



BIOCOMPÓSITO QUITOSANA/BENTONITA: INFLUÊNCIA DO TIPO DE ARGILA NA MORFOLOGIA E PROPRIEDADES MECÂNICAS¹

Igor França Vitorino²
Carla Ramalho Costa Braga³
Suédina Maria de Lima Silva⁴

Resumo

Filmes de quitosana/bentonita foram preparados pelo processo de intercalação por solução. O efeito do tipo de bentonita na morfologia e propriedades mecânicas dos filmes foi investigado. Duas bentonitas (Argel e Volclay), provenientes da Bentonit União Nordeste (BUN/Campina Grande/PB/Brasil), foram empregadas na preparação dos bionanocompósitos quitosana/bentonita. Os bionanocompósitos obtidos foram caracterizados por espectroscopia no infravermelho (IV), difratometria de raios X (DRX) e propriedades mecânicas. Os resultados mostram que as cadeias de quitosana foram intercaladas no espaçamento interlamelar (galerias) das bentonitas, formando bionanocompósitos intercalados desordenados. Mostram também que a resistência mecânica e a rigidez dos filmes do biopolímero quitosana aumentaram com a incorporação de bentonita ao mesmo. A bentonita Argel foi mais eficiente no aumento das propriedades mecânicas do biopolímero estudado.

Palavras-chave: Bionanocompósito; Quitosana; Bentonita.

CHITOSAN/BENTONITE BIOCOMPOSITE: INFLUENCE OF KIND OF THE CLAY ON THE MORPHOLOGY AND MECHANICAL PROPERTIES

Abstract

The chitosan/bentonite bio-nanocomposite films were prepared by solution intercalation process. The effect of the kind of bentonite on the morphology and mechanical properties of the films was investigated. The bentonite (Argel e Volclay) was provided by Bentonit União Nordeste-BUN (Campina Grande, Brazil) and used to prepared chitosan/bentonite bio-nanocomposite films. The resulting bio-nanocomposites was investigated by Fourier transform infrared (FTIR), X-ray diffraction (XRD) and tensile mechanical properties. According to the results, the intercalation of chitosan into interlayers of bentonite indicated the formation of the bio-nanocomposite with an intercalated nanostructure. The tensile strength and the modulus of the chitosan biopolymer increased with the incorporation of bentonite. Significant improvements in mechanical property of the chitosa was obtained by incorporating of the Argel bentonite.

Key words: Bio-nanocomposite, Chitosan; Bentonite.

¹ Contribuição técnica ao 66º Congresso Anual da ABM, 18 a 22 de julho de 2011, São Paulo, SP, Brasil.

² Graduação em Engenharia de Materiais, UFCG,

³ Programa de pós-graduação em Engenharia de Materiais, UFCG,

⁴ Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais, UFCG.

1 INTRODUÇÃO

Os polímeros sintéticos produzidos a partir de produtos petroquímicos danificam consideravelmente o ecossistema. Por esta razão há uma necessidade urgente de desenvolver materiais poliméricos renováveis, biopolímeros, materiais que envolvem o uso de componentes atóxicos em sua fabricação e que permitam degradação por um processo de compostagem natural. Polissacarídeo é um candidato muito promissor porque é obtido a partir de produtos naturalmente abundantes e prontamente biodegradáveis. Porém, para obter biopolímeros capazes de competir com polímeros sintéticos faz-se necessário melhorar suas propriedades inclusive estabilidade térmica, propriedades mecânicas e de barreira.⁽¹⁾ Uma alternativa atraente para melhorar as propriedades dos biopolímeros é a incorporação de uma nanofase inorgânica em uma matriz biopolimérica produzindo bionanocompósitos com propriedades inerentes aos seus componentes.

O biopolímero quitosana, o qual é utilizado como matriz polimérica neste estudo é um polissacarídeo amino, biodegradável, atóxico e derivado do processo de desacetilação da quitina (segundo composto orgânico mais abundante da natureza) que constitui a maior fração dos exoesqueletos de insetos e crustáceos. É formada por unidades *N*-acetil-*D*-glicosamina e *D*-glicosamina, mas com predominância de repetição de unidades *D*-glicosamina.⁽²⁾ Devido à sua natureza hidrofílica e policatiónica, em meio ácido, apresenta boa miscibilidade com bentonita sódica podendo ser intercalada entre as lamelas do argilomineral, montmorilonita, por meio de troca catiónica. Por outro lado, grupos funcionais amina protonados ($-NH_3^+$) e hidroxílicos ($-OH$), presentes na quitosana, podem formar ligações de pontes de hidrogênio com os grupos hidroxílicos terminais presentes na montmorilonita, acarretando fortes interações entre a quitosana e a bentonita gerando uma estrutura com ligações cruzadas que afetam fortemente as propriedades macroscópicas do bionanocompósito.⁽³⁾

Este trabalho foi realizado visando avaliar o efeito do tipo de argila, bentonita (Argel e Volclay), na morfologia e propriedade mecânica dos filmes dos bionanocompósitos quitosana/bentonita.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

Quitosana (CS), fornecida na forma de pó pela Polymar, Fortaleza/CE, com grau de desacetilação de 85,7% utilizada sem purificação como matriz polimérica na preparação dos bionanocompósitos.

Bentonita (Argel - ARG e Vollclay - APB), fornecidas pela Bentonit União Nordeste - Campina Grande/Paraíba, sob a forma de pó, com granulometria inferior a 45 μm e com capacidade de troca catiónica de 92 meq/100 g de argila empregada como carga na preparação dos filmes de bionanocompósitos a base de quitosana.

Ácido acético glacial usado como solvente para a quitosana e o hidróxido de sódio, utilizado para ajustar o pH da solução de quitosana bem como assegurar a completa neutralização das membranas de quitosana e dos bionanocompósitos. Estes reagentes são fornecidos pela Vetec.

2.1 Preparação dos Filmes do Bionanocompósito Quitosana / Bentonita

A solução de quitosana foi preparada pela dissolução de 1g de quitosana em 100 ml de uma solução a 1% (v/v) de ácido acético sob agitação magnética a 45°C

por 2h. Obtida a solução polimérica, o pH da mesma foi ajustado para 4,9 com adição de uma solução de hidróxido de sódio 1M sob agitação. Um valor de pH ácido é necessário para promover grupos amina protonados ($-\text{NH}_3^+$) na estrutura da quitosana. Dado que a acidez do grupo amina primário (pK_a) na estrutura da quitosana é 6,3, um valor final de pH igual a 5 na mistura quitosana/argila protonará 95% dos grupos amina.⁽⁴⁾ Em seguida, foram preparadas dispersões bentonita/água destilada na concentração de 1% sob agitação mecânica a 60°C por 5 min. A solução de quitosana foi adicionada às dispersões de bentonita usando razões de quitosana/bentonita equivalentes a 1/1; 5/1 e 10/1 e mantidas sob agitação mecânica a 53°C por 4h. As dispersões quitosana/bentonita foram vertidas em placas petri e acondicionadas em estufa a 50°C, por aproximadamente 20h, para a formação de filmes. Obtidos os filmes, os mesmos foram cobertos com uma solução de hidróxido de sódio a 1M por 30min para assegurar a neutralização dos resíduos de ácido. Em seguida, lavados com água destilada até pH neutro e secos a temperatura ambiente. Os filmes dos bionanocompósitos quitosana/bentonita (Argel - ARG e Vollclay - APB) usando razões equivalentes a 1/1; 5/1 e 10/1 foram codificados como QTS₁/ARG₁; QTS₅/ARG₁; QTS₁₀/ARG₁ e QTS₁/APB₁; QTS₅/APB₁; QTS₁₀/APB₁, respectivamente. Também foram preparados filmes de quitosana, CS, para serem utilizados como padrão.

2.2 Espectroscopia no Infravermelho

Os espectros de absorção no infravermelho dos filmes dos de quitosana e dos bionanocompósitos quitosana/bentonita (Argel - ARG e Vollclay - APB) foram registrados à temperatura ambiente em um espectrômetro Avatar, modelo TM 360 ESP Nicolet, com varredura de 4.000 cm^{-1} a 400 cm^{-1} e resolução máxima de 4 cm^{-1} .

2.3 Difractometria de Raios X

As medidas de DRX foram conduzidas à temperatura ambiente em um equipamento Shimadzu XDR-6000, utilizando radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$), tensão de 40 kV e corrente de 30 mA. Os filmes de quitosana e dos bionanocompósitos quitosana/bentonita (Argel - ARG e Vollclay - APB) foram examinados em um intervalo de 2θ entre 1,5 e 12,0°. A velocidade de varredura foi de 2°/min.

2.4 Propriedade Mecânica

Os filmes de quitosana e dos bionanocompósitos quitosana/bentonita (Argel - ARG e Vollclay - APB) foram submetidos a testes mecânicos de tração de acordo com as normas da ASTM D 882. Os testes de tração foram conduzidos, a temperatura ambiente, em uma máquina EMIC DL1000 usando uma velocidade de 5 mm/s. Os resultados obtidos foram uma média de cinco determinações.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os dados de IV da bentonita (Argel 35 - ARG e vollclay - APB), do filme de quitosana (QTS) e dos bionanocompósitos quitosana/bentonita (QTS₁/ARG₁, QTS₅/ARG₁, QTS₁₀/ARG₁, QTS₁/APB₁, QTS₅/APB₁, QTS₁₀/APB₁), estão apresentados nas Figuras 1a e 1b, respectivamente.

As amostras da bentonita argel 35 (ARG) e vollclay (APB) (Figuras 1 e 2), apresentam as bandas características do silicato e uma banda próxima a 3.627 cm^{-1} , atribuída às vibrações de estiramento estrutural hidroxílico. A banda em 3.403 cm^{-1} corresponde às vibrações de estiramento do grupo OH referente à água adsorvida. A 1.633 cm^{-1} ocorre deformação vibracional do grupamento H-O-H e uma banda a 986 cm^{-1} atribuída às vibrações de estiramento do grupo Si-O-Si.⁽⁵⁾

O espectro de absorção na região do infravermelho do filme de quitosana (QTS) (Figuras 1 e 2), revela a banda em torno de 3.329 cm^{-1} referente ao estiramento axial de OH, sobreposta à banda de estiramento N-H. A banda em 2893 cm^{-1} é atribuída ao estiramento assimétrico do grupo C-H. A banda em 1.647 cm^{-1} está associada à deformação axial C=O da amida primária. A banda em 1.573 cm^{-1} é referente a deformação vibracional do grupo amina protonado (NH_3^+). A banda em 1.375 cm^{-1} pode ser atribuída à deformação axial -CN de grupos amino. A banda intensa em 1.025 cm^{-1} está associada ao estiramento C-O-C dos anéis piranosídicos.^(3,4)

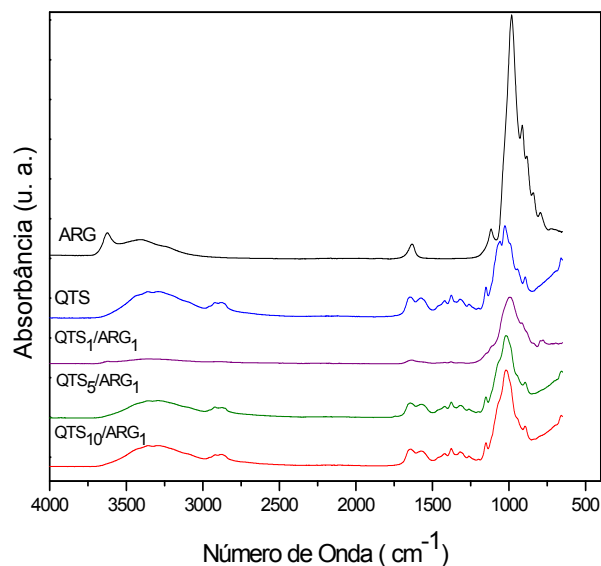


Figura 1: Espectros no infravermelho: bentonita argel - ARG, filme de quitosana – QTS e dos bionanocompósitos (QTS₁/ARG₁, QTS₅/ARG₁, QTS₁₀/ARG₁).

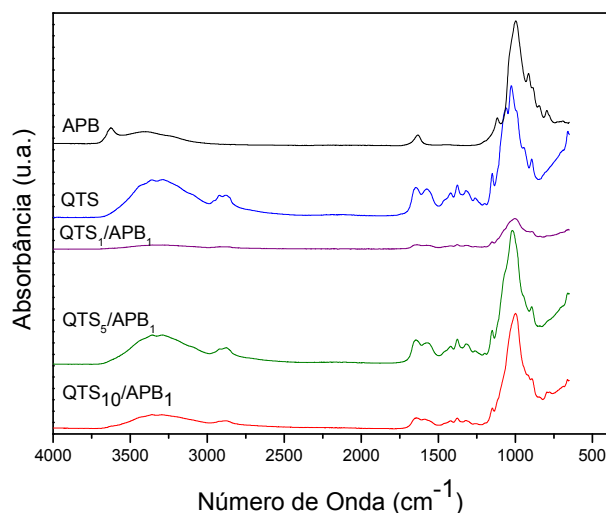


Figura 2: Espectros no infravermelho: vollclay - APB, filme de quitosana – QTS e dos bionanocompósitos (QTS₁/APB₁; QTS₅/APB₁; QTS₁₀/APB₁).

Os filmes dos bionanocompósitos quitosana/ bentonita (QTS₁/ARG₁, QTS₅/ARG₁, QTS₁₀/ARG₁; QTS₁/APB₁; QTS₅/APB₁; QTS₁₀/APB₁) (Figuras 1 e 2), apresentam bandas na faixa de 3.303 cm⁻¹ e 1.647 cm⁻¹ e 1.014 cm⁻¹ que correspondem às bandas de vibração do silicato sobrepostas as bandas de absorção da quitosana. As bandas atribuídas a absorção de quitosana são: 2.893 cm⁻¹, 1.573 cm⁻¹ e 1.375 cm⁻¹. No entanto, a banda em 1.573 cm⁻¹ apresentada na membrana de quitosana referente ao grupo amina protonado (-NH₃⁺) foi deslocada nas membranas dos bionanocompósitos para valores de frequência mais baixos 1.567 cm⁻¹ indicando interação eletrostática entre os grupos amina protonados da quitosana e os sítios de carga negativa presente na estrutura da montmorilonita.⁽³⁾

Para confirmar a efetiva intercalação da quitosana no argilomineral montmorilonita, as membranas dos bionanocompósitos QTS₁/ARG₁, QTS₅/ARG₁, QTS₁₀/ARG₁, QTS₁/APB₁; QTS₅/APB₁ e QTS₁₀/APB₁ também foram caracterizadas por difração de raios-X. O difratograma da bentonita (Argel – ARG e vollclay - APB) (Figuras 3 e 4), mostra um pico de reflexão (001) referente à montmorilonita em torno de 2θ igual a 7,13 e 6,51, correspondendo a uma distância interplanar basal (d₀₀₁), calculada pela equação de Bragg, de 1,24 nm e 1,35 nm, respectivamente.

O difratograma do filme de quitosana (QTS), Figura 2a e 2b, apresenta pico cristalino característico em torno de 2θ = 10°. De acordo com o reportado por Ogawa, Yui e Miya⁽⁶⁾ o pico em torno de 10° está relacionado ao cristal (1). A célula unitária do cristais (1) apresenta os seguintes parâmetros: a = 7,76, b = 10,91, c = 10,30 Å e β = 90°.

Nos bionanocompósitos QTS₁/ARG₁ e QTS₁/APB₁ (Figuras 3 e 4), o pico de reflexão (001) referente à montmorilonita deslocou-se para valores de 2θ de 5,48 e 5,34, correspondendo a uma distância interplanar basal (d₀₀₁) de 1,61 nm e 1,65 nm, respectivamente. Nos bionanocompósitos QTS₅/ARG₁ e QTS₅/APB₁ (Figuras 3 e 4), o pico de reflexão (001) referente à montmorilonita deslocou-se para valores de 2θ de 5,05 e 5,68, correspondendo a uma distância interplanar basal (d₀₀₁) de 1,75 nm e 1,55 nm, respectivamente

Indicando que bionanocompósitos intercalados, para as proporções 1/1 e 5/1, foram obtidos e que possivelmente monomadas de quitosana foram posicionadas entre as camadas do silicato. Tan et al.⁽⁷⁾ considera que valores referente a uma distância interplanar basal (d_{001}) em torno de 2,02 nm indicam que bicamadas de quitosana foram posicionadas entre as camadas da montmorilonita. Esta intercalação é favorecida pela interação eletrostática dos grupos ($-NH_3^+$) da segunda camada com os íons acetato da solução de quitosana tornando-se acessível os sítios para troca aniônica. No bionanocompósito QTS₁₀/APB₁ (Figura 4), o pico de reflexão (001) referente à montmorilonita deslocou-se para valores de 2θ de 4,95, correspondendo a uma distância interplanar basal (d_{001}) de 1,78 nm. E no bionanocompósito QTS₁₀/ARG₁ (Figura 3) o pico correspondente a d_{001} não é observado, indicando a formação de um bionanocompósito esfoliado.

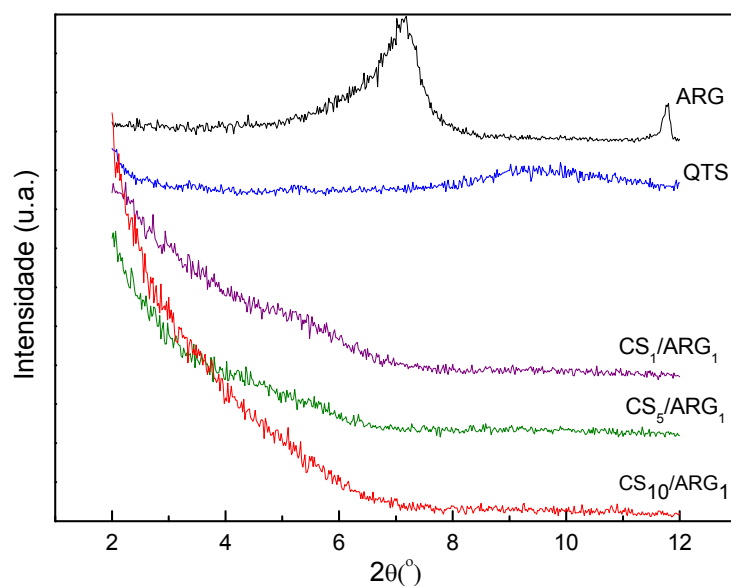


Figura 3: Difratogramas: bentonita argel - ARG, filme de quitosana – QTS e dos bionanocompósitos (QTS₁/ARG₁, QTS₅/ARG₁, QTS₁₀/ARG₁).

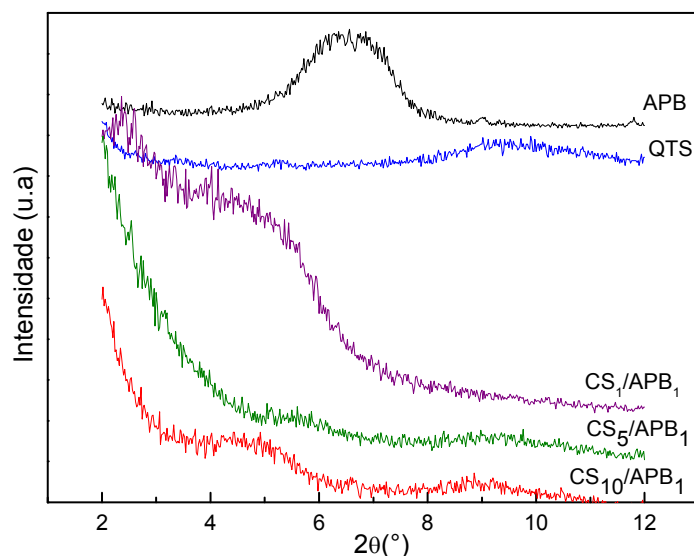


Figura 4: Difractogramas: vollclay - APB, filme de quitosana – QTS e dos bionanocompósitos (QTS₁/APB₁; QTS₅/APB₁; QTS₁₀/APB₁).

Os dados das propriedades mecânicas dos filmes de quitosana (QTS) e dos bionanocompósitos quitosana/bentonita (QTS₁/ARG₁; QTS₅/ARG₁; QTS₁₀/ARG₁ e QTS₁/APB₁; QTS₅/APB₁; QTS₁₀/APB₁) estão apresentados nas Figuras de 5 a 10.

A tensão máxima (Figuras 5 e 6), apresentada pelos filmes de quitosana (QTS) foi de aproximadamente 44,5 MPa, enquanto que a apresentada pelos bionanocompósitos QTS₁/ARG₁, QTS₅/ARG₁ e QTS₁₀/ARG₁ (Figura 7) foi cerca de 44,4 MPa; 45,5 MPa e 49,8 MPa, respectivamente. Isto mostra que a mistura de pequena quantidade de bentonita, proporções de 5/1 e 10/1, com quitosana aumentou em 2,2% e 12% a tensão máxima dos filmes de quitosana. A razão para este aumento pode ser atribuída aos grupos funcionais amina protonados (-NH₃⁺) e hidroxílicos (-OH), presentes na quitosana que podem ter formado ligações de pontes de hidrogênio com os grupos hidroxílicos terminais presentes na bentonita, acarretando fortes interações e gerando uma estrutura com ligações cruzadas, conforme descrito por Darder, Colilla e Ruiz-Hitzky⁽³⁾ em estudo semelhante. Além disso, como o bionanocompósito QTS₁₀/ARG₁ apresentou uma estrutura predominantemente esfoliada, conforme dados de DRX, era esperado o maior aumento de resistência à tração (tensão máxima) para esta composição, devido a maior área de contato quitosana-bentonita quando morfologia predominantemente esfoliada é obtida. Para os bionanocompósitos QTS₁/APB₁; QTS₅/APB₁; QTS₁₀/APB₁ (Figura 6), a tensão máxima obtida foi de 19,7 MPa; 50,6 MPa e 48,0 MPa, respectivamente. Indicando que a mistura de uma pequena quantidade de bentonita, proporções de 5/1 e 10/1, aumenta em torno de 12% a tensão máxima dos filmes de quitosana.

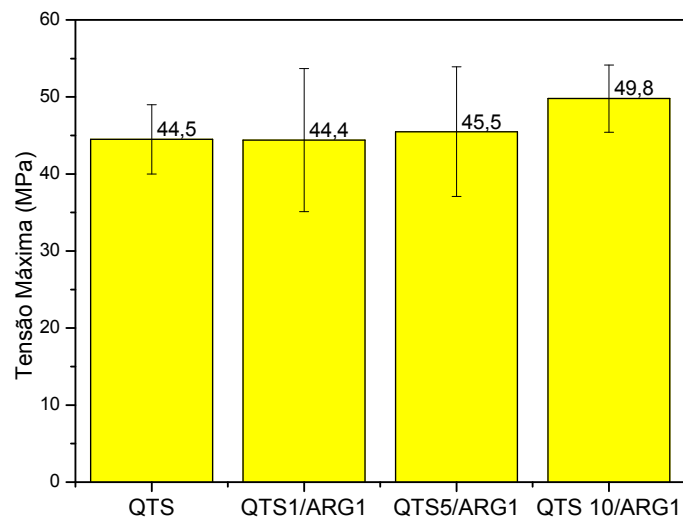


Figura 5: Tensão máxima apresentada pelo filme de quitosana – QTS e dos bionanocompósitos (QTS₁/ARG₁, QTS₅/ARG₁, QTS₁₀/ARG₁).

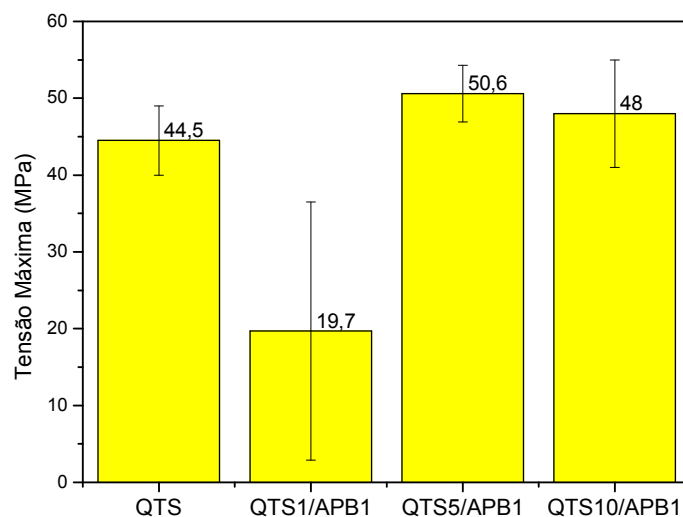


Figura 6: Tensão máxima apresentada pelo filme de quitosana – QTS e dos bionanocompósitos (QTS₁/APB₁, QTS₅/APB₁, QTS₁₀/APB₁).

De acordo com as Figuras 7 e 8, o valor do módulo de elasticidade apresentada pelos filmes de quitosana (QTS) foi 1.774,4 MPa e dos bionanocompósitos (QTS₁/ARG₁, QTS₅/ARG₁, QTS₁₀/ARG₁, QTS₁/APB₁, QTS₅/APB₁ e QTS₁₀/APB₁) foi de aproximadamente 3.026,9 MPa; 3.098,0 MPa; 2.952,4 MPa; 2.179,8 MPa; 2.841,3 MPa e 2.473,1 MPa, respectivamente. Isto indica que o módulo de elasticidade, uma medida indireta da rigidez do material, é influenciado pela incorporação da bentonita a matriz de quitosana. Os filmes dos bionanocompósitos quando comparados com os filmes de quitosana (QTS) apresentaram um aumento em torno de 74,6% e 60,1% com a incorporação a incorporação da bentonita ARG e APB, respectivamente. Portanto, a mistura de uma pequena quantidade de bentonita

a quitosana resultou não somente no aumento da tensão máxima das membranas de quitosana, mas também no aumento da rigidez das mesmas.

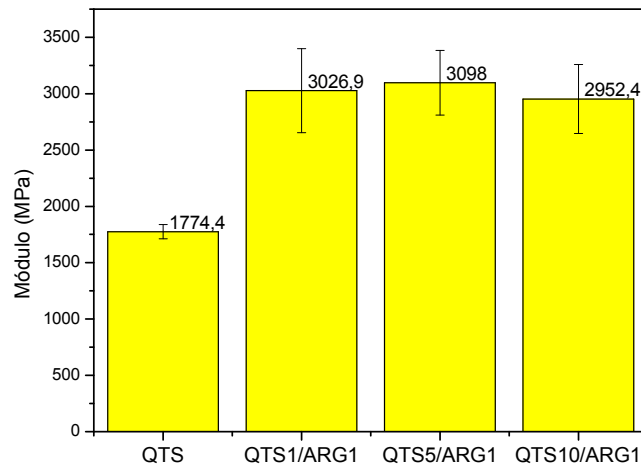


Figura 7: Módulo apresentado pelo filme de quitosana – QTS e dos bionanocompósitos (QTS₁/ARG₁, QTS₅/ARG₁, QTS₁₀/ARG₁).

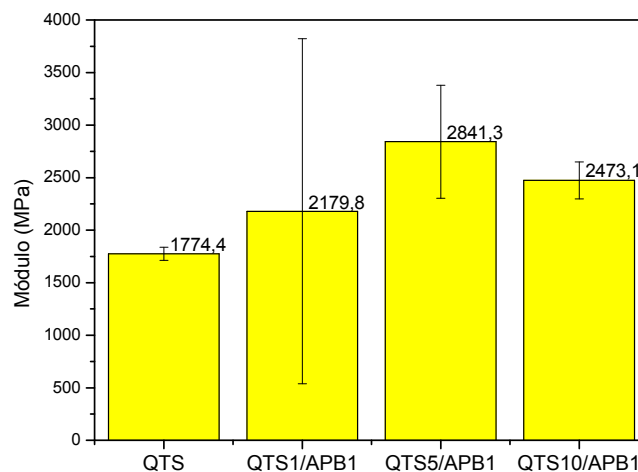


Figura 8: Módulo apresentado pelo filme de quitosana – QTS e dos bionanocompósitos (QTS₁/APB₁, QTS₅/APB₁, QTS₁₀/APB₁).

Com relação ao alongamento na ruptura (Figuras 9 e 10), observa-se o valor para o filme de quitosana (CS) de 8,3 % e para os bionanocompósitos (QTS₁/ARG₁, QTS₅/ARG₁, QTS₁₀/ARG₁, QTS₁/APB₁, QTS₅/APB₁ e QTS₁₀/APB₁) os valores de 3,2%; 2,5%; 3,0%; 1,4%; 3,3%; 3,4%, respectivamente. Acredita-se que dois fatores podem ter contribuído para a redução no alongamento das membranas dos bionanocompósitos quando comparados com o filme de quitosana CS. A formação de ligações cruzadas quando o silicato foi incorporado a matriz de quitosana e a formação de bionanocompósitos. Ambos contribuem para a restrição na mobilidade das cadeias poliméricas e conseqüentemente aumento na rigidez e diminuição no alongamento na ruptura.

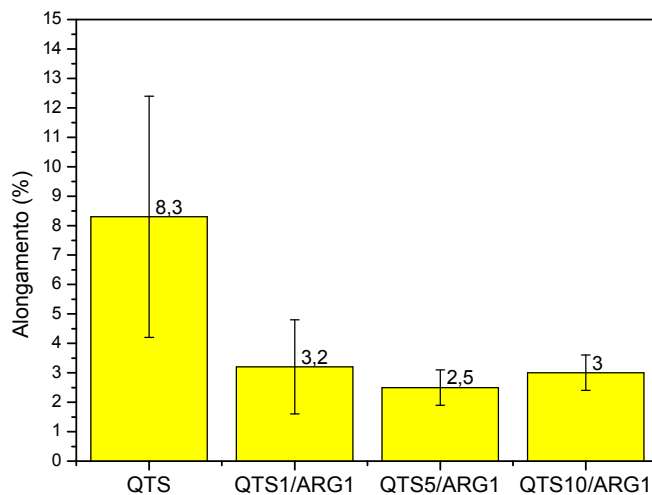


Figura 9. Alongamento apresentado pelo filme de quitosana – QTS e dos bionanocompósitos (QTS₁/ARG₁, QTS₅/ARG₁, QTS₁₀/ARG₁).

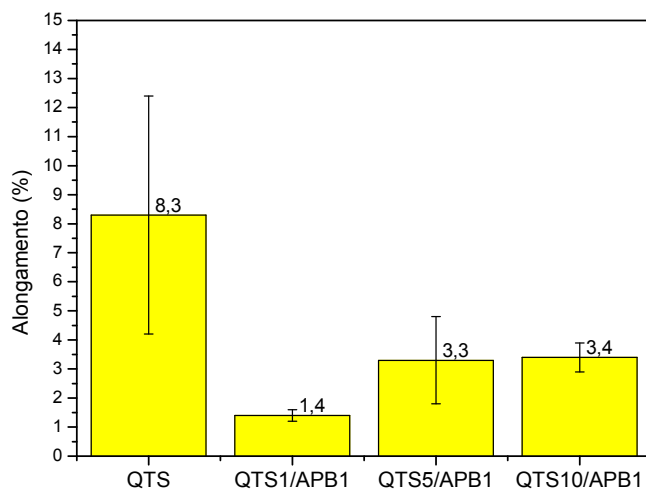


Figura 10: Alongamento apresentado pelo filme de quitosana – QTS e dos bionanocompósitos (QTS₁/APB₁; QTS₅/APB₁; QTS₁₀/APB₁).

4 CONCLUSÕES

Os espectros de infravermelho (IV) dos bionanocompósitos quitosana/bentonita (Argel 35 - ARG e vollclay - APB) nas proporções de 1/1, 5/1 e 10/1 evidenciaram a intercalação da quitosana entre as lamelas do argilomineral montmorilonita.

Os resultados de DRX indicaram que a adição dos silicatos à matriz polimérica, afeta a morfologia dos bionanocompósitos, favorecendo um aumento do espaçamento interplanar basal. A incorporação do silicato APB favoreceu a formação de uma estrutura intercalada para todas as proporções avaliadas. E a incorporação do silicato ARG favoreceu uma estrutura



intercalada para as proporções 1/1 e 5/1 e uma estrutura esfoliada para a proporção 10/1.

Os resultados das propriedades mecânicas evidenciaram que os filmes dos bionanocompósitos apresentaram um aumento na tensão máxima e no módulo quando comparados aos filmes de quitosana.

Agradecimentos

Os autores agradecem a Bentonit União do Nordeste – BUN pela doação da argila bentonita. A RENAMI/INAMI e ao CNPq pelo apoio financeiro.

REFERÊNCIAS

- 1 WANG, S. F.; SHEN, L.; TONG, Y. J.; CHEN, L.; PHANG, I. Y.; LIM, P. Q. Biopolymer chitosan/montmorillonite nanocomposites: Preparation and characterization, *Polymer Degradation and Stability*, v.90, p.123–131, 2005.
- 2 MAJETI, N. V.; KUMAR, R. A review of chitin and chitosan applications, *Reactive & Functional Polymers*, v.46, p.1–27, 2000.
- 3 DARDER, M.; COLILLA, M.; RUIZ-HITZKY, E. Biopolymer-Clay Nanocomposites Based on Chitosan Intercalated in Montmorillonite, *Chemistry of Materials*, v.15, p.3774–80, 2003.
- 4 COSTA, E. S.; MANSUR, H. S., *Química Nova*, v.31, p.1460–1466, 2008.
- 5 Madejová, J., *Vib Spectrosc*, v.31, p.1, 2003.
- 6 OGAWA K, YUI T, MIYA M., *Biosci Biotechnol Biochem*, v.56, p.858, 1992.
- 7 TAN, W., ZHANG, Y., SZETO, Y., LIAO, L., A novel method to prepare chitosan /montmorillonite nanocomposites in the presence of hydroxy-aluminum oligomeric cations, *Composites science and technology*, v.68, p.2917-2921, 2007.

