

Síntese de polímero de quitosana modificado

HENRIQUE BLANK TUCHTENHAGEN¹; ADRIANE ROEDEL HIRDES², ALINE
JOANA ROLINA WOHLMUTH ALVES DOS SANTOS³

¹Universidade Federal de Pelotas (UFPel), Campus Universitário Capão do Leão, Centro de Ciências Químicas, Farmacêuticas e de Alimentos (CCQFA), Curso de Bacharelado em Farmácia, henriqueblank3@gmail.com

²*Universidade Federal de Pelotas(UFPel), Campus Universitário Capão do Leão, Centro de Ciências Químicas, Farmacêuticas e de Alimentos (CCQFA), Programa de Pós-Graduação em Química - PPGQ, adrianehirdes@gmail.com*

³Universidade Federal de Pelotas(UFPel), Campus Universitário Capão do Leão, Centro de Ciências Químicas, Farmacêuticas e de Alimentos (CCQFA), Laboratório de Sólidos Inorgânicos (LASIR), alinejoana@gmail.com

1. INTRODUÇÃO

A quitina e quitosana (Figura 1) são polímeros obtidos de material orgânico, oriundo das carcaças de crustáceos, tais como, caranguejos, camarões, siris. Para a extração de quitina de cascas de camarão é necessária, primeiramente, uma limpeza manual, onde são retiradas impurezas, restando somente as carcaças. Em seguida a literatura relata processos de desmineralização e Desproteinação para extração de quitina e processo de desacetilação para a síntese de quitosana. (HACKBART, 2017; MUXIKA et al.,2017)

Segundo Hackbart (2017): "A quitosana pode ser obtida através do processo de hidrólise alcalina de quitina. A quitosana é um biopolímero que pode ser funcionalizado através da imobilização de ligantes com propriedades quelantes que podem modificar suas propriedades físicas, químicas e biológicas."

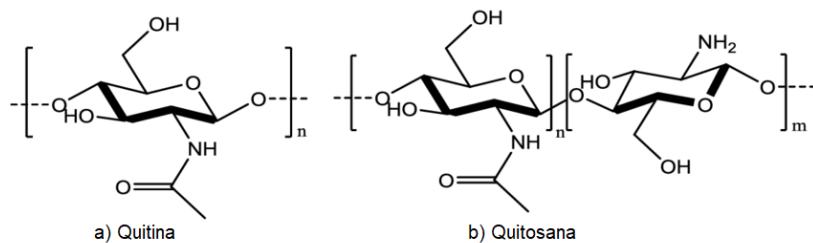


Figura 1. Estrutura polimérica de quitina e quitosana.

A modificação da estrutura química de biopolímero é realizada com o intuito de conferir-lhes propriedades funcionais adicionais ou simplesmente melhorar atributos já característicos dos mesmos. É uma atividade de pesquisa muito explorada, haja vista o número expressivo de publicações científicas e de patentes disponíveis. A quitosana é um biopolímero que apresenta sítios reativos versáteis para modificações químicas, o que a insere em um conjunto de biomoléculas de grande interesse para pesquisadores de diversos ramos da ciência, uma vez que derivados de quitosana, obtidos por meio dessas transformações, demonstram diversas aplicações biotecnológicas, biomédicas e farmacêuticas.(GONSALVES et al., 2011). O polímero de quitosana é versátil, possibilitando modificação para atender diversas áreas.

A quitosana ainda pode ser usada como suporte para enzimas, como descreve o trecho, "Dentre os diferentes suportes orgânicos naturais empregados na imobilização de enzimas, destaca-se a quitosana. A aplicação de quitosana como suporte para a imobilização de enzimas se deve às suas diferentes

configurações como pó, escamas, hidrogeis, membranas, fibras e outras, além da presença de diferentes grupos funcionais, como hidroxila e amino, que permitem a utilização de diferentes métodos de imobilização" (MENDES, et al., 2011). Além de suportar enzimas, a quitosana pode suportar outras moléculas orgânicas e complexos metálicos, caracterizando quitosana modificada e, por isso, apresenta interesse na pesquisa proposta neste trabalho.

Com este propósito, foi realizada a modificação inédita da quitosana com a inserção de grupos azo. Os compostos 10 e 11 obtidos neste trabalho são inéditos e formam uma nova classe de compostos oriundos de modificações em amostras de quitosana comercial (Q.COM) e quitosana sintetizada no Laboratório de Sólidos Inorgânico - LASIR (Q.DS). Estes compostos foram caracterizados por espectroscopia na região do infravermelho (IV), solubilidade e determinação do ponto de decomposição.

2. METODOLOGIA

Para a síntese dos compostos apresentados neste trabalho foram utilizados os seguintes reagentes: quitosana Sigma-Aldrich® (Q.COM) ($C_6H_{11}O_4N$); quitosana sintetizada no LASIR (Q.DS) ($C_6H_{11}O_4N$), água destilada; nitrito de sódio ($NaNO_2$) e solução aquosa de ácido acético (CH_3COOH) (3%), hidróxido de amônio (NH_4OH). Na avaliação de solubilidade utilizou-se, ácido clorídrico concentrado (HCl), acetonitrila (C_2H_3N), piridina (C_5H_5N), solução concentrada de hidróxido de sódio ($NaOH$), etanol absoluto (C_2H_5OH) e água destilada (H_2O). As sínteses dos compostos 10 e 11 foram realizadas no LASIR. O ponto de fusão/decomposição foi determinado em um equipamento da marca MS Tecnopon até a temperatura máxima de 250º C. Os espectros na região do IV foram registrados em um espectrômetro Shimadzu com intervalo de varredura de 400 a 4000 cm^{-1} e resolução de 4 cm^{-1} , sendo que as amostras foram previamente secas em estufa a 40º C, por 12 h em seguida, as pastilhas foram preparadas com brometo de potássio (KBr) seco, na proporção de 1:10 (m:m).

A síntese dos compostos inéditos foi realizada partindo de quitosana comercial da marca Sigma-Aldrich (Q.COM) e de quitosana sintetizada no LASIR (Q.DS), para obtenção de 10 e 11, respectivamente. O processo de síntese dos compostos deu-se através da diazotação em meio ácido em processo descrito e adaptado de Hackbart (2017) e Santos et al. (2016).

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os compostos 10 e 11 foram sintetizados com sucesso, sendo estáveis ao ar, muito higroscópicos e de coloração marrom claro. O rendimento de síntese foi de 91,59% para 10 e de 84,60% para 11.

Os resultados da determinação do ponto de fusão e decomposição constam na Tabela 1. É possível notar diferença de temperaturas de decomposição entre os compostos e seus reagentes, indicando menor temperatura de decomposição para os compostos 10 e 11 quando comparados às amostras de Q.COM e Q.DS. Esta menor estabilidade térmica é típica em amostras de quitosana resultantes de processos de reticulação.

As avaliações da solubilidade foram realizadas para mostrar o diferente comportamento dos compostos comparados a seus precursores (Tabela 2). Os resultados evidenciam uma melhor solubilidade dos compostos 10 a 11 em água e solução básica quando comparados à Q.COM e Q.DS. Não houve solubilidade

dos compostos em nenhum solvente orgânico, nem mesmo naqueles com características básicas como acetronitrila e piridina.

Tabela 1. Características de decomposição dos compostos e seus precursores.

Compostos	Temperatura de decomposição; Coloração inicial/coloração final
10	155° C; marrom claro/ escuro
11	155° C; marrom claro/ escuro
Q.COM	218° C; branco/ amarelo escuro
Q.DS	231° C; branco/ amarelo escuro

Tabela 2. Solubilidade avaliada para os compostos e seus precursores

Compostos	Água	Sol. NaOH	HCl	Etanol	Piridina	Acetronitrila
Q.COM	inS	inS	Decom.	inS	inS	inS
Q.DS	inS	inS	Decom	inS	inS	inS
10	S	S	Decom	inS	inS	inS
11	pS	pS	Decom	inS	inS	inS

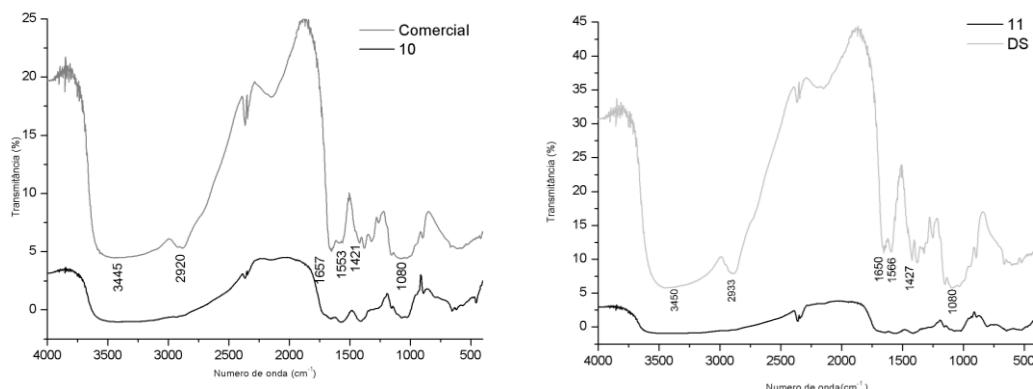
Legenda: S = Solúvel; mS = muito solúvel; inS = Insolúvel; ; pS= Pouco Solúvel; Decom= Decompõe o composto.

A análise de espectroscopia na região do infravermelho mostra as bandas características de quitosana, bem como o aparecimento de uma banda larga na região de 1480 – 1340 cm⁻¹ característico de ν [-C-N=N-] em ressonância em grupos azo (SANTOS, 2016). Vide Figura 2 e Tabela 3.

Tabela 3. Principais bandas na região do infravermelho para quitosana.

Amostras	Atribuição e número de onda (cm ⁻¹)						
	ν [-OH]	ν [-CH]	ν [C=O]	δ [N-H]	δ [CH ₃]	ν [-C-N=N-]	ν [-C-O-C-]
DS*	3450	2933	1650	1566	1427	---	1080
Comercial*	3445	2920	1657	1553	1421	---	1080
(EL KNIDRI et al., 2016)*	3400	2940	1654	1550	1422	---	1065
(FONSECA, 2016)*	3450	2928	1620	1560	1420	---	1000
(FRICK et al., 2018)*	3450	2900	1650	1550	1376	---	1150
Composto10	3430	2920	1660	1572	---	1483-1346	1080
Composto 11	3472	2896	1698	1551	----	1475-1354	1080

*Amostras de quitosana.



(a)

(b)

Figura 2. Espectro IV para (a) o composto 10 sobreposto à quitosana comercial e (b) o composto 11 sobreposto à quitosana DS.

4. CONCLUSÕES

Com os resultados apresentados é perceptível que a síntese de uma classe nova de compostos azo, a partir da modificação de polímero de quitosana, foi realizada com sucesso. Outros compostos estão sendo sintetizados e planejados. Os compostos inéditos 10 e 11 evidenciaram características diferentes dos precursores em relação à estabilidade térmica e em relação à solubilidade. Além disso, os espectros na região do IV confirmaram a presença do grupo azo nos compostos através do surgimento de bandas largas em $1480 - 1340 \text{ cm}^{-1}$ característico de $\nu [-\text{C}-\text{N}=\text{N}-]$, diferenciando-se de seus precursores. Outras caracterizações estão sendo realizadas, bem como a síntese de filmes e avaliação da sua capacidade de adsorção/queiação de metais.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- EL KNIDRI, H. et al. Extraction, chemical modification and characterization of chitin and chitosan. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 120, p. 1181–1189, 2018.
- FONSECA, A. C. M. **Processos de obtenção e caracterização físico-química de quitinas e quitosanas extráidas dos rejeitos da indústria da região de Cananéia - SP**. Tese. 113 f. Universidade de São Paulo, 2016.
- FRICK, J. M. et al. Influence of Glutaraldehyde Crosslinking and Alkaline Post-treatment on the Properties of Chitosan-Based Films. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 26, n. 7, p. 2748–2757, 2018.
- GONSALVES, A. de A. et al. Diferentes estratégias para a reticulação de quitosana. **Química Nova**, Maceió - AL, Brasil. v. 34, n. 7, p.1215-1223, 2011.
- HACKBART, H.C. dos S. **Síntese e caracterização de quitosana como suporte para o desenvolvimento de polímeros híbridos contendo níquel(II)**. 2017. 195f. Tese (Doutorado) Programa de Pós-Graduação em Química – PPGQ. Universidade Federal de Pelotas.
- MENDES, A. A. et al. Aplicação de Quitosana como suporte para a imobilização de enzimas de interesse industrial. **Química Nova**, Sete Lagoas - MG, Brasil. v. 34, n. 5, p. 831-840, 15 dez. 2010.
- MUXIKA, A. et al. Chitosan as a bioactive polymer: Processing, properties and applications. **International Journal of Biological Macromolecules**. Donostia-San Sebastián, Spain. v. 105, p. 1358-1368. dez. 2017.
- SANTOS, A. J.R.W.A dos, et al. Inorganic and organic structures as interleavers among [bis(1-methyl- 3-(*p*-carboxylatephenyl)triazenide 1-oxide)Ni(II)] complexes to form supramolecular arrangements. **Journal of Molecular Structure**. Pelotas - RS, Brasil. v. 1125, p. 426-432, 2016.