

## OTIMIZAÇÃO DAS REAÇÕES DE COMPLEXAÇÃO DE ÍONS METÁLICOS COM AMILOPECTINA MODIFICADA

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

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

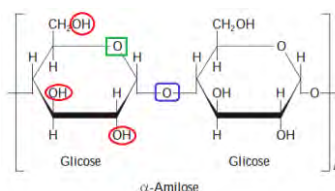
**Resumo** – Neste trabalho descreve-se o preparo de complexos metálicos numa solução de amilopectina em 90% DMSO e H<sub>2</sub>O (v/v) e sua otimização. Para a otimização das reações de complexação foram avaliados três fatores: temperatura, tempo e concentração de metal, estudados em dois níveis, sendo assim foi realizado um planejamento fatorial 2<sup>3</sup>, acrescidos de 3 pontos centrais, além de análises físico-químicas para confirmação dos complexos formados. Através deste planejamento buscou-se obter a melhor condição para as reações de complexação com a amilopectina. Os resultados obtidos mostraram a melhor condição para o rendimento máximo na complexação e que o rendimento das reações difere dependendo do metal e contra-íons envolvidos.

**Palavras-chave:** complexação da amilopectina, planejamento fatorial, otimização.

### Introdução

O amido é constituído de amilose e amilopectina, que representam cerca de 98 - 99% da massa total do biopolímero, sendo ambos polissacarídeos formados de unidades  $\alpha$ -D-glicose. A amilose consiste de cadeias lineares em que as unidades  $\alpha$ -D-glicose são conectadas por ligações glicosídicas  $\alpha$  (1 $\rightarrow$ 4), possuindo massa molecular de aproximadamente  $1 \times 10^5 - 1 \times 10^6$  g.mol<sup>-1</sup>. A amilopectina é uma macromolécula que possui estrutura ramificada com massa molecular aproximadamente 100 vezes maior que a amilose em que as unidades  $\alpha$ -D-glicose são conectadas por ligações glicosídicas  $\alpha$  (1 $\rightarrow$ 4) e  $\alpha$  (1 $\rightarrow$ 6) [1-4].

A presença de dois importantes grupos funcionais em sua estrutura: o grupo -OH, que é suscetível a reações de substituição, e a ligação glicosídica C-O-C (suscetível à quebra de cadeia), são potenciais ligantes (*O-ligante*) para vários íons metálicos, favorecendo a complexação. Isto é possível, pois cada uma de suas unidades monoméricas possuem cinco potenciais sítios de coordenação (Fig. 1). Estes sítios consistem em três grupos hidroxila, um átomo de oxigênio do anel na forma piranosídica e o oxigênio da ligação glicosídica, respectivamente [5-8].



**Figura 1** - Sítios potenciais de coordenação do amido: grupos hidroxila (○), átomo de oxigênio (□) e átomo de oxigênio da ligação glicosídica (□).

Dentre as inúmeras aplicações para o amido e seus constituintes destaca-se o crescimento na demanda e produção de fluidos ou removedores de cosméticos. Entre os benefícios que a nanotecnologia pode trazer aos cosméticos, destacam-se a melhor penetração de ingredientes na pele e nos cabelos, a estabilização de substâncias, a melhoria da eficácia e do sensorial dos produtos e a possibilidade de liberação controlada dos ativos. Contudo, um dos desafios a serem superados refere-se à baixa estabilidade de sistemas nanoestruturados nas bases cosméticas comerciais, levando à agregação ou perda de propriedades [9-11].

Por esta razão este trabalho é dedicado a preparação de uma solução de amilopectina em DMSO (promotor químico de absorção) [12,13] e H<sub>2</sub>O. A mesma foi purificada e tratada com ultrassom para a miniaturização, para uma melhor complexação. Através da modificação física realizada na amilopectina foi realizado a otimização das reações de complexação através de planejamento fatorial para confirmação dos complexos formados.

### Parte Experimental

#### Material

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 dinâmico (DLS), no laboratório de Instrumentação e Dinâmica Molecular. Os reagentes de grau analítico  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Cr}_3(\text{CH}_3\text{COO})_7(\text{OH})_2$ ,  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{PbCl}_2$  e dimetilsulfóxido (DMSO) além de reagentes complexométricos (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  $\text{H}_2\text{O}$  (v/v), homogeneizados por agitação mecânica, a uma temperatura de 30°C, durante 65 horas. A amilopectina teve sua massa molecular miniaturizada no tempo de 1 min de intensidade, na amplitude de 100%, ( $M_w$   $1,23 \times 10^5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ), através da técnica de ultrassom, para facilitar a solubilização e os mecanismos de complexação. 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 [14]; ii) diálise [15]; iii) centrifugação; iv) liofilização [16] e v) lavagens e secagem.

#### Otimização das reações de complexação

A otimização das reações de complexação foi realizada através de planejamento fatorial. Para  $k$  fatores, ou seja,  $k$  variáveis controladas pelo analista, um planejamento completo de dois níveis exige a realização de  $2^k$  ensaios diferentes [17]. Para as reações de complexação, foram avaliados três fatores: temperatura, tempo e concentração de metal, estudados em dois níveis, sendo assim foi realizado um planejamento fatorial  $2^3$ , acrescidos de 3 pontos centrais (Tabela 1). A variável concentração utilizada no planejamento fatorial foi previamente testada nos estudos de complexação. Todos os experimentos foram realizados em triplicata, e a resposta foi avaliada através do percentual de complexação e quantificada através da titulometria por EDTA. Os dados obtidos do planejamento fatorial foram tratados por planilhas eletrônicas publicadas pelo Laboratório de Quimiometria Teórica e Aplicada do Instituto de Química da Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP) [18]. Nesse tratamento de dados, os efeitos das variáveis temperatura, tempo e concentração foram avaliados de forma univariada e multivariada, o que corresponde a interações de até 3ª ordem (efeitos das 3 variáveis ao mesmo tempo). Para as posteriores análises de caracterização, foram utilizadas apenas as condições otimizadas definidas pelo tratamento dos dados do planejamento experimental.

Tabela 1 - Planejamento fatorial completo  $2^3$  com ponto central

Experimento	temperatura (°C)	tempo (h)	massa (g)
1	25,0	3	0,0050
2	40,0	3	0,0050
3	25,0	5	0,0050
4	40,0	5	0,0050
5	25,0	3	0,0100
6	40,0	3	0,0100
7	25,0	5	0,0100
8	40,0	5	0,0100
9	32,5	4	0,0075
10	32,5	4	0,0075
11	32,5	4	0,0075

#### Preparação da solução de amilopectina tratada

A solução tratada de amilopectina após a purificação (15 mL -  $4,0 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ ) foi submetida ao ultrassom utilizando um Digital Sonifier model 250 e 450 da Branson Ultrasonic Corporation. A irradiação aplicada foi no intervalo de tempo de 1 minuto de amplitudes 100%.

## Resultados e Discussão

Através do planejamento fatorial obtiveram-se os seguintes resultados para os 12 sais complexados com a amilopectina. Observando os resultados das complexações (Tabela 2), é visível que o experimento 7 atende a condição de otimização desejada em todos os casos. De acordo com a Tabela 1, o experimento 7 foi realizado à 25 °C (temperatura ambiente), por 5 horas e com 0,01 g de sal.

Tabela 2 - Resultados das complexações (%) dos 12 sais com a amilopectina

Experimento	$\text{PbCl}_2$	$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	$\text{FeCl}_3$	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$	$\text{CuCl}_2$
1	$3,53 \pm 1,14$	$5,52 \pm 1,74$	$16,59 \pm 0,51$	$25,86 \pm 1,32$	$18,42 \pm 1,58$	$7,53 \pm 0,56$
2	$2,04 \pm 1,31$	$6,62 \pm 1,95$	$12,62 \pm 1,02$	$18,86 \pm 2,75$	$12,61 \pm 1,58$	$11,73 \pm 1,40$
3	$4,64 \pm 0,26$	$10,82 \pm 0,62$	$11,54 \pm 1,35$	$35,01 \pm 2,02$	$38,79 \pm 0,79$	$10,27 \pm 1,12$
4	$4,27 \pm 0,69$	$12,59 \pm 1,43$	$19,48 \pm 0,88$	$31,25 \pm 2,02$	$10,02 \pm 1,99$	$9,35 \pm 0,86$

5	12,04 ± 0,35	7,11 ± 0,56	9,81 ± 1,11	27,47 ± 1,32	24,86 ± 1,39	7,34 ± 0,82
6	10,76 ± 1,62	9,43 ± 0,87	13,53 ± 1,59	16,70 ± 1,01	26,44 ± 0,77	11,08 ± 0,32
7	<b>20,41 ± 2,33</b>	<b>15,47 ± 0,54</b>	<b>28,10 ± 0,92</b>	<b>38,52 ± 1,66</b>	<b>40,07 ± 0,46</b>	<b>16,13 ± 0,70</b>
8	6,26 ± 0,56	9,32 ± 0,31	13,51 ± 0,67	15,08 ± 1,66	8,95 ± 0,61	10,84 ± 0,26
9	6,23 ± 0,60	10,42 ± 1,08	15,17 ± 0,59	14,72 ± 1,34	11,51 ± 1,40	9,06 ± 0,37
10	7,25 ± 1,35	6,05 ± 0,36	15,66 ± 0,34	15,08 ± 0,88	14,03 ± 1,40	7,23 ± 1,09
11	6,74 ± 0,51	8,23 ± 2,18	15,41 ± 0,25	14,90 ± 0,18	12,77 ± 1,26	8,14 ± 0,92
<b>Experimento</b>	<b>Cu(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>Cr<sub>3</sub>(CH<sub>3</sub>COO)<sub>7</sub>(OH)<sub>2</sub></b>	<b>Cr(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub></b>	<b>NiCl<sub>2</sub></b>	<b>Ni(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub></b>	<b>CoCl<sub>2</sub></b>	
1	14,13 ± 0,99	23,42 ± 2,18	29,60 ± 2,26	19,67 ± 1,18	22,91 ± 2,15	11,11 ± 1,19
2	10,13 ± 0,75	27,78 ± 0,19	15,73 ± 1,99	13,01 ± 0,45	17,60 ± 1,24	6,35 ± 1,19
3	14,13 ± 0,99	29,85 ± 0,34	46,93 ± 1,51	30,15 ± 2,73	21,58 ± 1,69	17,46 ± 1,19
4	12,27 ± 0,99	24,49 ± 0,72	20,00 ± 1,73	19,04 ± 1,34	11,95 ± 0,81	11,75 ± 0,45
5	9,09 ± 0,86	45,51 ± 0,19	35,33 ± 4,06	20,21 ± 0,22	20,72 ± 0,81	9,70 ± 0,98
6	6,61 ± 0,19	47,78 ± 0,33	46,67 ± 0,50	15,09 ± 0,39	12,96 ± 1,43	16,15 ± 0,45
7	<b>17,00 ± 0,18</b>	<b>55,41 ± 0,66</b>	<b>54,00 ± 3,11</b>	<b>32,17 ± 0,63</b>	<b>31,11 ± 0,84</b>	<b>21,64 ± 0,23</b>
8	9,22 ± 0,50	48,72 ± 0,19	22,53 ± 3,17	10,60 ± 1,75	14,08 ± 0,85	14,34 ± 0,23
9	8,53 ± 0,44	35,56 ± 0,46	45,51 ± 2,19	15,02 ± 1,08	17,93 ± 1,09	13,75 ± 0,30
10	12,27 ± 0,44	35,83 ± 0,34	43,56 ± 1,40	12,69 ± 0,52	19,70 ± 5,14	15,23 ± 0,52
11	10,40 ± 1,87	35,69 ± 0,13	44,53 ± 0,97	13,85 ± 1,17	18,81 ± 0,89	14,49 ± 0,74

Os efeitos das variáveis podem ser discutidos através da Tabela 3, que mostra o efeito das variáveis no percentual de complexação de cada sal com a amilopectina.

**Tabela 3** - Efeitos das variáveis no percentual de complexação de cada sal

	PbCl <sub>2</sub>	Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	FeCl <sub>3</sub>	Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	CoCl <sub>2</sub>
<b>efeitos das complexações</b>	7,65	9,23	15,58	23,04	19,86	9,88
1	-4,32	-0,24	-1,72	-11,24	-16,03	0,43
2	1,80	4,88	5,02	7,74	3,87	2,23
3	8,75	1,44	1,18	-3,30	5,12	1,63
12	-2,94	-1,95	-1,60	-2,36	-13,91	-3,54
13	-3,39	-1,67	-3,71	-5,86	1,26	-1,21
23	0,13	-0,75	4,11	-3,03	-5,01	2,05
123	-3,50	-2,28	-7,55	-3,98	-2,43	-0,98
	Cu(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub>	Cr <sub>3</sub> (CH <sub>3</sub> COO) <sub>7</sub> (OH) <sub>2</sub>	Cr(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	NiCl <sub>2</sub>	Ni(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub>	CoCl <sub>2</sub>
<b>efeitos das complexações</b>	11,25	37,28	36,76	18,32	19,03	13,81
1	-4,03	-1,35	-15,23	-11,11	-9,93	-2,83
2	3,16	3,49	4,03	5,99	1,13	5,47
3	-2,18	22,97	11,57	-0,95	1,21	3,79
12	-0,79	-4,67	-13,97	-5,22	-3,40	-3,67
13	-1,10	-0,85	5,17	-2,23	-2,46	2,40
23	2,09	1,92	-6,77	-2,26	4,62	-0,40
123	-1,86	0,19	-7,44	-3,00	-1,24	-3,20

Os efeitos 1, 2 e 3 correspondem respectivamente às variáveis temperatura, tempo e concentração do sal avaliadas univariadamente. Os efeitos de interação entre variáveis são chamados de 12, 13, 23 e 123, e em todos os casos o percentual de variação explicada foi superior à 80 %.

As respostas dos efeitos foram dadas em percentual em relação à média das complexações de cada sal com a amilopectina. No geral, os efeitos 2, 3 e a interação 23 são os únicos significativos, ou seja, possuem valores positivos, representando um aumento no percentual de complexação. Esses efeitos positivos estão relacionados a fatores de equilíbrio (tempo – variável 2) e cinéticos (concentração – variável 3), pois sabe-se que em certas reações é necessário um tempo reacional maior para o alcance do equilíbrio, assim como quanto maior a concentração de reagentes maior o número de colisões entre as partículas.

Em todos os casos, quando a variável 1 está envolvida o efeito torna-se negativo, mostrando que a variável temperatura deve ser mantida ambiente, devido ao processo de gelatinização [19] da amilopectina. A uma temperatura igual ou superior a 40 °C, inicia-se o processo de gelatinização, compactando as cadeias poliméricas da amilopectina em solução, dificultando a reação de complexação. Conclui-se então que o experimento 7 mostra-se mais adequado para se obter rendimento máximo na complexação de todos os sais com o polímero, visto que as variáveis 2 e 3 estão no

nível maior e a variável 1 no nível menor. A partir dessa conclusão, todas as amostras utilizadas para as análises posteriores serão preparadas nas condições do experimento 7.

Também pode ser observado na Tabela 2 que o rendimento das reações difere radicalmente dependendo do metal envolvido. A interpretação dessas diferenças pode ser realizada com sucesso com base no princípio HSAB (*hard and soft acid and bases*) [20]. Sabe-se que o ânion (OH)<sup>-</sup> (base de Lewis) é uma espécie dura de Pearson, ou seja, possui pequeno raio atômico, alta carga efetiva nuclear e baixa polarizabilidade. Embora possam existir exceções, a regra geral dita que ácidos duros se ligam a bases duras. Dentre os metais escolhidos para o estudo de complexação, os cátions Cr<sup>3+</sup> e Fe<sup>3+</sup> (ácidos de Lewis) também são espécies duras de Pearson, justificando o rendimento reacional maior. O restante dos metais são ácidos de fronteira, ou seja, interagem com o ânion mais fracamente.

### Conclusão

Através do planejamento fatorial pode-se concluir que a melhor condição para a complexação se dá a temperatura de 25 °C, com agitação de 5 horas e 0,01g do sal metálico. Conclui-se também que rendimento das reações difere radicalmente dependendo do metal e contra-íons envolvidos, sendo os sais de cromo os melhores complexantes, observados neste estudo.

### Agradecimentos

Os autores agradecem a Capes/Bolsa REUNI, CNPQ e a FAPERGS pelo suporte financeiro.

### Referências

1. K. Alvani, X. Qi, R.F. Tester, *Starch-Starke* 2012, 64, 297.
2. R.F. Tester, J. Karkalas, X. Qi, *Journal of Cereal Science* 2004, 39, 151.
3. A. Buléon, P. Colonna, V. Planchot, S. Ball, *International Journal of Biological Macromolecules* 1998, 23, 85.
4. S. Perez, E. Bertoft, *Starch-Starke* 2010, 62, 389.
5. W. Ciesielski, P. Tomasik, *Journal of Inorganic Biochemistry* 2004, 98, 2039.
6. P.R. Correia, M.C. Nunes, M.L. Beirão-da-Costa, *Food Hydrocolloids* 2012, 27, 256.
7. P. Tomasik, C.H. Schilling, *Advances in Carbohydrate Chemistry and Biochemistry* 2004, 59, 175.
8. P. Tomasik, C.H. Schilling, *Advances in Carbohydrate Chemistry and Biochemistry* 1998, 53, 263.
9. D. Bais, A. Trevisan, R. Lapasin, P. Partal, C. Gallegos, *Journal of Colloid and Interface Science* 2005, 290, 546.
10. M.L. Bennett, R.L. Henderson Jr, *Current Problems in Dermatology* 2003, 15, 43.
11. E.D.I.G.I. Goddard, V. James, *principles of Polymer Science and Technology in Cosmetics and Personal Care*, Basel, New York, 1999.
12. M.I. Okeke, C.U. Iroegbu, E.N. Eze, A.S. Okoli, C.O. Esimone, *Journal of Ethnopharmacology* 2001, 78, 119.
13. R.M. Rabanal, A. Arias, B. Prado, M. Hernández-Pérez, C.C. Sánchez-Mateo, *Journal of Ethnopharmacology* 2002, 81, 287.
14. W.N. Haworth, S. Peat, P.E. Sagrott, *Nature* 1946, 157, 19.
15. J. Mendhan, *Análise Química Quantitativa*, LTC-Livros Técnicos e Científicos, Rio de Janeiro, 2002.
16. L.C.D. Viol, F.O. Silva, D.L. Ferreira, J.L.A. Alves, M.A. Schiavon *Química Nova* 2011, 34, 595.
17. B. Barros Neto, I.S. Scarminio, R.E. Bruns, *Como fazer experimentos: pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria*, Bookman, Porto Alegre, 2010.
18. R.F. Teófilo, M.M.C. Ferreira, *Química Nova* 2006, 29, 338.
19. H. Liu, F. Xie, L. Yu, L. Chen, L. Li, *Progress in Polymer Science* 2009, 34, 1348.
20. D.F. Shriver, *Inorganic chemistry*, University Press, Oxford, 1999.