os seus melhores atributos com polímeros sintéticos, em contraste com as poliácridamidas de longas cadeias [6].

O alginato contém grupos hidroxilas e carboxílicos livres distribuídos ao longo da cadeia, sendo, portanto um candidato ideal para a funcionalização química, podendo estes modificar propriedades como solubilidade, hidrofobicidade, características físico-químicas e biológicas. A modificação química do alginato tem sido realizada pelo uso de técnicas como: Esterificação, sulfatação, amidação ou métodos de *grafting*, sendo que os derivados destes têm demonstrado um grande potencial de aplicação [3].

Reações químicas ativadas por radiação micro-ondas têm se tornado um método muito promissor para obtenção de novos materiais, cujos experimentos têm sido realizado em forno micro-ondas doméstico ou em reatores específicos para esta finalidade [5].

O objetivo deste trabalho é avaliar a reação de esterificação do alginato de sódio com ácido maleico, através do método de síntese iniciado por micro-ondas para obtenção de um precursor polimérico que será utilizado em reação posterior para o desenvolvimento de polímeros polieletrólitos.

Parte Experimental

Materials

Neste trabalho foram utilizados alginato de sódio de média viscosidade e ácido maleico P.S, Grau de pureza 99%, para preparação do alginato modificado, hidróxido de sódio, etanol, ácido clorídrico, fenolftaleína p.a, vermelho de metila, carbonato de sódio anidro p.a e ftalato ácido de sódio, adquiridos da Vetec S.A. A solução de NaOH foi padronizada com ftalato ácido de sódio e a de HCl com Na₂CO₃. Todos os reagentes foram de grau analítico, sendo utilizados sem prévia purificação.

Esterificação do Alginato pelo Método Iniciado por Radiação de Microondas

A síntese do éster de alginato realizada neste trabalho foi baseada naquela descrita por Sen e Colab.[7] para esterificação da carboximetil celulose com ácido acrílico através do método de síntese iniciado por micro-ondas.

A reação de esterificação do alginato de sódio (A) foi feita em frascos de vidro apropriados colocados em micro-ondas de uso doméstico (Brastemp). Utilizando-se proporções molares de alginato (A) / ácido maleico (a) iguais a 1:0,2; 1:0,5; 1:1 e 1:2, em 50 mL de água deionizada. As suspensões das amostras de alginato de sódio foram submetidas a uma frequência de 2.450 MHz e potência de 560 W durante quatro intervalos intermitentes de 15 s, com intervalo de 1 min entre eles para evitar o superaquecimento da suspensão em banho de gelo. O produto obtido foi precipitado e lavado com aproximadamente 50 mL de etanol a quente, sendo em seguida filtrado em funil de büchner, seco em estufa a 60°C por 24 horas e armazenado em dessecador.

Espectroscopia de Infravermelho – FTIR

Os espectros de Infravermelho do alginato de sódio, ácido maleico e dos compostos modificados quimicamente por reação de esterificação foram obtidos num Espectrofotômetro FTIR spectrum 1000 da Perkim Elmer na região de 4000 a 400 cm⁻¹ com resolução de 4 cm⁻¹. As amostras foram analisadas na forma de pastilhas com KBr (1%).

Determinação do Grau de Substituição (GS)

O método utilizado para avaliação do grau de esterificação do alginato foi aquele proposto por Wurzburg [8]. Neste, a amostra é dissolvida em 50 mL de uma solução alcoólica, sendo então tratada com NaOH, para finalmente ser titulada com uma solução de HCl padrão. Neste trabalho, as amostras do alginato modificado (ca. 0,5 g) foram solubilizadas em frascos de vidro contendo 50 mL de solução alcoólica (75% v/v), os quais foram colocados em um banho-maria com agitação (Shaker Dubnoff) a 50°C durante 30 min. A seguir, foram adicionados 40 mL de uma solução de NaOH 0,5 mol L⁻¹ nos frascos contendo a solução do alginato esterificado, a qual foi agitada por mais 15 min a 100°C. Após a solução do biopolímero saponificado ser resfriada até a temperatura ambiente, o excesso de NaOH foi titulado com solução padrão de HCl 0,5 mol L⁻¹.

O percentual de GS (%) foi determinado segundo a Equação (A):

$$\%GS = \frac{(V_0 - V_p) \times M_{HCl} \times 115,1}{m} \times 100 \quad (A)$$

Onde:

V₀ = Volume de HCl gasto na titulação da solução de NaOH (branco)

V_p = Volume de HCl gasto na titulação da amostra do polímero saponificado

M_{HCl} = molaridade do HCl

115,1 = massa molar do íon carboxilato do ácido maleico

m = massa da amostra em gramas

O grau de substituição (GS) é determinado utilizando-se o valor %GS através da Equação (B):

$$GS = \frac{\%GS \times 2}{100} \quad (B)$$

Resultados e Discussão

Reação de Esterificação do Alginato de Sódio através do método iniciado por Microondas

Neste trabalho foi empregada a técnica de micro-ondas para ativação da reação de esterificação do alginato de sódio conforme descrito na literatura [7], segundo o esquema de reação mostrado na **Fig.1**. A vantagem desta técnica é que as reações ocorrem em tempo muito mais curto do que aquelas realizadas por técnicas convencionais [9].

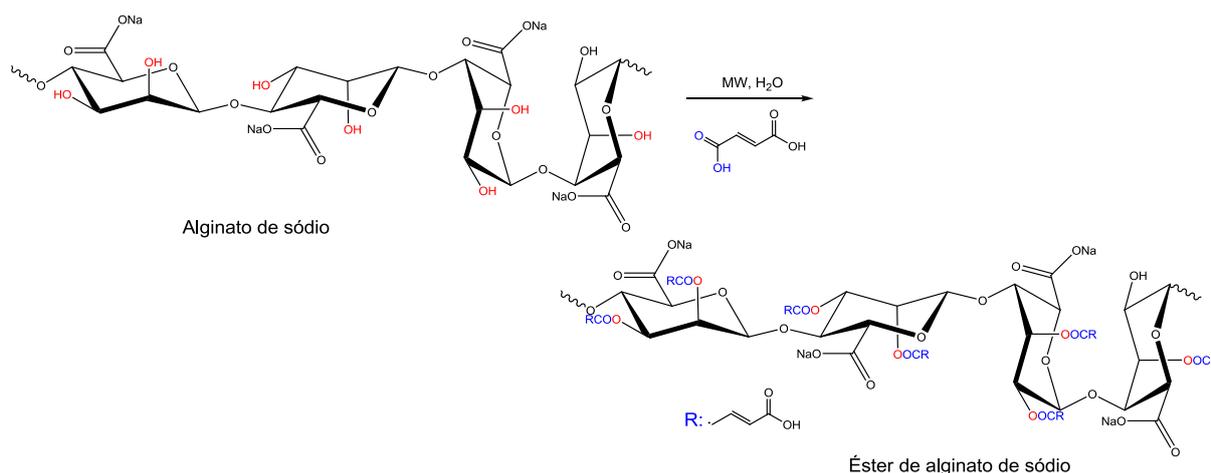


Figura 1. Esquema da reação de esterificação total do alginato pelo ácido maleico.

A esterificação do alginato de sódio foi feita utilizando-se a potência de 560 W e a formação do éster de alginato insaturado, foi acompanhada através da análise de FTIR do produto obtido. Sendo esta reação efetiva nas quatro condições avaliadas nas quais se variou a razão molar do ácido maleico, sendo estas iguais a 1:0,2; 1:0,5 1:1 e 1:2.

A **Figura 2** mostra os espectros de FTIR do alginato puro e dos produtos obtidos em reações com r.m. A/a igual a 1:1, 1:2, 1:0,5 e 1:0,2. Não se observou variação perceptível das bandas de absorção dos grupamentos ésteres nos espectros dos produtos obtidos na esterificação do alginato com a variação das razões molares do ácido maleico. Porém, verificou-se a diminuição da banda de absorção dos grupamentos hidroxilas em 3422 cm^{-1} devido a reação destes com ácido maleico, e o aparecimento da banda de absorção relativa aos grupamentos carbonilas de éster de alginato em 1729 cm^{-1} [10].

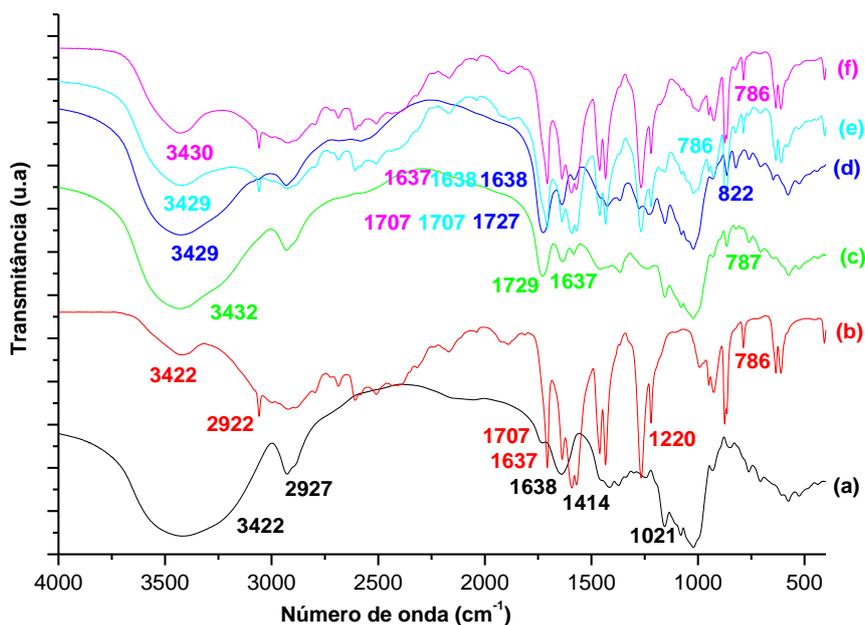


Figura 2. Espectros de FTIR do alginato de sódio (a), ácido maleico (b) e produtos da reação de esterificação com r.m A/a iguais a 1:0,2 (c), 1:0,5 (d), 1:1 (e) e 1:2 (f).

O espectro do ácido maleico (b) tem as bandas de absorção características do estiramento C-H olefínico na região de 1637 cm^{-1} e 786 cm^{-1} e a banda de absorção da carbonila na região de 1707 cm^{-1} . A presença destas bandas presentes nos espectros dos alginatos esterificados (c), (d), (e) e (f) confirmam a esterificação do alginato com o ácido maleico.

O alginato de sódio (a) apresenta banda intensa de absorção dos grupos hidroxilas na região de 3422 cm^{-1} , também mostrou bandas de absorção na região de 2927, 1638, 1414 e 1021 cm^{-1} , indicando respectivamente a vibração do estiramento alifático da ligação C-H, COO^- assimétrico, COO^- simétrico e C-O, o que são características destes polissacarídeos. Com a esterificação a banda de absorção dos grupos hidroxilas tende a reduzir em intensidade devido a

diminuição da concentração de pontes de hidrogênio entre os grupos hidroxilas do polissacarídeo, devido a conversão destes em grupo éster, conforme já observado por Kapusniak e Siemon [11].

O grau de substituição (GS) e percentual de substituição (%GS) das hidroxilas na formação do éster de alginato determinado por titulação potenciométrica em função da r.m. alginato/ácido maleico pode ser observado na **Tabela 1**.

Pelo GS verifica-se que a reação com r.m. 1:1 e 1:2 de alginato/ácido maleico favoreceu um maior grau de substituição das hidroxilas, sendo igual a 2 hidroxilas por unidade de glicose. Tal resultado está consistente com os obtidos pelo método de síntese do sulfato de alginato de sódio no qual foi utilizada a mesma proporção molar dos reagentes, o que tem influência significativa no grau de substituição (GS) [12]. O alto grau de substituição (GS) pode ser devido ao método aqui utilizado baseado no uso de radiação micro-ondas o que favoreceu a reação de substituição, dispensando o uso de iniciadores de reação mostrado ser necessária para obtenção de resultados similares [12].

Tabela 1 Grau de Substituição (GS) e percentual de substituição (%GS) das hidroxilas do alginato em função da r.m. A/a

Quantidade de ácido maleico (mol)	% GS	Grau de Substituição (GS)
0,2	85	1,7
0,5	77	1,6
1,0	100	2,0
2,0	100	2,0

Os resultados obtidos quanto ao GS do alginato foram muito satisfatórios, comparados com os encontrados por Fan e Colab. [12], sendo o alto grau de substituição do alginato obtido neste trabalho atribuído ao tipo de reação ativada por micro-ondas (método de síntese iniciado por microondas, onde somente radiação de microondas é utilizado para formar os sítios de radicais livres) a qual exerce alto poder energizante.

Conclusão

Neste trabalho foi possível se preparar um precursor polimérico a partir de alginato de sódio adequando-se metodologias já descritas na literatura sobre o uso da técnica de micro-ondas.

A técnica de micro-ondas empregada para a esterificação do alginato mostrou ser altamente eficiente através do método de síntese iniciada por microondas.

A melhor razão molar alginato/ácido para substituição das hidroxilas do alginato pelo ácido maleico foi de 1:1 e 1:2 sendo a r.m. de 1:2 o maior grau de substituição (GS) possível de ser obtido, ou seja, a esterificação de duas hidroxilas por unidade repetitiva de glicose.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq e a CAPES pelo apoio financeiro ao projeto.

Referências

1. N. Isiklan; G. Ercan; F. Kursun; M. Inal. Carbohydrate Polymers, 2011, 84, 933-943.
2. C. H. G. Cruz; U. Foggetti; A. N. Silva. Química Nova, 31, 1800-1806.
3. J. S. Yang; Y. J. Xie; W. He. Carbohydrate Polymers, 2011, 84, 33-39.
4. S. Pal; G. Sen; R. P. Singh. Journal of Applied Polymer Science, 2010, 115, 63-71.
5. S. Pal; S. Ghosh, S; U. Jha. Bioresource Technology, 2011, 102, 2137-2139.
6. S. Pal; D. Mal; R. P. Sinhg. Physicochem. Eng. Aspects, 2006, 289, 193-199.
7. G. Sen; G. U. Rani; S. Mishra. Carbohydrate Polymers, 2012, 87, 2255-2262.
8. O. B. Wurzburg. Academic Press, 1964, 4, 286-288.
9. V. Singh; A. Tiwari; D. N. Tripathi, T. Malviya. Tetrahedron Lett, 2003, 44, 7295-7297.
10. N. Isiklan; F. Kursun; M. Inal. Carbohydrate Polymers, 2010, 79, 665-672.
11. J. Kapusniak; P. Siemion. Journal of Food Engineering, 2007, 78, 323-332.
12. L. Fan; L. Jiang; Y. Xu; Y. Zhou; Y. Shen; W. Xie; Z. Long; J. Zhou. Carbohydrate Polymers, 2011, 83, 1797-1803.