



20T2060

Tecnologia de Biopolímeros

Profa. Talita M. Lacerda
talitalacerda@usp.br

Programação da disciplina

Data	Atividade	Data	Atividade
09/Setembro	Contextualização	28/Outubro	Açúcares e Furanos
16/Setembro	Polímeros: conceitos básicos	04/Novembro	Celulose
23/Setembro	Polímeros: conceitos básicos	11/Novembro	Amido
30/Setembro	Rotas não-fósseis para etileno, propileno, glicerol, etilenoglicol e ác. tereftálico	18/Novembro	Exopolissacarídeos
07/Outubro	Óleos vegetais	25/Novembro	Quitina e quitosana
14/Outubro	CASOS – Parte 1	02/Dezembro	Polihidroxialcanoatos
21/Outubro	Terpenos e terpenóides	09/Dezembro	CASOS – Parte 2

Quitina

organismos terrestres



organismos marinhos



microrganismos



- | Microorganisms |
|------------------------|
| Green algae |
| Yeast (β -type) |
| Fungi (cell walls) |
| Mycelia penicillium |
| Brown algae |
| Chytridiaceae |
| Ascomydes |
| Blastocladiaceae |
| Spores |

Quitina

1811: descoberta da quitina (cogumelos) – Henri Braconnot
primeiro polissacarídeo descrito na literatura

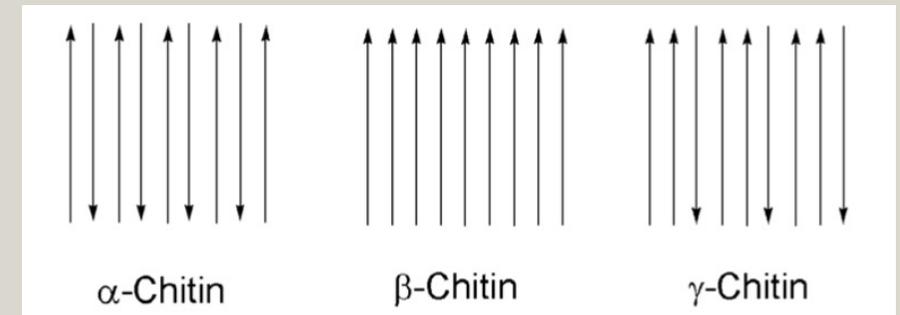
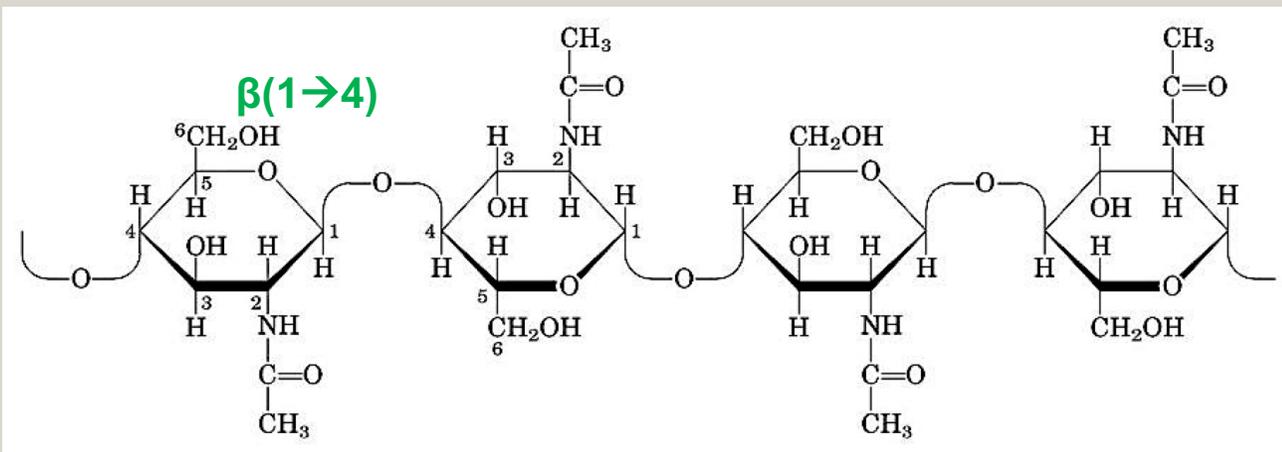
1823: mesmo material foi encontrado na cutícula de insetos

1859: modificação química da quitina → quitosana

1930-1940: 40 patentes depositadas relacionadas ao assunto

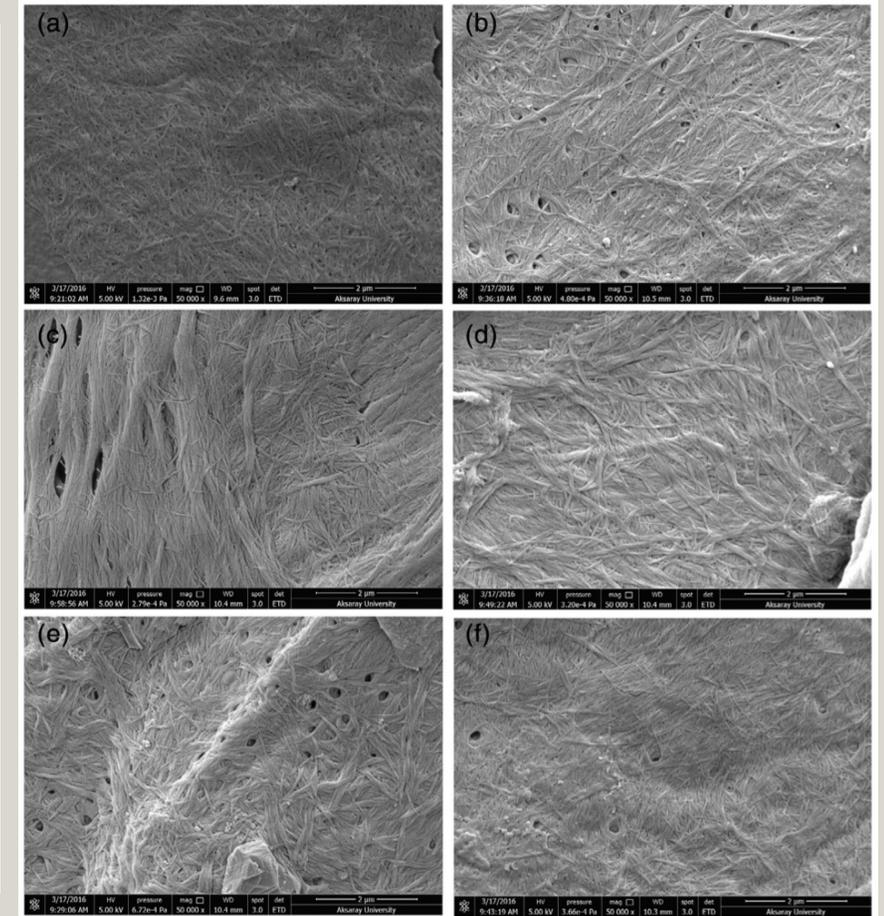
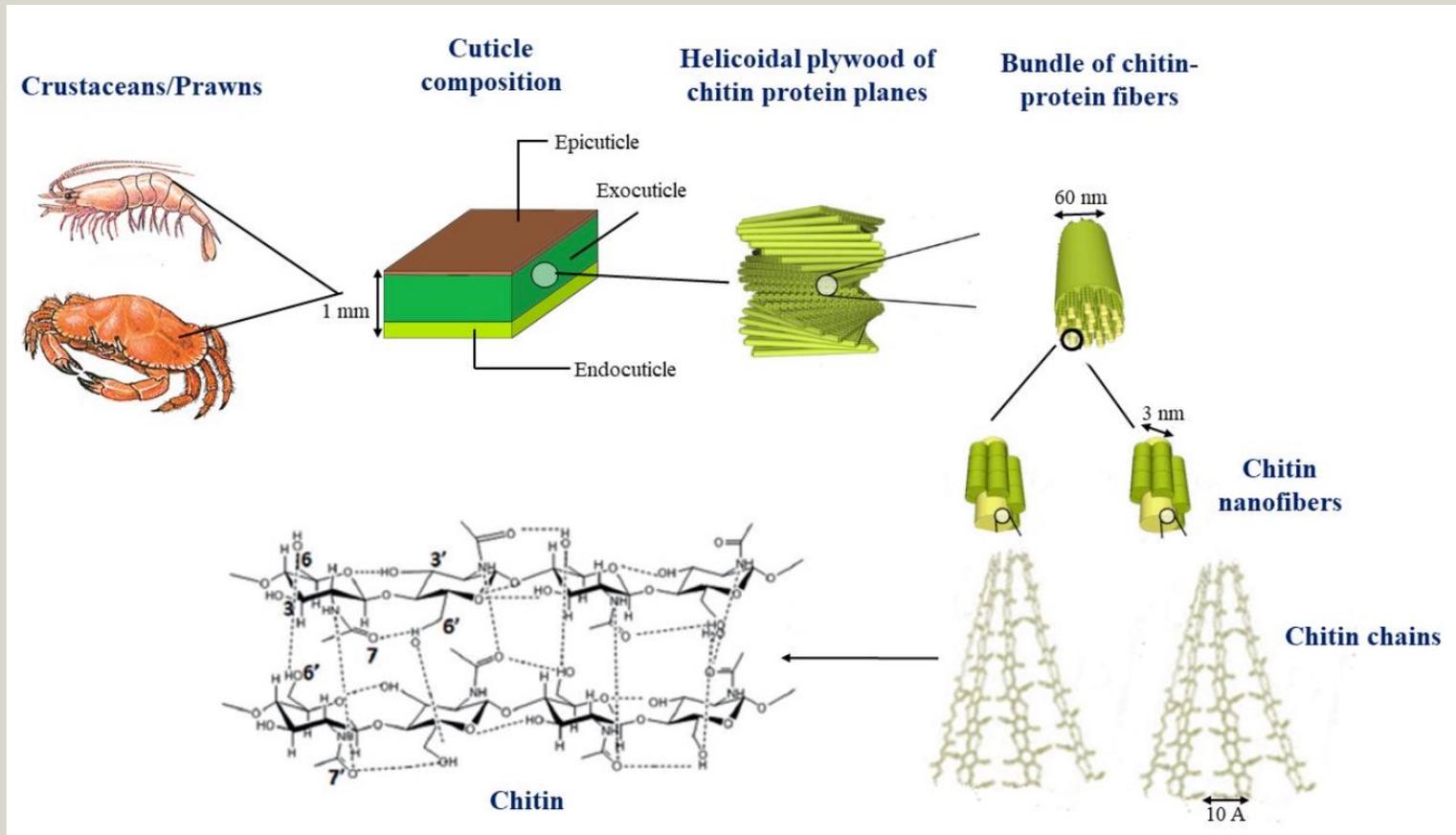


Henri Braconnot
★1780 - 1855+



N-acetilglucosamina (2-acetamido-2-desoxi-D-glicopiranoose)

Quitina



Fonte: Mol A. et al., Entomol. Res. 2018, 48, 480.

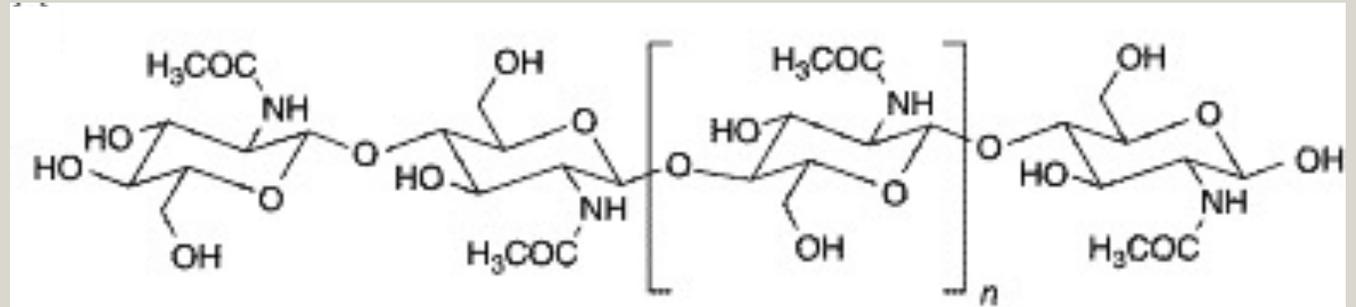
Quitina

- **Ligações de hidrogênio intra e intermoleculares**

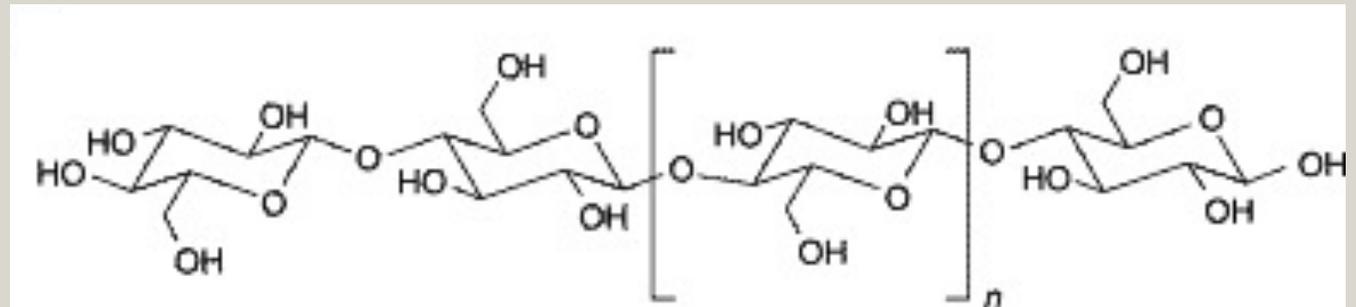
Íntima relação com as propriedades da quitina

Insolúvel na grande maioria dos solventes comuns

Potenciais aplicações e interesse tecnológico levaram anos



quitina



celulose

Quitina

- **Ligações de hidrogênio intra e intermoleculares**

Íntima relação com as propriedades da quitina

PROPRIEDADES TÉRMICAS

superiores ao início
da **decomposição**

PROPRIEDADES MECÂNICAS

variações em
função do
**processo de
extração**

SOLUBILIDADE

insolúvel em
água e em muitos
outros solventes
comuns

Isolamento da quitina

- Processo **químico** ou enzimático

Pré-tratamento

Remoção de materiais grosseiros

Desmineralização

HCl (2,5% - 7,0%)

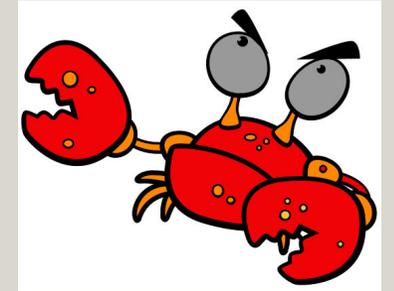
Desproteíntização

NaOH (~5,0%)

Despigmentação

NaClO (~0,5%)

Secagem



Isolamento da quitina

- **Processo químico ou *enzimático***

Proteases (p. ex. alcalase): potencial aplicação na obtenção de quitina usando resíduos de camarão

<https://www.youtube.com/watch?v=L7tqBfxHo68>



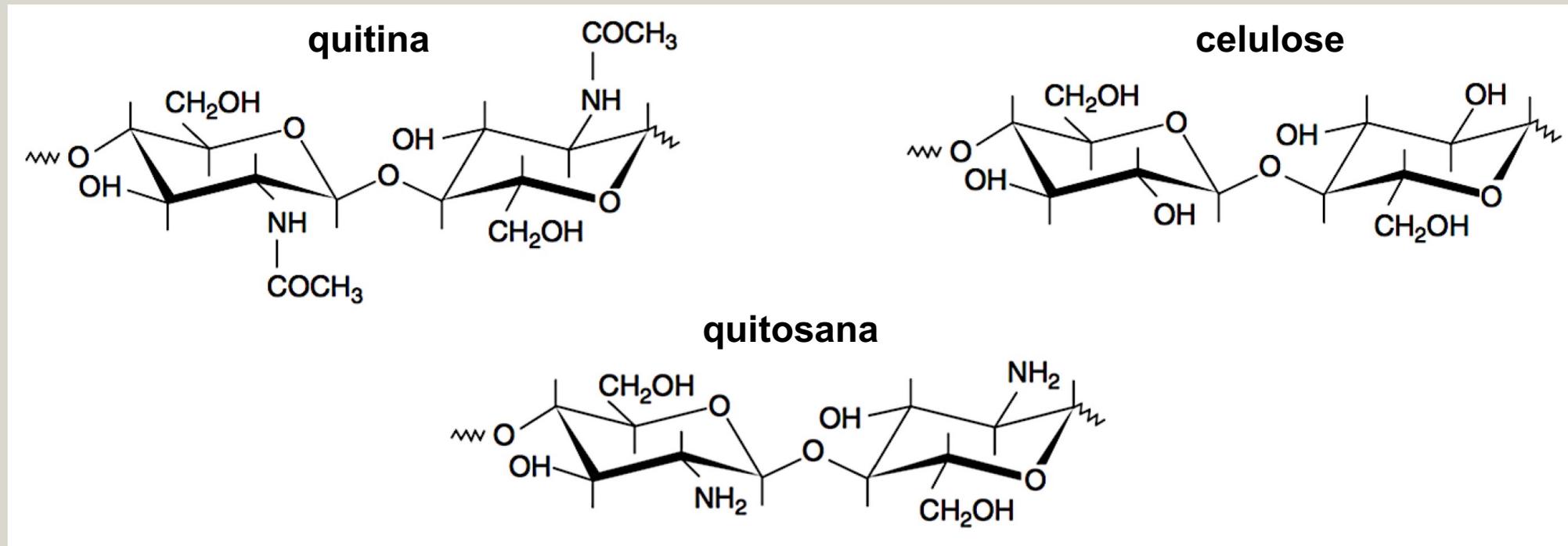
Protease extraída de vísceras de escorpião-peixe vermelho e de raia

*Protease utilizada com sucesso na etapa de **desproteíntização** para obter quitina a partir de resíduos de camarão*

Quitina

- **Principal interesse tecnológico**

Produção da quitosana

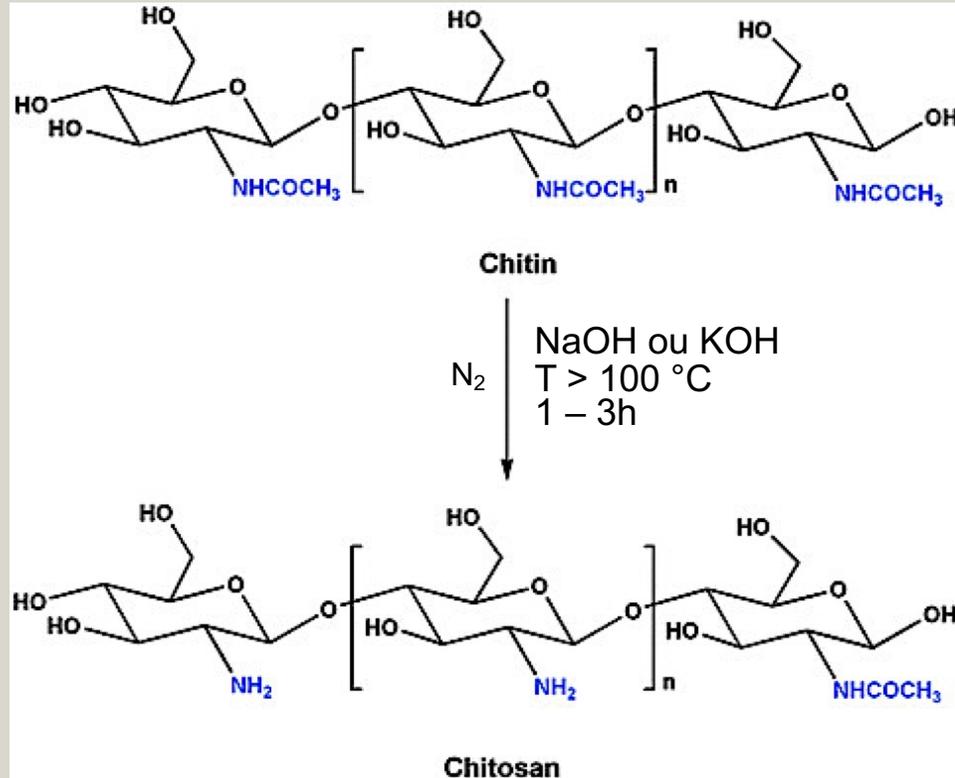


2-amino-2-desoxi-D-glicose e 2-acetamido-2-desoxi-D-glicose

Desacetilação da quitina: quitosana

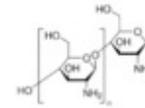
- **Hidrólise dos grupamentos acetamido**

Meio fortemente alcalino (NaOH ou KOH em altas



Chitosan

12 Resultado de Produtos | Critério da Combinação Nome de Produto, Descrição



Synonym: **Deacetylated chitin, Poly(D-glucosamine)**

CAS Number: **9012-76-4**

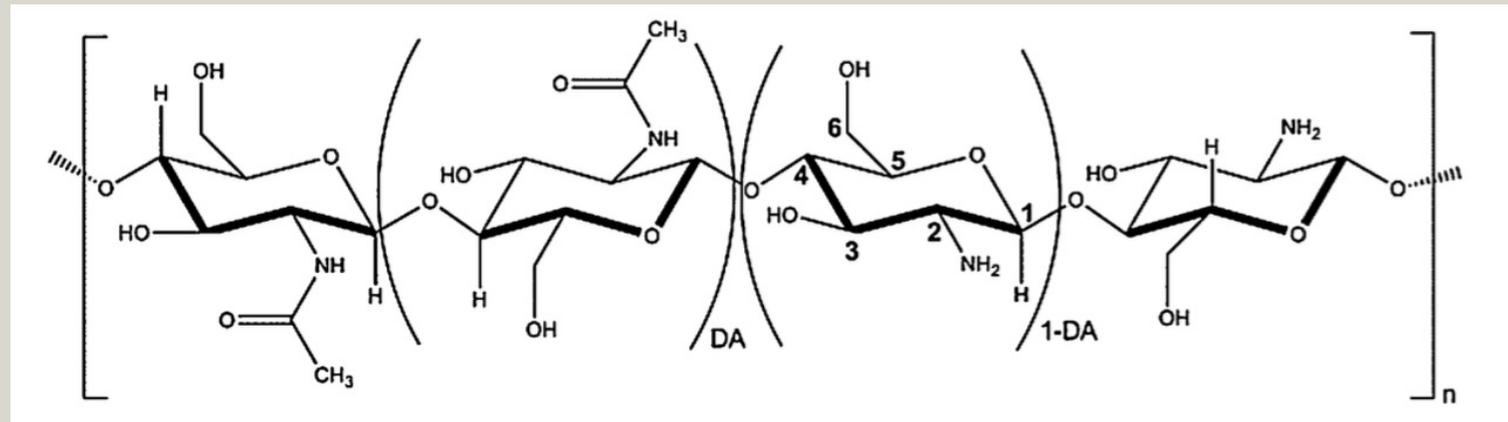
<input type="checkbox"/>	448869	low molecular weight
<input type="checkbox"/>	448877	medium molecular weight
<input type="checkbox"/>	419419	high molecular weight
<input type="checkbox"/>	C3646	from shrimp shells, ≥75% (deacetylated)
<input type="checkbox"/>	417963	from shrimp shells, practical grade
<input type="checkbox"/>	900345	high purity, non-animal derived, average M _w 5,000
<input type="checkbox"/>	900342	high purity, non-animal derived, average M _w 100 kDa
<input type="checkbox"/>	900344	high purity, non-animal derived, 99% degree of deacetylation, average M _w 100 kDa
<input type="checkbox"/>	900341	high purity, non-animal derived, average M _w 50 kDa
<input type="checkbox"/>	900343	high purity, non-animal derived, average M _w 180 kDa
<input type="checkbox"/>	44031	M _w 160 kDa
<input type="checkbox"/>	42716	M _w 327 kDa

Quitosana

- **Monômeros**

2-amino-2-desoxi-D-glicose e 2-acetamido-2-desoxi-D-glicose

Quitosana:
desacetilação
parcial da
quitina



Solúvel em soluções de
ácido diluído

**Principal característica que a
diferencia da quitina**

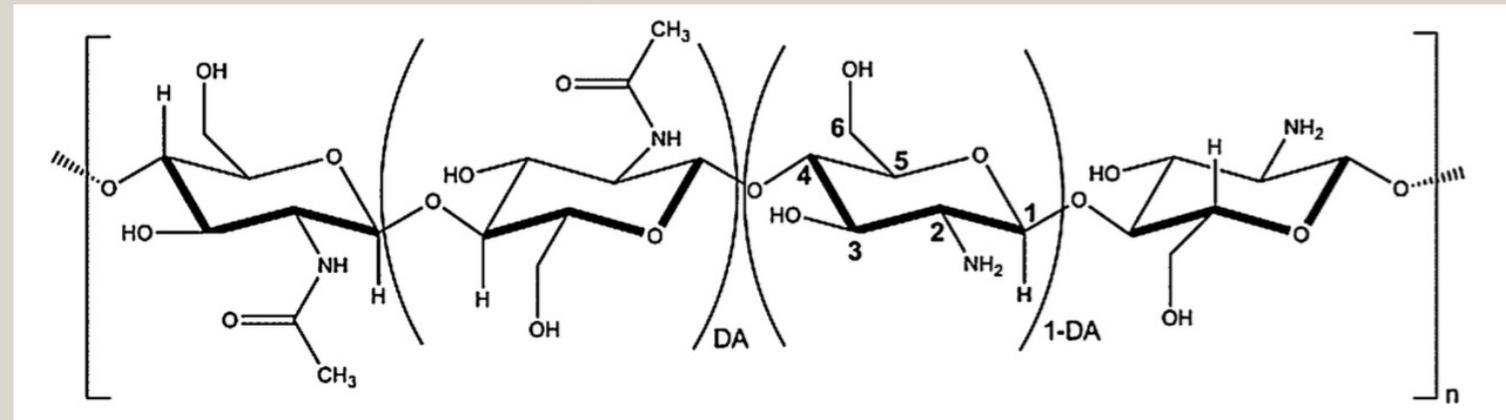
Quitosana

- **Monômeros**

2-amino-2-desoxi-D-glicose e 2-acetamido-2-desoxi-D-glicose

Em solução: **POLIELETRÓLITO**

Massa molecular média também é importante...



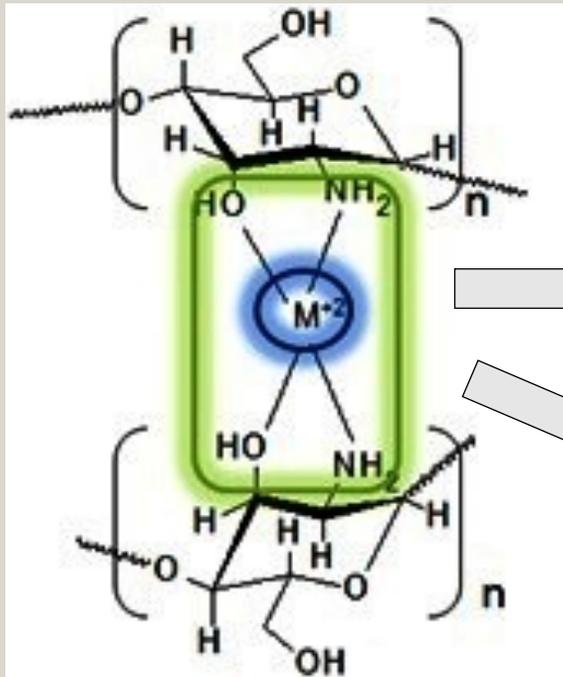
Atividade contra **bactérias, leveduras e fungos filamentosos**
(**grau de polimerização**/**grau de acetilação**)



Quitosana

- **Interações com íons metálicos**

Quitosana >>> quitina

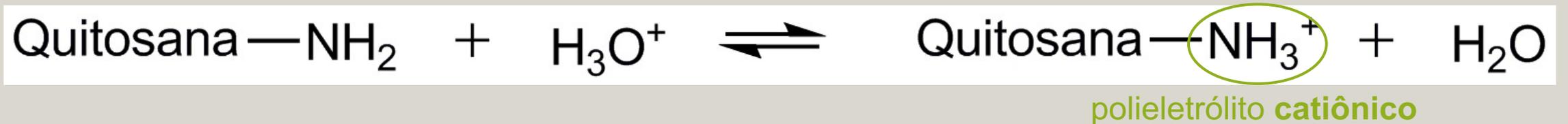


Group	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	
	1A	2A	3A	4A	5A	6A	7A	8A	9A	10A	11A	12A	3A	4A	5A	6A	7A	8A	
1	1 H Hydrogen 1.0078																	2 He Helium 4.0026	
2	3 Li Lithium 6.938	4 Be Beryllium 9.0122											5 B Boron 10.806	6 C Carbon 12.009	7 N Nitrogen 14.006	8 O Oxygen 15.999	9 F Fluorine 18.998	10 Ne Neon 20.180	
3	11 Na Sodium 22.990	12 Mg Magnesium 24.305											13 Al Aluminum 26.982	14 Si Silicon 28.084	15 P Phosphorus 30.974	16 S Sulfur 32.059	17 Cl Chlorine 35.446	18 Ar Argon 39.948	
4	19 K Potassium 39.098	20 Ca Calcium 40.078	21 Sc Scandium 44.956	22 Ti Titanium 47.867	23 V Vanadium 50.942	24 Cr Chromium 51.996	25 Mn Manganese 54.938	26 Fe Iron 55.845	27 Co Cobalt 58.933	28 Ni Nickel 58.693	29 Cu Copper 63.546	30 Zn Zinc 65.38	31 Ga Gallium 69.723	32 Ge Germanium 72.63	33 As Arsenic 74.922	34 Se Selenium 78.96	35 Br Bromine 79.904	36 Kr Krypton 83.798	
5	37 Rb Rubidium 85.468	38 Sr Strontium 87.62	39 Y Yttrium 88.906	40 Zr Zirconium 91.224	41 Nb Niobium 92.906	42 Mo Molybdenum 95.96	43 Tc Technetium 98.9062	44 Ru Ruthenium 101.07	45 Rh Rhodium 102.91	46 Pd Palladium 106.42	47 Ag Silver 107.87	48 Cd Cadmium 112.41	49 In Indium 114.82	50 Sn Tin 118.71	51 Sb Antimony 121.76	52 Te Tellurium 127.60	53 I Iodine 126.90	54 Xe Xenon 131.29	
6	55 Cs Cesium 132.91	56 Ba Barium 137.33		72 Hf Hafnium 178.49	73 Ta Tantalum 180.95	74 W Tungsten 183.84	75 Re Rhenium 186.21	76 Os Osmium 190.23	77 Ir Iridium 192.22	78 Pt Platinum 195.08	79 Au Gold 196.97	80 Hg Mercury 200.59	81 Tl Thallium 204.38	82 Pb Lead 207.2	83 Bi Bismuth 208.98	84 Po Polonium (209)	85 At Astatine (210)	86 Rn Radon (222)	
7	87 Fr Francium (223)	88 Ra Radium (226)		104 Rf Rutherfordium (261)	105 Db Dubnium (262)	106 Sg Seaborgium (266)	107 Bh Bohrium (264)	108 Hs Hassium (269)	109 Mt Meitnerium (268)	110 Ds Darmstadtium (268)	111 Rg Roentgenium (268)	112 Cn Copernicium (268)	113 Uut Ununtrium (268)	114 Fl Flerovium (268)	115 Uup Ununpentium (268)	116 Lv Livermorium (268)	117 Uus Ununseptium (268)	118 Uuo Ununoctium (268)	
				Lanthanides															
				57 La Lanthanum 138.91	58 Ce Cerium 140.12	59 Pr Praseodymium 140.91	60 Nd Neodymium 144.24	61 Pm Promethium (145)	62 Sm Samarium 150.36	63 Eu Europium 151.96	64 Gd Gadolinium 157.25	65 Tb Terbium 158.93	66 Dy Dysprosium 162.50	67 Ho Holmium 164.93	68 Er Erbium 167.26	69 Tm Thulium 168.93	70 Yb Ytterbium 173.04	71 Lu Lutetium 174.97	
				Actinides															
				89 Ac Actinium (227)	90 Th Thorium 232.04	91 Pa Protactinium 231.04	92 U Uranium 238.05	93 Np Neptunium (237)	94 Pu Plutonium (244)	95 Am Americium (243)	96 Cm Curium (247)	97 Bk Berkelium (247)	98 Cf Californium (251)	99 Es Einsteinium (252)	100 Fm Fermium (257)	101 Md Mendelevium (258)	102 No Nobelium (259)	103 Lr Lawrencium (262)	

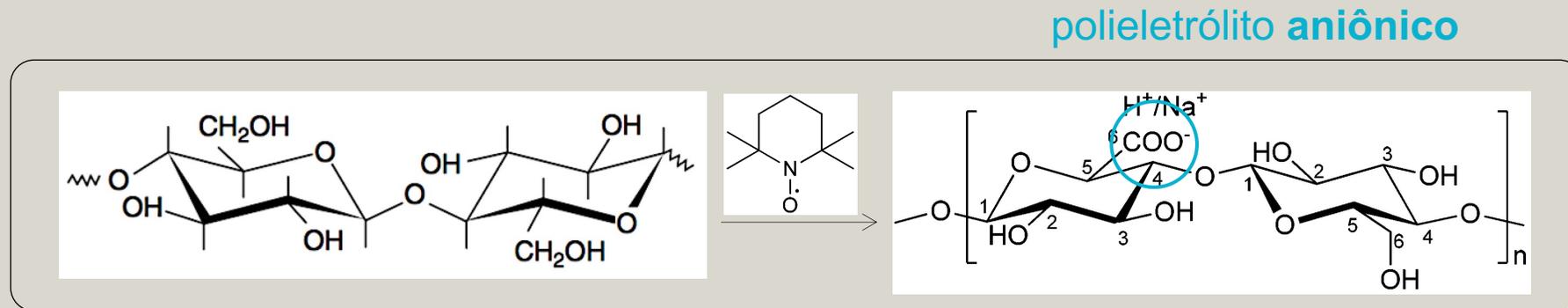
Quitosana

- **Biopolímero catiônico**

Reage com um polieletrólito aniônico: complexo polieletrólito



EXEMPLO. Celulose modificada com reagente TEMPO

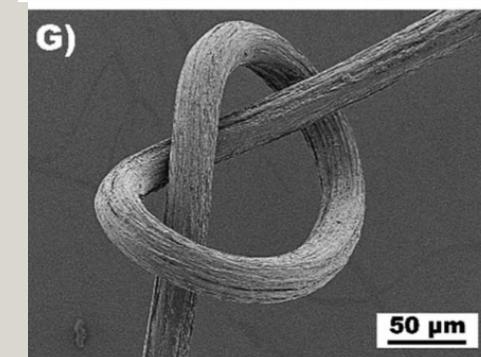
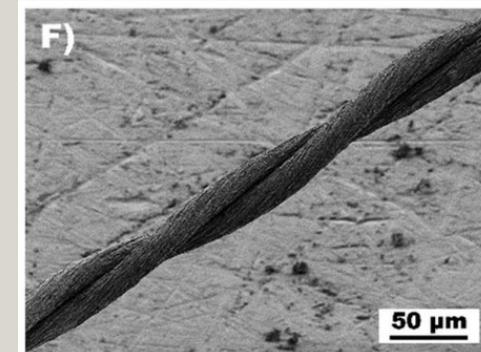
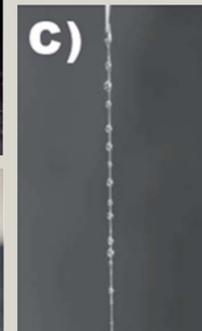
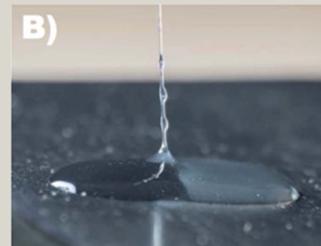
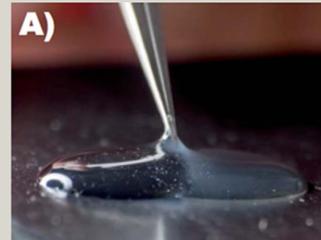
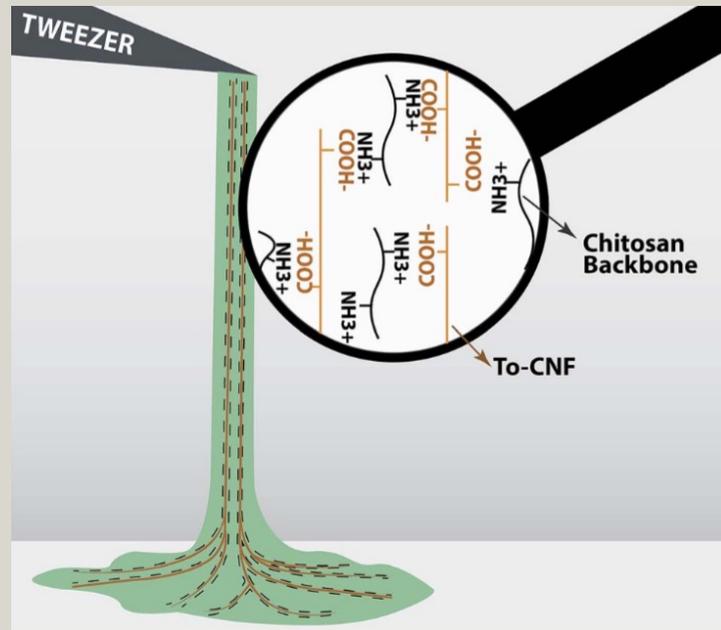


Fonte: R. Grande; E. Trovatti; A.J.F. Carvalho; A. Gandini. Journal of Materials Chemistry A 2017, 5, 13098.

Quitosana

- **Biopolímero catiônico**

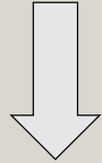
Reage com um polieletrólito aniônico: complexo polieletrólito



Derivados de quitosana

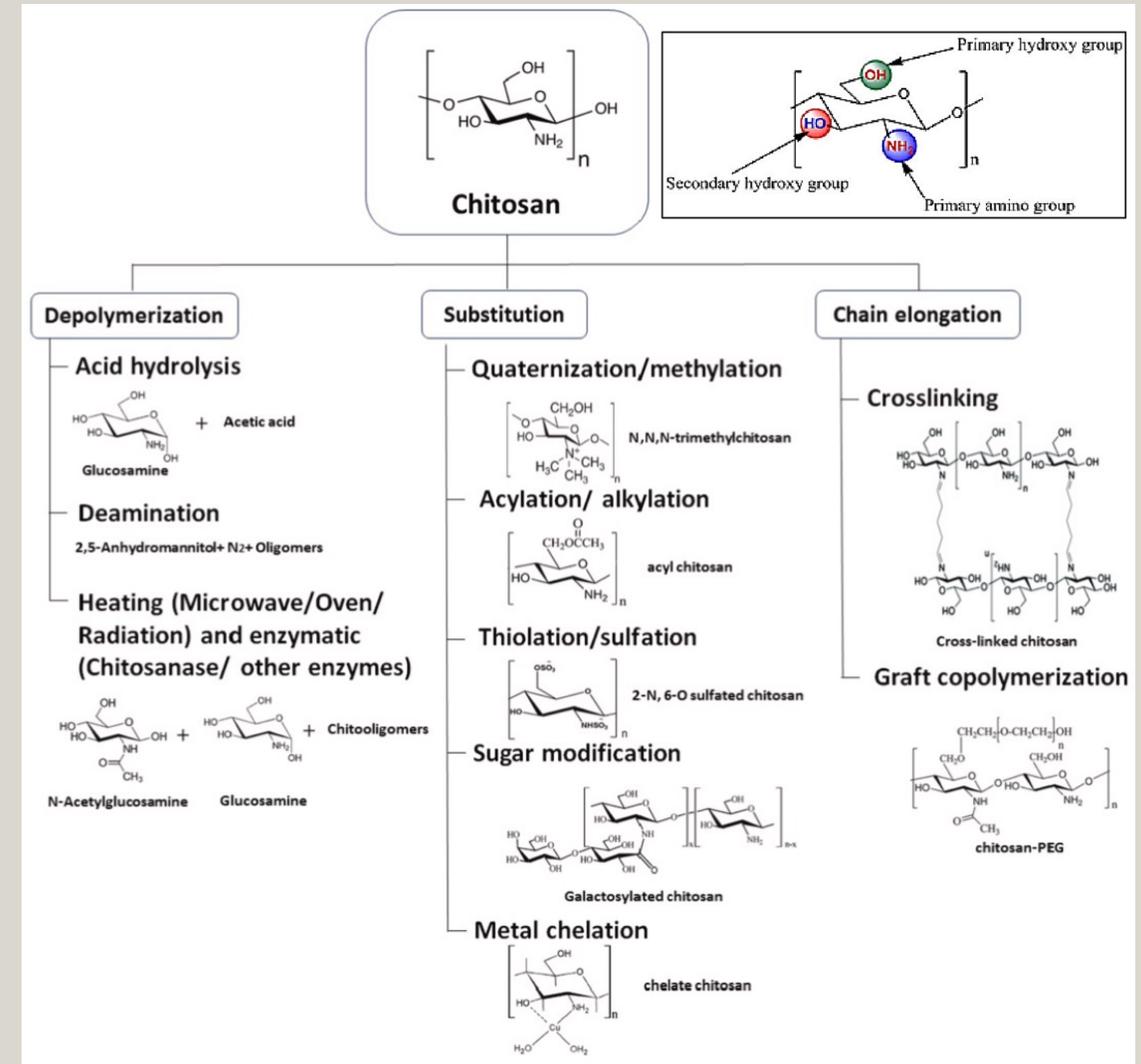
- **Derivatização**

Modificação química da quitina = quitosana
Modificação química da quitosana



Novas possibilidades de aplicação

Em geral:
PRODUTOS FARMACÊUTICOS E DISPOSITIVOS BIOMÉDICOS

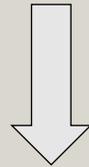


Derivados de quitosana

- **Derivatização**

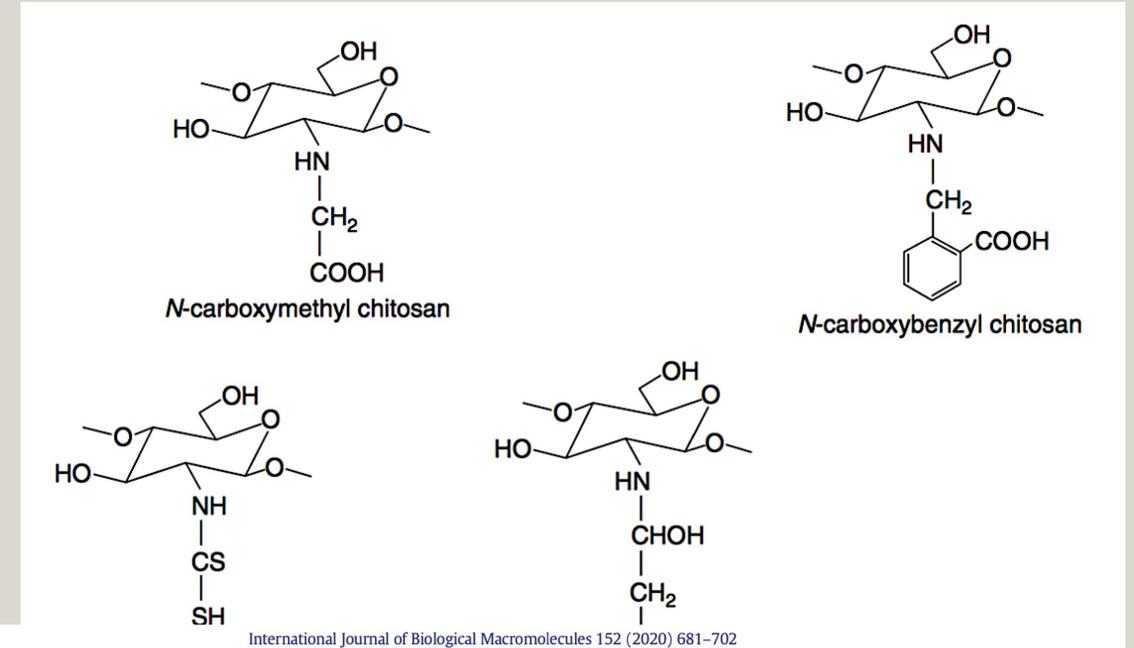
Modificação química da quitina = quitosana

Modificação química da quitosana



Novas
possibilidades de
aplicação

Em geral:
PRODUTOS
FARMACÊUTICOS E
DISPOSITIVOS
BIOMÉDICOS



Contents lists available at ScienceDirect

International Journal of Biological Macromolecules

journal homepage: <http://www.elsevier.com/locate/ijbiomac>



Review

Advancement on modification of chitosan biopolymer and its potential applications

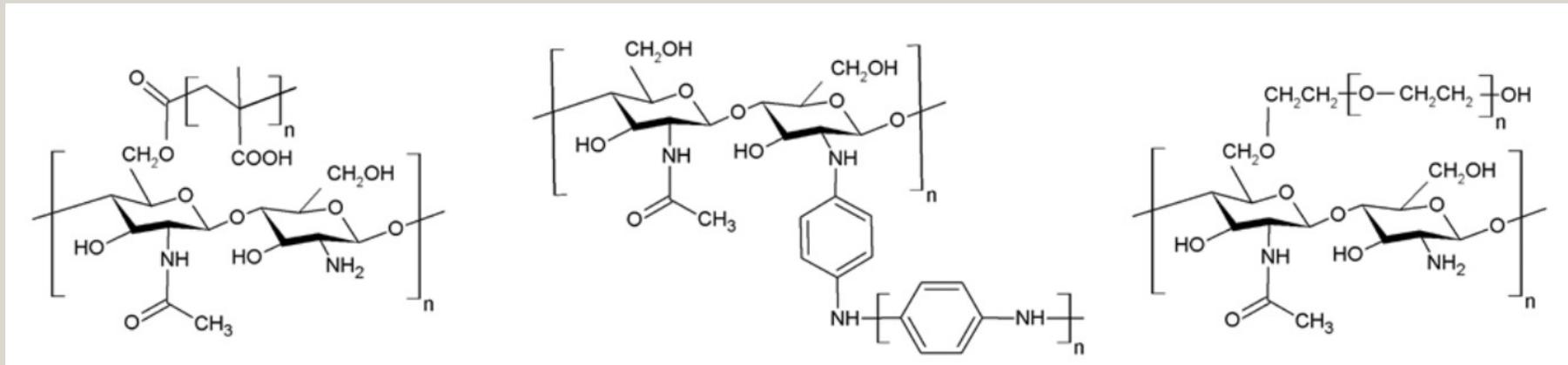
Nabel A. Negr^{a,b,*}, Hassan H.H. Hefni^a, Ali A.A. Abd-Elaal^a, Emad A. Badr^a, Maram T.H. Abou Kana^c



Derivados de quitosana

- **Derivatização**

Modificação química do grupamento amina



quitosana/PMMA

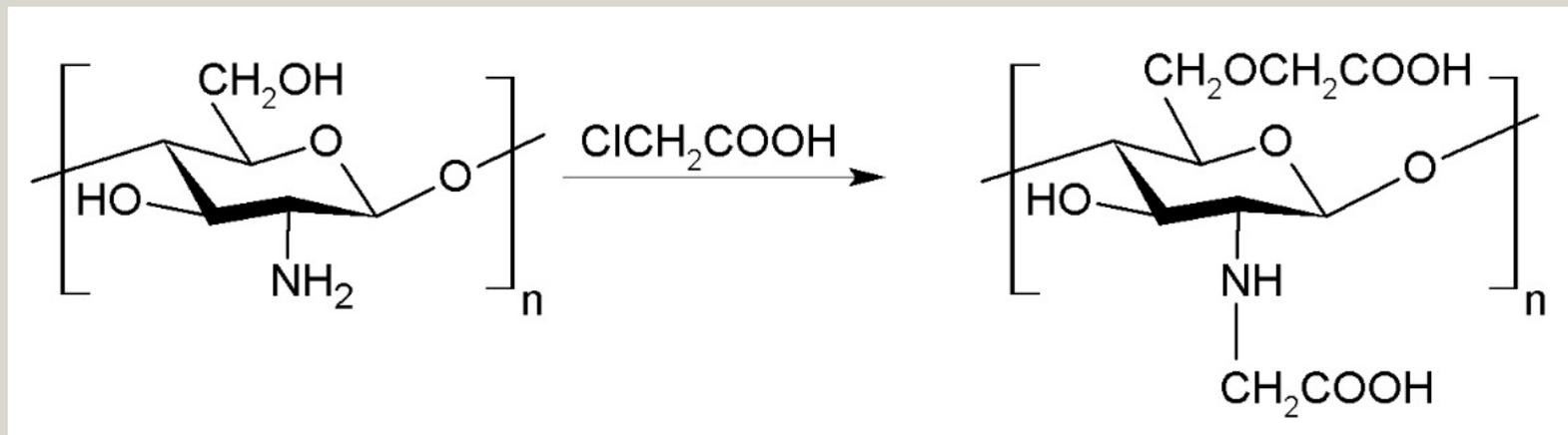
quitosana/PANI

quitosana/PEG

Derivados de quitosana

- **Derivatização**

Modificação química do grupamento amina



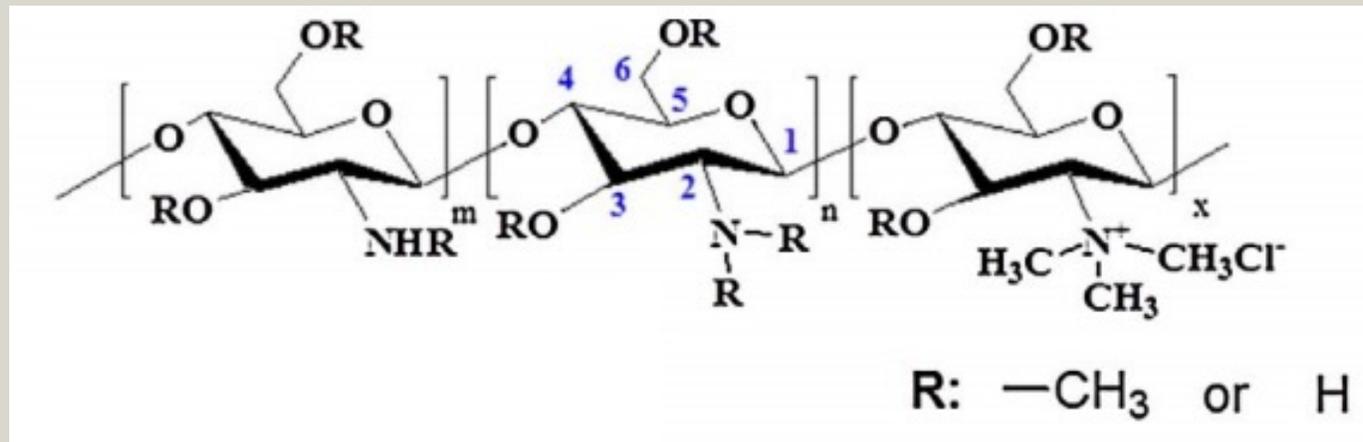
**O- e N-
carboximetilação**

polímero anfótero

Derivados de quitosana

- **Derivatização**

Modificação química do grupamento amina

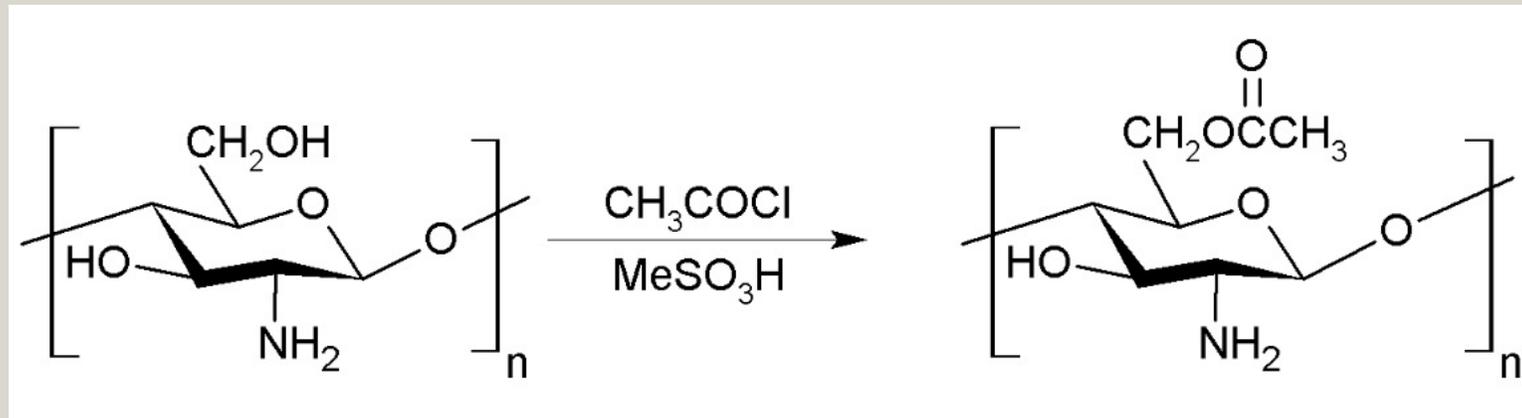


eterificação

Derivados de quitosana

- **Derivatização**

Modificação química do grupamento amina

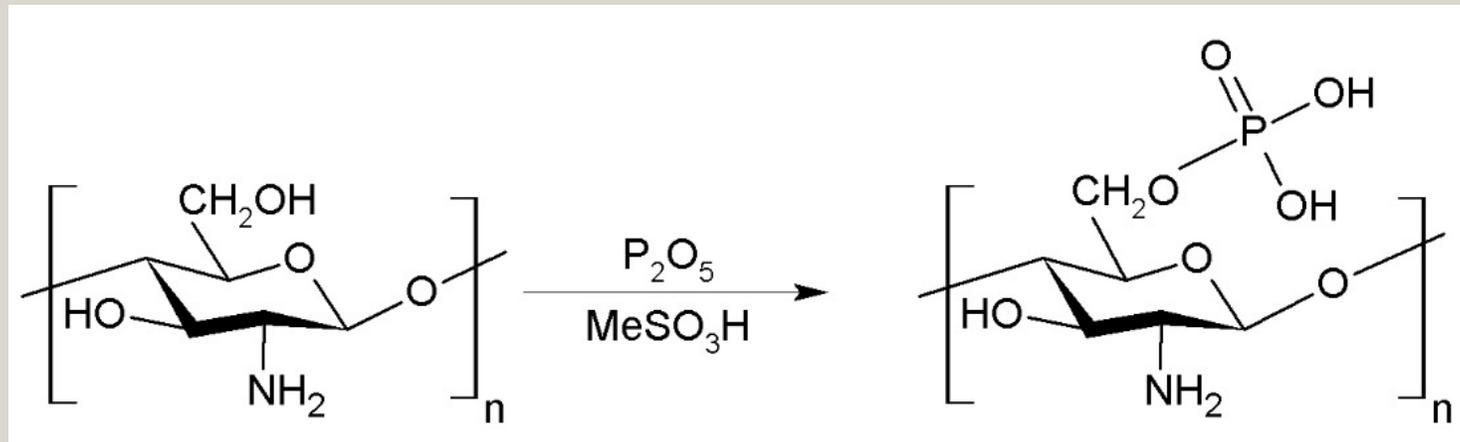


O- e N-esterificação

Derivados de quitosana

- **Derivatização**

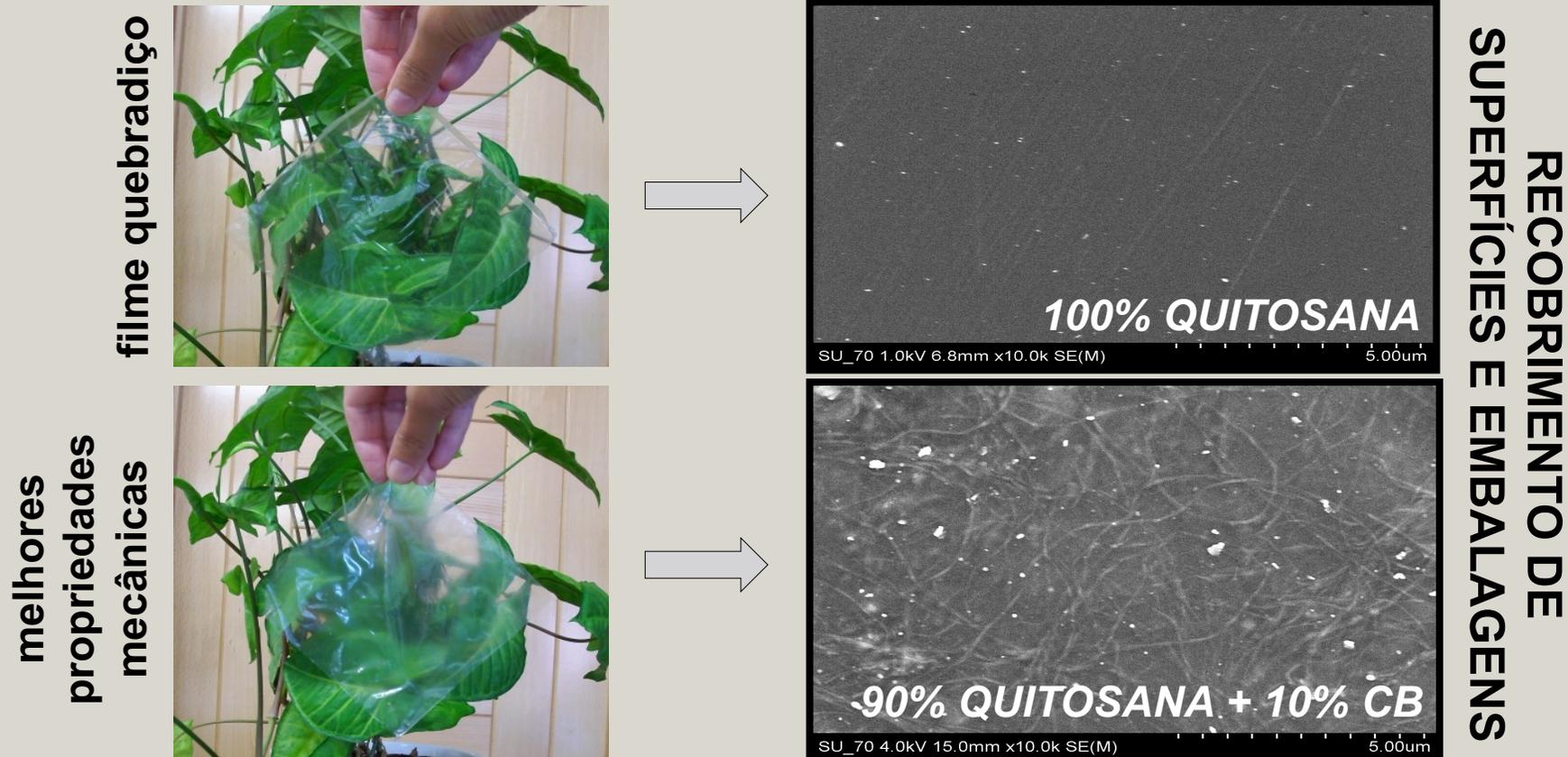
Modificação química do grupamento amina



fosforilação

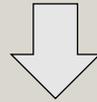
Compósitos de quitosana

- *Matriz de quitosana reforçada com fibras naturais (p. ex. celulose bacteriana)*



Blendas de quitosana

- **Amido termoplástico + quitosana (5 e 10%)**



Blenda processada por extrusão

Maior alongação na ruptura (deformação) pela adição da quitosana: **maior flexibilidade**

5% de quitosana: **aumento de 56%**
10% de quitosana: **aumento de 35%**

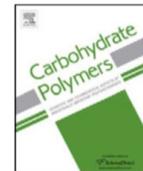


ELSEVIER

Contents lists available at [ScienceDirect](https://www.sciencedirect.com)

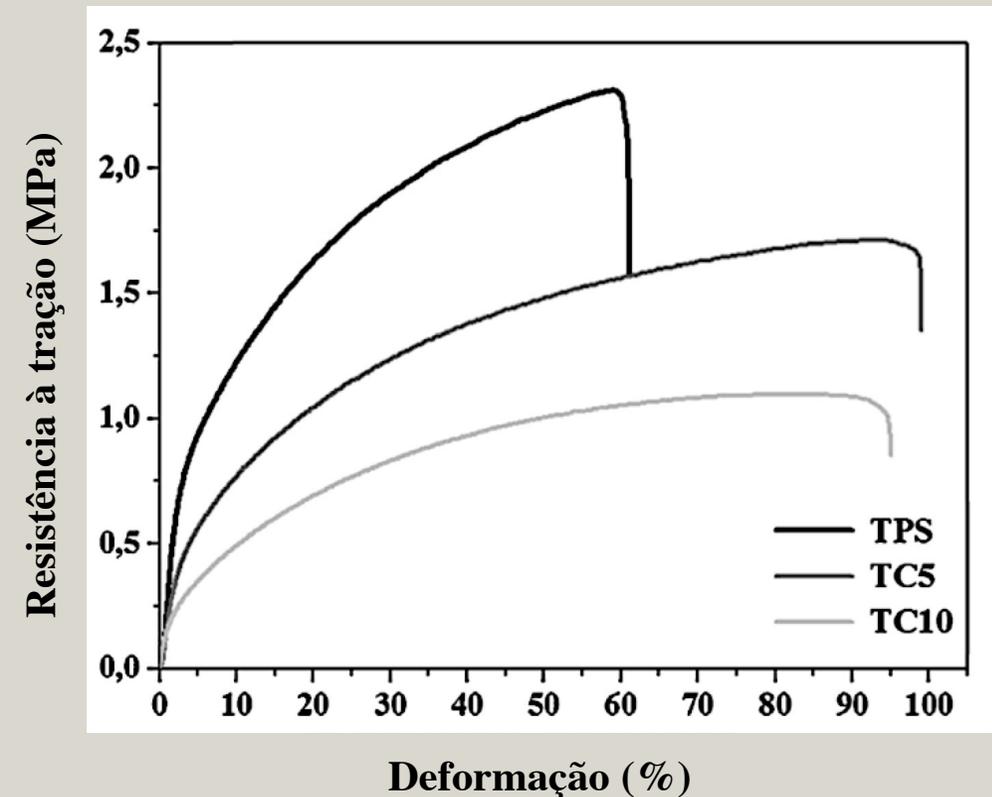
Carbohydrate Polymers

journal homepage: www.elsevier.com/locate/carbpol



Biodegradable polymer blends based on corn starch and thermoplastic chitosan processed by extrusion

J.F. Mendes^a, R.T. Paschoalin^b, V.B. Carmona^b, Alfredo R. Sena Neto^b, A.C.P. Marques^c, J.M. Marconcini^b, L.H.C. Mattoso^b, E.S. Medeiros^d, J.E. Oliveira^{e,*}



Outras aplicações para a quitosana

Agriculture

Defensive mechanism in plants
Stimulation of plant growth
Seed coating, Frost protection
Time release of fertilizers and nutrients into the soil

Water & waste treatment

Flocculant to clarify water (drinking water, pools)
Removal of metal ions
Ecological polymer (eliminate synthetic polymers)
Reduce odors

Food & beverages

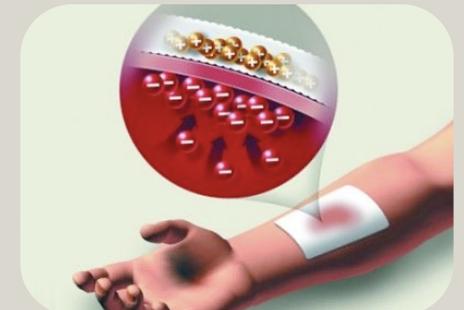
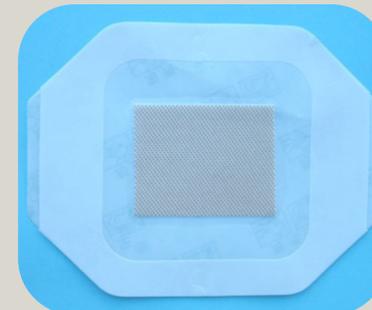
Not digestible by human (dietary fiber)
Bind lipids (reduce cholesterol)
Preservative
Thickener and stabilizer for sauces
Protective, fungistatic, antibacterial coating for fruit

Cosmetics & toiletries

Maintain skin moisture
Treat acne
Improve suppleness of hair
Reduce static electricity in hair
Tone skin
Oral care (toothpaste, chewing gum)

Biopharmaceutics

Immunologic, antitumoral
Hemostatic and anticoagulant
Healing, bacteriostatic



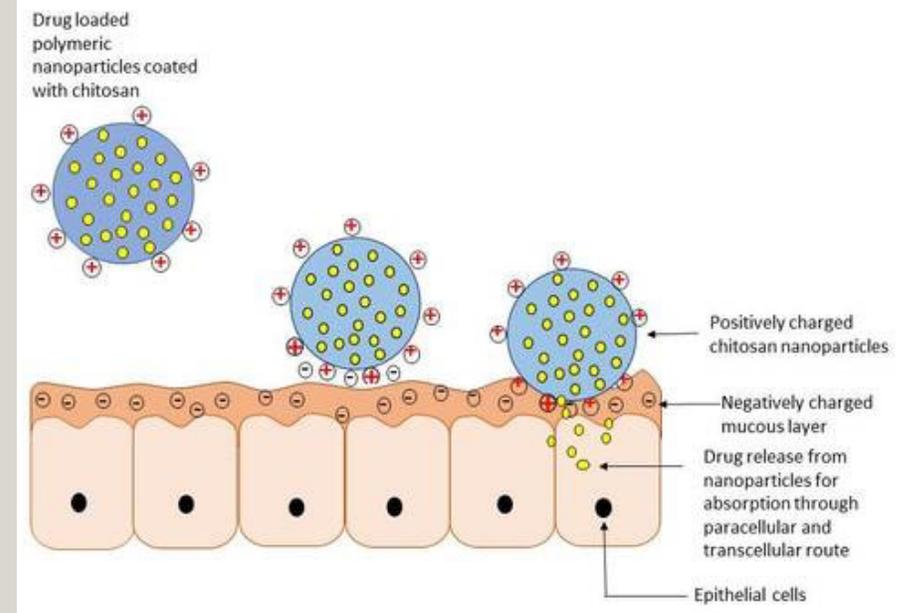
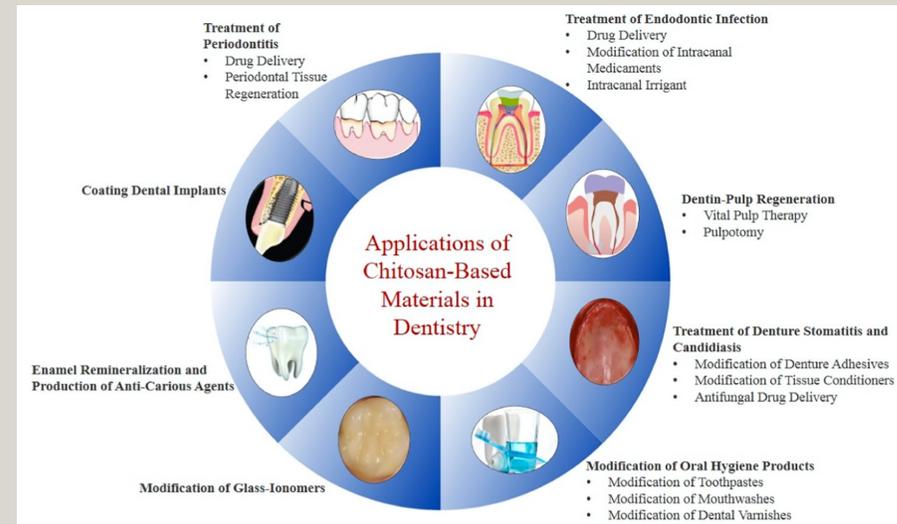
Outras aplicações para a quitosana

Medicina e farmácia

Sensores

Agricultura

Indústria de alimentos



Outras aplicações para a quitosana

Polymers 2020, 12, 1519; DOI:10.3390/polym12071519

Medicina e farmácia

Sensores

Agricultura

Indústria de alimentos



Review

Chitosan and its Derivatives for Ocular Delivery Formulations: Recent Advances and Developments

Alexandra Zamboulis *, Stavroula Nanaki, Georgia Michailidou, Ioanna Koumentakou, Maria Lazaridou, Nina Maria Ainali, Eleftheria Xanthopoulou and Dimitrios N. Bikiaris * 



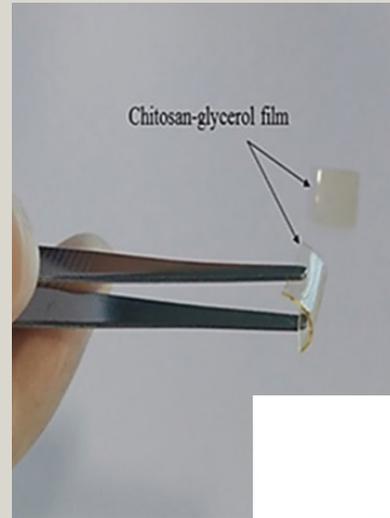
Outras aplicações para a quitosana

Medicina e farmácia

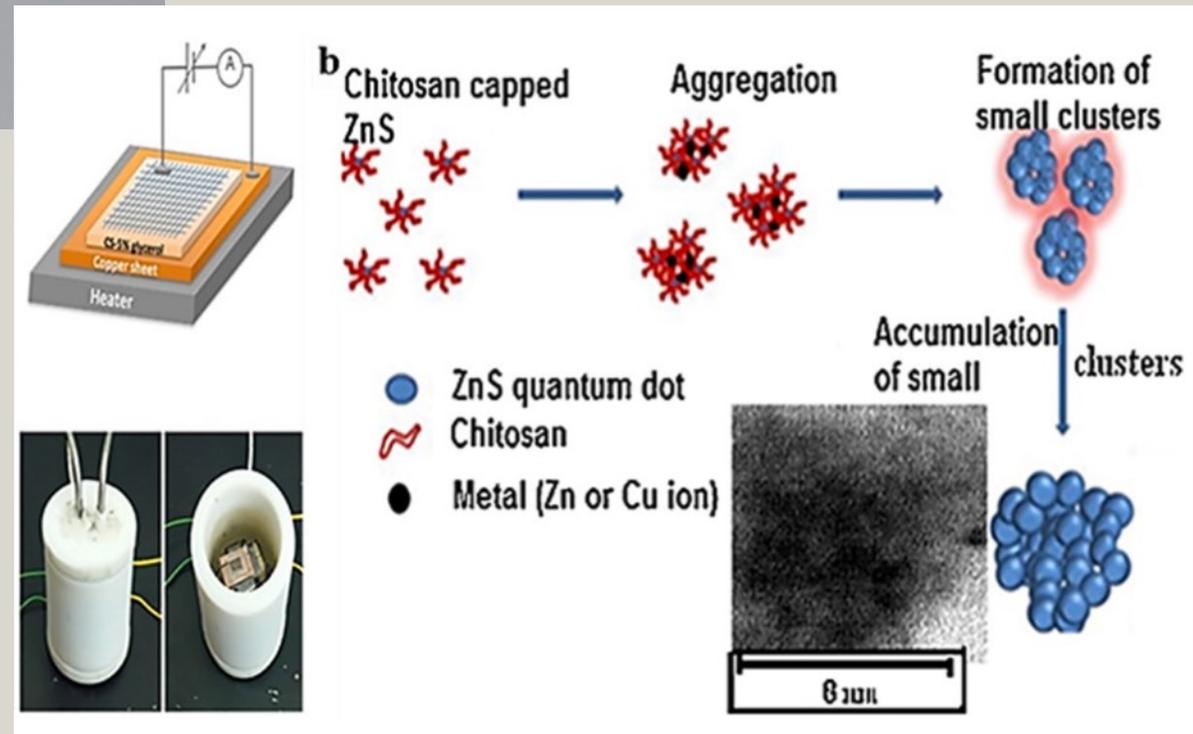
Sensores

Agricultura

Indústria de alimentos



PETER, S. et al., Waste and Biomass Valorization 2020, DOI 10.1007/s12649-020-01244-6



Outras aplicações para a quitosana

Medicina e farmácia

Sensores

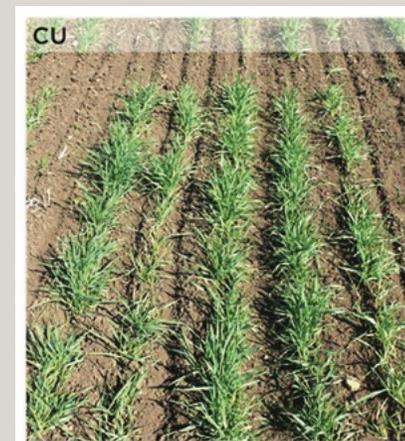
Agricultura

Indústria de alimentos

**Sementes e
plantação de
trigo**
artificialmente
contaminadas
com *F.*
graminearum



Fonte: Orzali, L. et al. (2017), DOI: 10.5772/66840



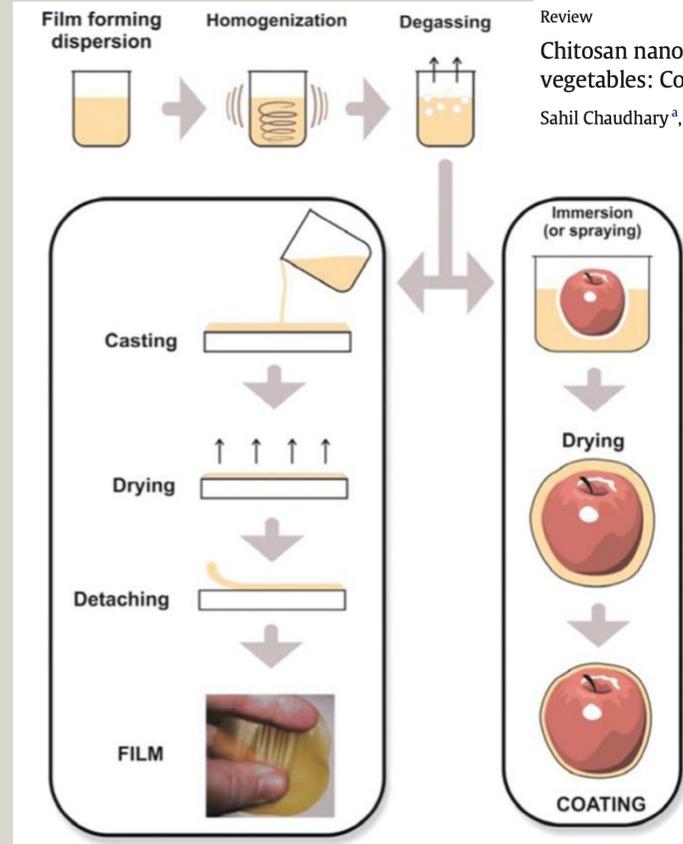
Outras aplicações para a quitosana

Medicina e farmácia

Sensores

Agricultura

Indústria de alimentos



International Journal of Biological Macromolecules 152 (2020) 154–170

Contents lists available at ScienceDirect

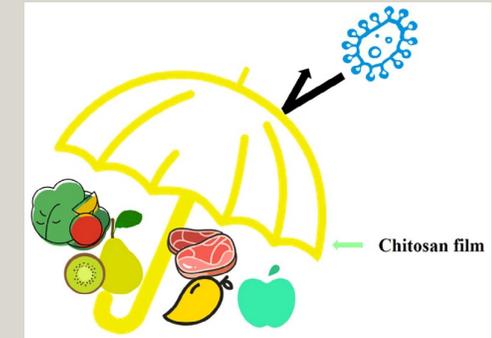
International Journal of Biological Macromolecules

journal homepage: <http://www.elsevier.com/locate/ijbiomac>

Review

Chitosan nanoemulsions as advanced edible coatings for fruits and vegetables: Composition, fabrication and developments in last decade

Sahil Chaudhary^a, Satish Kumar^{a,*}, Vikas Kumar^b, Rakesh Sharma^c



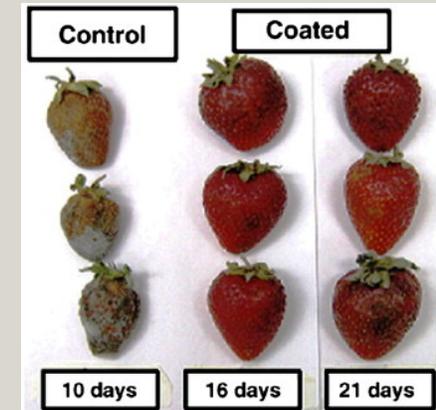
Outras aplicações para a quitosana

Medicina e farmácia

Sensores

Agricultura

Indústria de alimentos



Preservation of red grape packed in different materials at 37°C for six days: (a) plastic wrap; (b) pure chitosan film; (c) chitosan-TiO₂ film.

Fonte: Zhang, L. et al., Innovative Food Science and Emerging Technologies 2017, 42, 101.

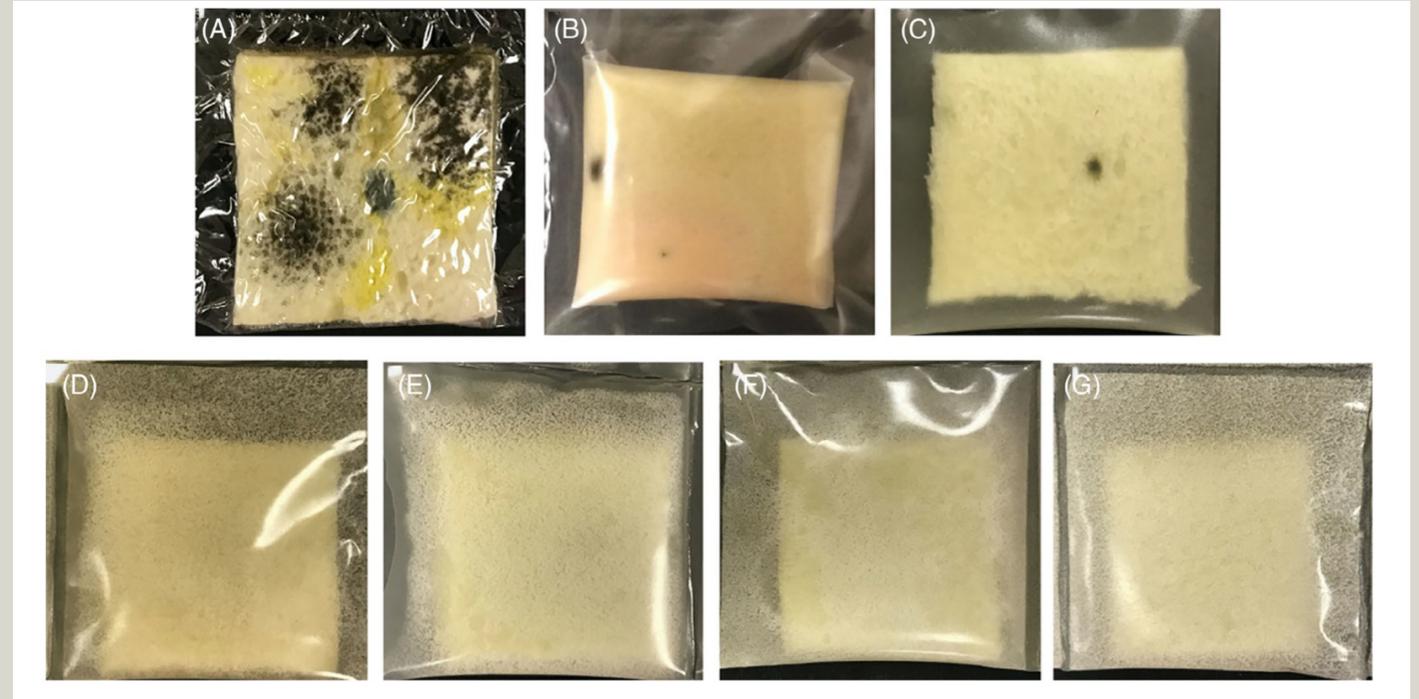
Outras aplicações para a quitosana

Medicina e farmácia

Sensores

Agricultura

Indústria de alimentos



Fonte: Wang K., Lim P. N., Tong S. Y., San Thian E. Food Packaging Shelf 2019, 22, 100396.

Outras aplicações para a quitosana

