

Quitina, quitosana e celulose: Um estudo comparativo usando métodos *ab initio* e semi-empírico.

Paulo M. S. Viana¹ (IC), Hermes F. Souza¹(PQ)^{*} e Oyrton A. C. M. Júnior¹ (PQ) - hermes@unifor.br

1. Universidade de Fortaleza – UNIFOR – Av. Washington Soares, 1321. Fortaleza –CE, 60811-905

Palavras Chave: quitina, quitosana, celulose.

Introdução

A quitina e a celulose são biopolímeros encontrados em abundância na natureza¹. A quitina é um polissacarídeo natural, biodegradável e não tóxico encontrado em ambientes marinhos, em invertebrados de terra e alguns fungos. Já a quitosana é obtida da desacetilação da quitina e a celulose é um polímero de cadeia longa composto de um só monômero da glucose sendo um dos principais constituintes das paredes celulares das plantas. Devido a grande similaridade estrutural entre estes biopolímeros uma enorme confusão estabeleceu-se entre eles e manteves-se até o início do século XX, quando as pesquisas demonstraram que tratavam de substâncias diferentes². O objetivo deste trabalho foi avaliar a capacidade de alguns modelos teóricos de estrutura eletrônica em reproduzir estruturas, parâmetros geométricos e frequências vibracionais destes biopolímeros. Os cálculos foram realizados em nível semi-empírico usando o hamiltoniano AM1 e em nível *ab initio*, baseados na teoria Hartree-Fock e na teoria do funcional de densidade utilizando o funcional B3LYP. Os cálculos foram realizados com os conjuntos de base: STO-3G, 6-31G e 6-311G utilizando o programa Gamess³ versão para o Windows e para visualização dos arquivos de saída foram utilizados o programa Molekel. Para cada nível de teoria as geometrias moleculares da quitina, quitosana e celulose foram otimizadas servindo como partida para os cálculos de frequência vibracional.

Resultados e Discussão

Geometria de equilíbrio: Os valores de comprimentos de ligação calculados foram comparados com valores de ligação de compostos orgânicos de acordo com Gray⁴. Os resultados obtidos para os três biopolímeros foram mais bem descritos utilizando o método HF/6-311G que apresentou um erro médio para as ligações entre C-O, C=O, C-C, C-H, C-N, O-H de 0,12%, 0,04%, 1,29%, 2,25%, 1,14% e 0,93%, respectivamente. As cargas atômicas foram avaliadas usando a análise populacional de Mulliken nos três níveis de teoria. Foi observado que enquanto os métodos *ab initio* apresentaram valores mais próximos entre si, no método AM1 estes valores ficaram muito distantes.

32^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química

No entanto observa-se a mesma tendência, ou seja, a concentração de carga ocorre sobre os átomos mais eletronegativos.

Frequências vibracionais As frequências teóricas foram calculadas nos três níveis de teoria e os espectros foram gerados utilizando o programa Molekel com a curva ajustada utilizando uma função gaussiana. Observa-se que os espectros da quitosana e celulose apresentam semelhanças de absorção na região de 3200 a 4000 cm⁻¹, estas absorções podem ser relacionadas a superposição de estiramentos de grupo O-H que apresenta absorção na região de 3.400-3.700 cm⁻¹. Esta banda está presente também na quitina, só que deslocada para 3400 cm⁻¹. Na região de 2000 a 3000 cm⁻¹ os espectros da quitina, quitosana e celulose apresentam mesma estrutura. No entanto, no espectro da quitina observamos um pico em torno 3200 cm⁻¹ associada ao grupo amida (N-C=O) e ausente na celulose e na quitosana. Na região de 500 a 2000 cm⁻¹, podemos observar no espectro da quitina uma banda em torno de 1600 cm⁻¹ atribuída a uma deformação axial C=O presente em sua estrutura

Conclusões

Pode-se concluir que cálculos *ab initio* e semi-empíricos representam uma metodologia realística para prever e auxiliar nas propriedades moleculares observadas experimentalmente. Em relação aos comprimentos de ligações calculados os resultados empregando-se o método Hartree-Fock com o conjunto de bases 6-311G, foi o que apresentou uma maior concordância com valores experimentais em relação aos métodos DFT/B3LYP e ao método semi-empírico AM1. As frequências vibracionais foram encontradas um pouco super estimada, no entanto, os resultados obtidos com o método DFT/B3LYP apresentou uma melhor concordância.

¹ Guinnee, L. S.; Esteves, A. A. e Cavalheiro, E. T. *Química Nova*. **2007**, 30, 809.

² Monteiro Junior, O. A. C. *Tese de Doutorado*. Universidade Estadual de Campinas, Brasil, **1999**.

³ Gordon, M. W. e Schmidt, M. W. *Advances in structure theory: GAMESS a decade later*. In: Dykstra, C. E.; Frenking, G.; Kim, K. S. e Scuseria, G. E. *Theory and applications of computational chemistry: the first forty years*. Amsterdam: Elsevier, **2005**.

⁴ Gray, H. B. *Electrons and Chemical Bonding*. New York: W. A. Benjamin **1965**.