



13º CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS



NATAL - RN  
18 a 22 de outubro de 2015

## DESENVOLVIMENTO DE DERIVADOS DE QUITOSANA COM ANIDRIDO MALÊICO

Solranny C. C. C. e Silva<sup>1\*</sup> (M), Elton Marks de A. Braz<sup>1</sup> (M), Carla Adriana R. de S. Brito (M), Durcilene A. da Silva (D)<sup>1</sup>, Luiz de S. S. Junior (D)<sup>1</sup>, Edson C. da Silva Filho (D)<sup>1</sup>

*1 - Universidade Federal do Piauí – UFPI, Teresina – PI, solbiologa@hotmail.com*

### Resumo:

A quitosana foi modificada quimicamente com anidrido malêico nas proporções de 1/2, 1/5 e 1/10 na ausência de solventes. Os derivados obtidos foram caracterizados por análise elementar, FTIR, análise térmica (TGA/DTG) e DRX onde foi possível comprovar a modificação química. A análise elementar apresentou um aumento da relação C/N com o aumento da proporção do anidrido. O FTIR mostrou a incorporação do anidrido na estrutura do biopolímero. A estabilidade térmica dos derivados foi menor em relação ao polissacarídeo e pelo DRX os materiais modificados se mostraram menos cristalinos.

**Palavras-chave:** *anidrido, modificação, quitosana.*

### *Development of Chitosan derivatives with Anhydride Maleic*

### Abstract:

Chitosan was chemically modified with maleic anhydride in ratios of 1/2, 1/5 and 1/10 in the absence of solvents. The obtained derivatives were characterized by elemental analysis, FTIR, thermal analysis (TGA / DTG) and XRD where it was possible to prove the chemical modification. Elemental analysis showed an increase of the relation C / N with the increasing of the proportion of anhydrides. The FTIR showed the incorporation of the anhydride in the biopolymer structure. The thermal stability of the derivatives was lower in comparison to the polysaccharide and by XRD the modified materials were less crystalline.

**Keywords:** *anhydride, modification, chitosan.*

### Introdução

A quitosana é um biopolímero catiônico obtido a partir da desacetilação da quitina presente no exoesqueleto principalmente de crustáceos [1]. Esse biopolímero tem sido largamente estudado para ser empregado em diversas áreas, pois apresenta biocompatibilidade, biodegradabilidade, não toxicidade, mucoadesão, atividade antimicrobiana, além de ser de origem natural e de baixo custo [2].

A modificação da quitosana tem recebido muita atenção em relação ao seu potencial de aplicação, especialmente do ponto de vista farmacêutico. Embora a quitosana tenha características excelentes, algumas propriedades especialmente desejadas para uma aplicação particular pode ser incorporada com uma nova modificação em sua estrutura. A presença dos grupos funcionais  $-NH_2$  e  $-OH$  em sua estrutura proporciona a base para a interação com outros polímeros e moléculas biológicas.

Assim, este trabalho tem como objetivo modificar quimicamente a quitosana com anidrido malêico, na ausência de solventes, e caracterizar os derivados obtidos por análise elementar, FTIR, TGA, DTG e DRX.

## Experimental

A obtenção da quitosana modificada com o anidrido malêico foi realizada utilizando-se as proporções de quitosana para anidrido de 1/2, 1/5 e 1/10 de acordo com a massa molar de cada composto. Para cada proporção, primeiramente juntou-se a quitosana ao anidrido em um balão de fundo redondo sob agitação e em seguida a material foi aquecido até se fundir o anidrido (53 ° C). Após 40 minutos foi adicionado N,N-dimetilacetamida. O produto foi filtrado, lavado varias vezes com agua de Milli-Q, a fim de retirar o N,N-dimetilacetamida e o anidrido que não reagiu, e filtrado com auxilio de uma bomba de vácuo. Logo após, o material foi seco em uma estufa a 35 ° C por 24 horas e macerado com auxilio de um almofariz e pistilo. Os derivados obtidos foram denominados QM 1/2, QM 1/5, QM 1/10 e caracterizados por análise elementar, FTIR, TGA, DTG e DRX.

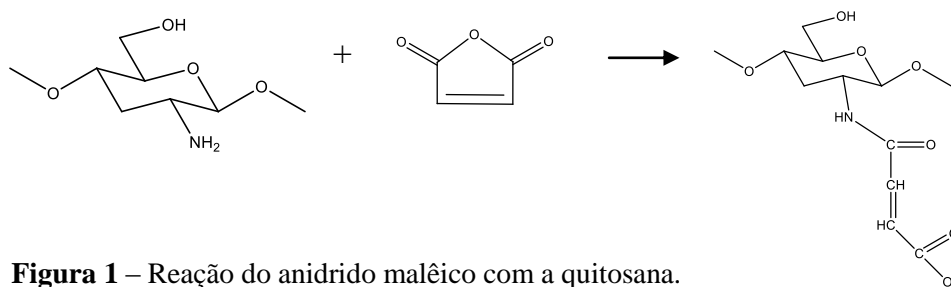
## Resultados e Discussão

Todos os resultados de análise elementar da quitosana e de suas formas modificadas, expressas em percentuais e quantidades em mmol/g de carbono, nitrogênio e hidrogênio, bem como a relação de carbono e nitrogênio, estão listados na Tabela 1.

**Tabela 1.** Percentuais de carbono (C), nitrogênio (N) e hidrogênio (H), quantidades molares desses elementos e as respectivas razões molares (C/N) entre essas quantidades para a quitosana Q e seus derivados QM 1/2, QM 1/5, QM 1/10.

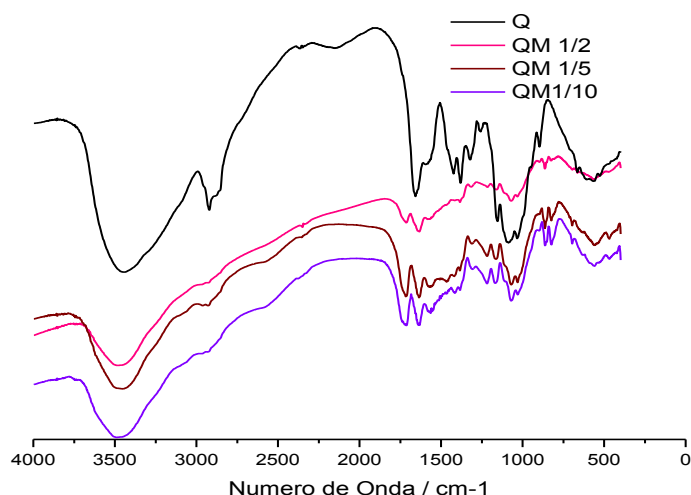
Amostra	%C	%H	%N	C(mmol/g)	H(mmol/g)	N(mmol/g)	C/N
Q	40,48	7,36	7,00	33,73	73,60	5,00	6,75
QM 1/2	40,46	5,40	4,12	33,72	54,00	2,94	11,46
QM 1/5	41,00	5,26	3,74	34,17	52,60	2,67	12,79
QM 1/10	41,25	5,12	3,63	34,38	51,20	2,59	13,26

Inicialmente a quitosana possuía 33,73 mmol/g de carbono para 5,00 mmol/g de nitrogênio. Com a reação da quitosana com o anidrido malêico na proporção do material QM 1/2, observa-se um aumento da razão C/N de 6,75 mmol/g para 11,46 mmol/g. Este aumento ocorreu devido à incorporação do anidrido malêico à superfície do polissacarídeo. Com o aumento da proporção do anidrido no material QM 1/5, essa razão passou para 12,79 mmol/g e na proporção QM 1/10 aumentou para 13,26 mmol/g. Ou seja, na medida em que se aumentou a proporção do anidrido malêico na reação de modificação, aumentou-se também a razão de C/N do derivado obtido em consequência do aumento da quantidade de carbonos e diminuição do nitrogênio disponível.



**Figura 1** – Reação do anidrido malêico com a quitosana.

Os espectros de infravermelho da quitosana (Q) e de seus derivados (QM 1/2, QM 1/5 e QM 1/10) estão ilustrados na Fig. 1.

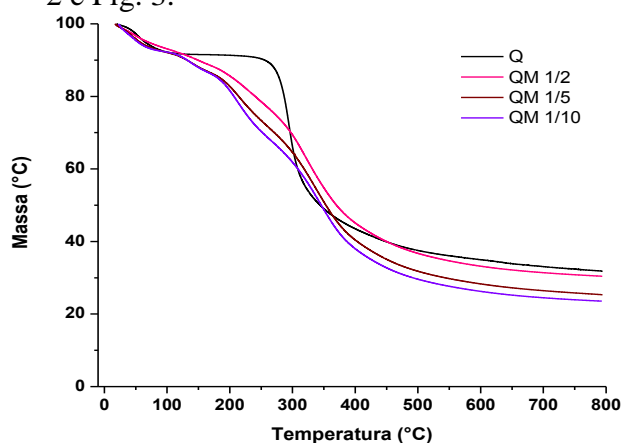


**Figura 2** – Espectros na região do infravermelho da quitosana não modificada Q e das formas quimicamente modificadas QM1/2, QM1/5 e QM1/10.

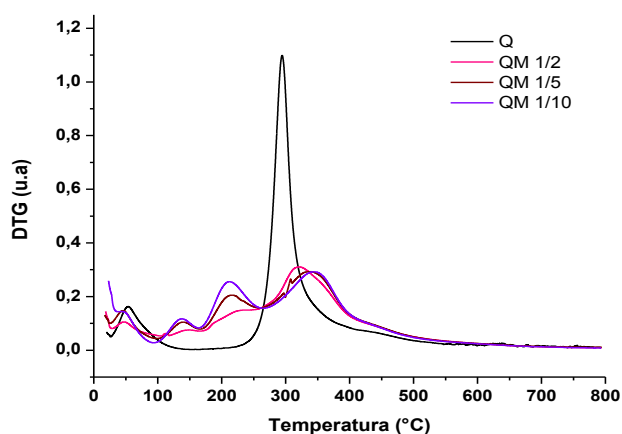
A quitosana apresenta uma banda intensa e larga na região de  $3400\text{ cm}^{-1}$  que é referente às vibrações de estiramento dos grupos OH das hidroxilas da sua estrutura [3], assim como os grupos N-H das unidades acetiladas do copolímero. Entre  $2900\text{--}2880\text{ cm}^{-1}$  aparecem bandas características de estiramento C-H simétricos e assimétricos. Outras absorções que são características do polissacarídeo são a banda em  $1051\text{ cm}^{-1}$  que é atribuída ao estiramento C-O-C do anel glicopiranosídeo e a absorção em  $1161\text{ cm}^{-1}$  que é associada à ligação beta glicosídica entre os carbono 1 e 4 da quitosana [4].

Os derivados de quitosana com o anidrido malêico apresentaram as bandas referentes aos estiramentos de C=O de ácidos carboxílicos em  $1720\text{ cm}^{-1}$  [5]. A banda em  $1634\text{ cm}^{-1}$  foi atribuída ao estiramento C=C. A deformação O=C-O-R é observado com uma leve intensificação da banda em  $1158\text{ cm}^{-1}$  que sugere a presença de éster com a carbonila conjugada com uma insaturação.

As análises termogravimétricas e suas derivadas da quitosana não modificada (Q) e quimicamente modificada com anidrido malêico (QM1/2, QM1/5 e QM1/10) são mostradas na Fig. 2 e Fig. 3.



**Figura 3** - Curvas TGA de Q, QM1/2, QM1/5 e QM1/10.



**Figura 4** – Curvas DTG de Q, QM1/2, QM1/5 e QM1/10.

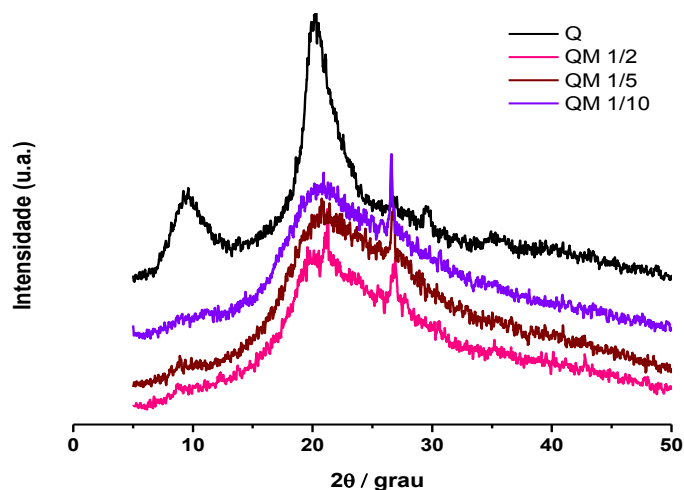
Para o material na forma modificada, QM1/2, QM1/5 e QM1/10 é possível observar quatro estágios de degradação. As porcentagens de perda de massa para QM1/2 foi de 6, 5, 12 e 46%. Para QM1/5 as porcentagens de perda de massa foram de 8, 6, 15 e 46%. Para QM1/10 as porcentagens foram de 8, 6, 18 e 45%.

O surgimento de mais etapas de degradação nos materiais modificados, em comparação com o original, pela metodologia proposta, corrobora para a efetivação da modificação química. Como se pode observar na Tabela 2, as primeiras etapas de degradação dos materiais modificados são em uma temperatura inferior ao material original o que sugere que estes materiais são menos estáveis.

**Tabela 2** – Temperaturas Máximas de decomposição e variação da massa em porcentagem nos estágios 1°, 2°, 3° e 4° para as amostras Q e seus derivados.

Amostra	Temperaturas Máximas de decomposição(°C)				Variação da massa (%)			
	1°	2°	3°	4°	1°	2°	3°	4°
Q	54	294	-	-	9	58	-	-
QM1/2	47	150	221	321	6	5	12	46
QM1/5	45	140	215	335	8	6	15	46
QM1/10	51	137	212	345	8	6	18	45

A difratometria de raios X é uma técnica de análise estrutural e microestrutural eficiente na obtenção de informações relativas aos materiais. Os padrões de difração de raios-X da quitosana Q e de seus derivados com anidrido maléico (QM1/2, QM1/5 e QM1/10) são mostrados na Fig. 4.



**Figura 5** - Difratogramas de raios X de Q, QM1/2, QM1/5 e QM1/10.

A quitosana não modificada apresenta um padrão de difração pouco cristalino, como se pode perceber no seu difratograma, com dois picos largos característicos em  $2\theta$  igual a 9 e 20°. Os materiais modificados QM1/2, QM1/5 e QM1/10 apresentaram picos próximo a  $2\theta$  igual a 9 e 20°.

O que se observa é que ocorre uma redução da cristalinidade das quitosanas modificadas em relação à quitosana original e isto se deve provavelmente devido à entrada dos novos grupos funcionais carboxílicos na sua cadeia polimérica que promovem o rompimento de ligações de hidrogênio intermoleculares da estrutura da quitosana [6].

## Conclusões

As técnicas de caracterização utilizadas mostraram que a síntese de novos derivados de quitosana e anidrido maléico, nas proporções analisadas, foi obtida. A análise elementar mostrou que a razão C/N aumenta com o aumento da proporção dos anidridos e as incorporações dos anidridos na quitosana foram observadas através das mudanças nos espectros de infravermelho. A análise termogravimétrica dos materiais mostraram variações nos perfis de degradação e o DRX das quitosanas modificadas mostrou que a cristalinidade dos derivados foi reduzida.

## Agradecimentos

Os autores agradecem a Universidade Federal do Piauí – UFPI, o Laboratório de Materiais Avançados – LIMAV e ao CNPq.

## Referências Bibliográficas

1. S. K. Shukla; A. K. Mishra; O. A. Arotiba; B. B. Mamba *International Journal of Biological Macromolecules*. 2013, 59, 46.
2. C. Moreira; H. Oliveira; L.R. Pires; S. Simões; M. A. Barbosa; A.P. Pêgo *Acta Biomaterialia*. 2009, 5, 2995.
3. H. Liu; Y. Zhao; S. Cheng; N. Huang; Y. Leng *Journal of Applied Polymer Science*. 2011, 124, 2641.
4. R. M. Silverstein; F. X. Webster in *Identificação espectrométrica de compostos orgânicos*, Rio de Janeiro, 2013.
5. H. A. A. El-Rehim; N. M. El-Sawy; E. A. Hegazy; A. A. Soliman; A. M. Elbarbary *International Journal of Biological Macromolecules*. 2012, 50, 403.
6. K. S. Sousa, Tese de doutorado em Química, Universidade Estadual de Campinas, 2009.