

SÍNTESE DE NOVOS POLÍMEROS DE QUITOSANA COM CITRONELAL E CITRAL E SEUS DERIVADOS CONTENDO SELÊNIO E ENXOFRE

JOÃO MARCOS ANGHINONI¹; LAURA ABENANTE²; ANDRÉ RICARDO FAJARDO³;
EDER JOÃO LENARDÃO⁴

¹ Universidade Federal de Pelotas(UFPel) – joaomarcos9641@gmail.com

² Universidade Federal de Pelotas(UFPel) – laura.abenante@libero.it

³ Universidade Federal de Pelotas(UFPel) – andre.fajardo@pq.cnpq.br

⁴ Universidade Federal de Pelotas(UFPel) – lenardao@ufpel.edu.br

1. INTRODUÇÃO

A quitosana (**1**) é um heteropolissacarídeo linear composto de D-glucosamina e N-acetil-D-glucosamina ligadas por ligações $\beta(1-4)$ e é obtido da desacetilação da quitina. A quitina pode ser encontrada nas cascas de crustáceos como camarão, caranguejo e lagosta. Existem diferentes tipos de quitosana (**1**) com diferentes pesos moleculares, devido a um diferente grau de desacetilação da quitina. A proporção entre N-acetil-D-glucosamina e D-glucosamina é definida como grau de acetilação (SOLIMAN, 2013).

A quitosana (**1**) possui propriedades únicas como biocompatibilidade, biodegradabilidade e atividade biológica que desempenha uma variedade de aplicações em diferentes áreas, como na biomedicina, agricultura, biotecnologia, cosméticos e na química (SAHOO, 2009).

Apesar de apresentar diversos aspectos positivos, a quitosana (**1**) apresenta uma certa limitação por conta de sua insolubilidade em meios neutro e alcalinos, devido a sua estrutura compacta cristalina e suas ligações de hidrogênio, e isso dificulta a sua caracterização e de seus derivados. A presença de grupos amino possui uma certa vantagem que possibilitam diversas modificações químicas, através da preparação de bases de Schiff, reagindo a quitosana (**1**) com diferentes aldeídos e cetonas (JIN, 2009).

Na literatura já existem modificações da quitosana (**1**) com o objetivo de obter novos biomateriais com atividade antibacteriana e antifúngica (MAJETI, 2000). A escolha de usar compostos organocalcogênicos é devido ao fato de que estes contêm em sua estrutura átomos de selênio ou enxofre e vêm se consolidando como ferramentas sintéticas e versáteis para a preparação de moléculas bioativas, devido as propriedades farmacológicas que os mesmos possuem (NOGUEIRA, 2004).

Aliado a importância dos compostos organocalcogênicos, o citronelal (**2a**) e o citral (**2b**) também foram escolhidos por apresentarem atividade biológica (PRABUSEENIVASAN, 2006).

Em vista do que foi exposto, neste trabalho, será discutido a síntese de novos polímeros de quitosana (**1**) com citronelal (**2a**), citral (**2b**) e seus derivados contendo selênio (**2c**) e enxofre (**2d**) com o intuito de obter compostos mais biologicamente ativos.

2. METODOLOGIA

De acordo com a literatura, as reações foram realizadas a uma temperatura de 55 °C e mantida sob constante agitação. Em um béquer foi adicionada primeiramente a quitosana (**1**) e solução aquosa ácida (1,5%). Após a completa solubilização da quitosana (**1**) adicionou-se o aldeído (**2a-2d**) (Figura 1). Após o término da reação, o meio reacional foi concentrado em rota-evaporador. O produto foi lavado diversas

vezes com etanol (EtOH) e após foi colocado para secar sob vácuo a 70 °C. O produto será caracterizado por meio de diversas análises, sendo que até o atual momento foi realizado Espectroscopia de Infravermelho de Transformação de Fourier (FT-IR). Também, realizou-se a preparação do filme para futura análise de atividade biológica.

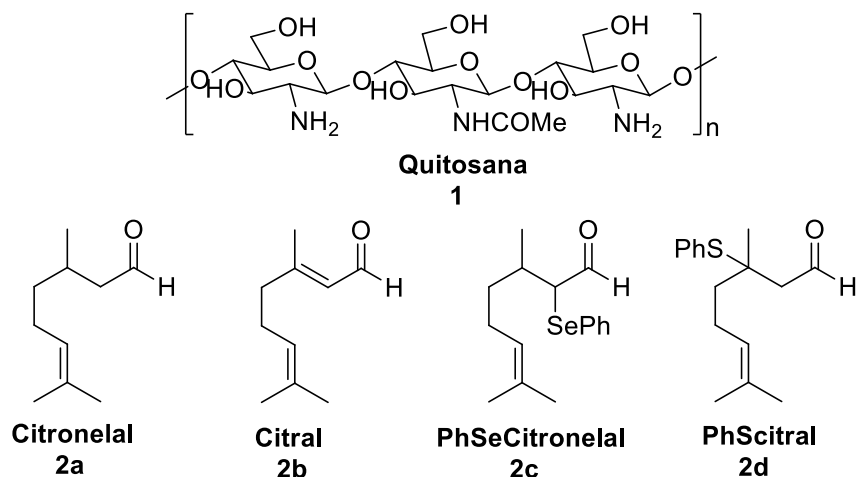
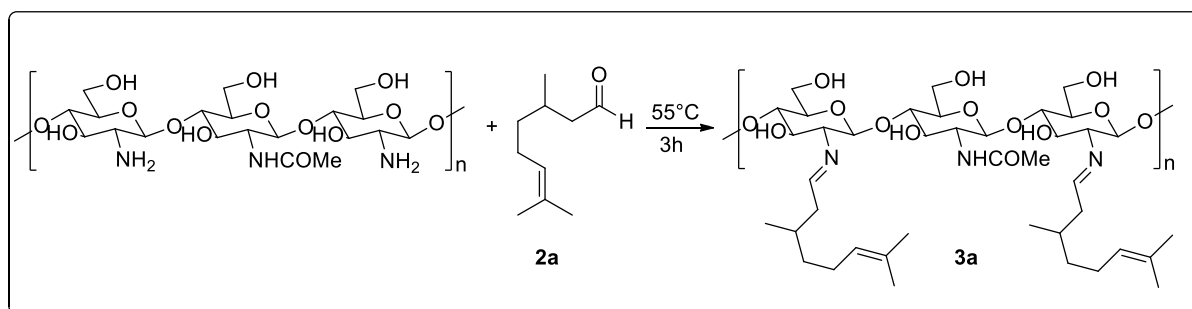


Figura 1. Reagentes das reações.

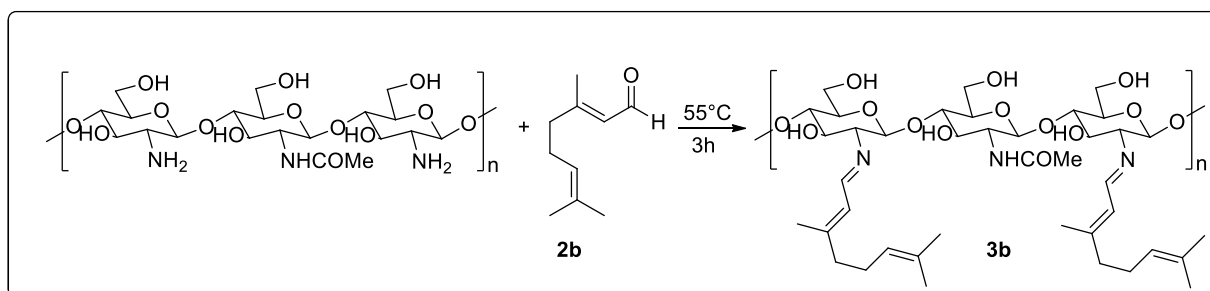
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Foi utilizada a quitosana (**1**) (85% desacetilada) 0,100 g e 60 ml de solução aquosa ácida (1,5% ácido acético) em um béquer a 55 °C sob agitação até a sua completa solubilização. Posteriormente, o aldeído (**2a-2d**) 2 mmol foi adicionado.

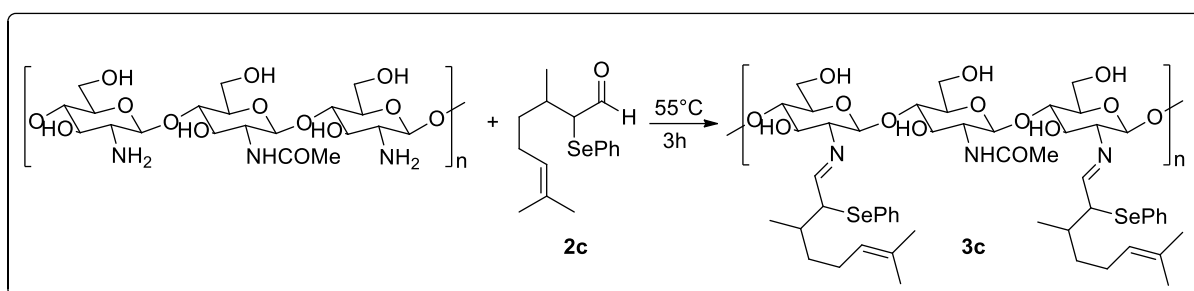
Os aldeídos utilizados foram citronelal (**2a**), citral (**2b**), fenilselêniocitronelal (**2c**) e fenilxofrecitral (**2d**).



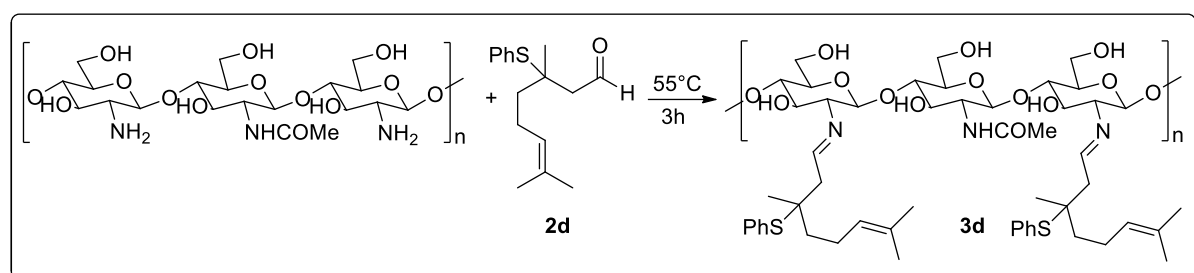
Esquema 1. Reação para obtenção do polímero **3a**.



Esquema 2. Reação para obtenção do polímero **3b**.



Esquema 3. Reação para obtenção do polímero **3c**.



Esquema 4. Reação para obtenção do polímero **3d**.

Nos **Esquemas 1-4** são mostrados os produtos obtidos (**3a-3d**) através da formação de uma ligação imínica entre a amina presente na quitosana (**1**) e dos grupos aldeídos presentes nos compostos (**2a-2d**). Quando adicionado o aldeído, imediatamente uma suspensão branca é formada e continua no decorrer da reação. Após o tempo de reação, quando o produto foi seco a 70 °C observou-se um “filme” ao redor do balão. Para os compostos (**3a**) e (**3c**) foi observada uma coloração branca. Já para os compostos (**3b**) e (**3d**) observou-se uma cor amarelada. As reações foram feitas diversas vezes a fim de conseguir uma quantidade significativa dos produtos (**3a-3d**) para fazer análises de caracterização e de atividade biológica. Até o atual momento, devido à falta de resultados de análise para caracterização, é difícil determinar a quantidade de aldeído (**2a-2d**) que ligou-se a quitosana (**1**). Para ter uma ideia dessa quantidade, foi coletado o aldeído que sobrou da lavagem dos produtos formados (**3a-3d**) e para cada uma das reações feitas, cerca de 50% do aldeído restou e com isso pode-se pensar que a outra metade ligou-se a quitosana (**1**).

4. CONCLUSÕES

Neste trabalho, foi realizada a síntese de acordo com a literatura (SOLIMAN, 2013) de novos polímeros da quitosana com o citronelal (**2a**) e o citral (**2b**) e de seus derivados contendo selênio (**2c**) e enxofre (**2d**). Apesar de não possuir os resultados de todas as análises de caracterização, a mudança no aspecto entre os reagentes (**1**, **2a-2d**) e os produtos (**3a-3d**) e as variações de sinais entre a quitosana (**1**) e os produtos (**3a-3d**), pode-se deduzir que foram obtidos os compostos desejados (**3a-3d**), dos quais já foram feito filme com PVA (álcool polivinílico) para proceder com testes biológicos.



5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

MAJETI, N. V.; KUMAR, R. A review of chitin and chitosan applications. **Reactive and Functional Polymers**, v.46, p.1-27, 2000.

NOGUEIRA, C. W.; ZENI, G.; ROCHA, J. B. T. Organoselenium and organotellurium compounds: toxicology and pharmacology. **Chemical Review**, v.104, n.12, p.6255-6285, 2004.

JIN, X.; WANG, J.; BAI, J. Synthesis and antimicrobial activity of the Schiff base from chitosan and citral. **Carbohydrate Research**, v.344, p.825-829, 2009.

PRABUSEENIVASAN, S.; JAYAKUMAR, M.; IGNACIMUTHU, S. *In vitro* antibacterial activity of some plant essential oils. **BMC Complementary and Alternative Medicine**, v.6, n.39, p.1-8, 2006.

SAHOO, D.; MOHANTY, P.; SASMAL, S.; NAYAK, P. L. Chitosan: a New Versatile Bio-polymer for Various Applications. **Designed Monomers & Polymers**, v.12, p.377-404, 2009.

SOLIMAN, E. A.; EL-KOUSY, S. M.; ADB-ELBARY, H. M.; ABOU-ZEID, A. R. Low Molecular Weight Chitosan-based Schiff Bases: Synthesis, Characterization and Antibacterial Activity. **American Journal of Food Technology**, v.8, n.1, p.17-30, 2013.