

USO DA MONTMORILONITA COMO AGENTE DE RETICULAÇÃO PARA A QUITOSANA

Rossemberg C. Barbosa¹; Rosemary S. Cunha Lima¹; Carla R. Costa Braga¹;
Marcus V. Lia Fook²; Suédina M. Lima Silva²

¹Programa de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da UFCG, Av.
Aprígio Veloso, 882, 58109-970 Campina Grande - rossic@hotmail.com.br

²Departamento de Engenharia de Materiais da UFCG.

RESUMO

A montmorilonita tem sido a carga inorgânica mais comumente empregada na obtenção de nanocompósitos poliméricos. Visando avaliar seu efeito como agente de reticulação para a quitosana, utilizou-se uma montmorilonita sódica, Cloisite® Na⁺ fornecida pela Southern Clay Products, Texas/USA. Para a reticulação da quitosana foram preparadas dispersões de quitosana/ Cloisite® Na⁺ em diferentes proporções e os filmes obtidos caracterizados por espectroscopia no infravermelho (FTIR), difração de raios X (DRX) e análise termogravimétrica (TG). Os resultados indicaram que a Cloisite® Na⁺ foi eficiente na reticulação da quitosana e poderá ser usada em substituição ao ácido sulfúrico, que é um dos meios mais empregados como agente reticulante da quitosana.

Palavras-chave: montmorilonita, quitosana, agente de reticulação, nanocompósito

INTRODUÇÃO

As montmorilonitas são argilominerais trifórmicos 2:1, ou seja, consiste de duas folhas tetraédricas envolvendo uma folha central octaédrica, unidas entre si por oxigênios comuns às folhas para formar uma camada. Nas posições tetraédricas pode haver substituição isomórfica em percentagem moderada (cerca de 15%) do Si⁴⁺ por Al³⁺. Estas substituições isomórficas, no retículo do mineral, geram cargas negativas e as camadas ficam eletricamente desequilibradas com uma deficiência de aproximadamente 0,66 cargas positivas por célula unitária. Esta deficiência é equilibrada principalmente por cátions hidratados denominados cátions trocáveis (Na⁺, Mg²⁺, Ca²⁺, Al³⁺ e Fe³⁺), que são fixados reversivelmente nos espaços entre as camadas (80 %) e nas superfícies laterais das camadas (20%) mantendo assim o equilíbrio elétrico ^(1,2). Em dispersão aquosa ou em meio úmido o argilomineral,

montmorilonita, possui a capacidade de trocar os cátions hidratados através de reações de troca catiônica, sem promover modificação na estrutura cristalina ⁽³⁾.

Na obtenção dos nanocompósitos poliméricos a montmorilonita é considerada a carga inorgânica mais utilizada. A grande importância desta carga se deve ao fato de que uma pequena quantidade destas partículas super finas, uniformemente dispersas em uma matriz polimérica, poder atuar como agente de reticulação e resultar em melhoramentos das propriedades do polímero como módulo elástico, resistência mecânica, resistência térmica, estabilidade dimensional, propriedades de barreira, retardância de chama e propriedades ópticas ⁽⁴⁾.

Dentre os biopolímeros utilizados na obtenção de nanocompósitos poliméricos, destaca-se a quitosana (segundo composto orgânico mais abundante da natureza) um polissacarídeo natural, derivado da desacetilação da quitina encontrada principalmente em carapaças de crustáceos. Composta por unidades *N*-acetil-*D*-glicosamina e *D*-glicosamina em proporções variáveis, mas com predominância das unidades *D*-glicosamina. A razão de *D*-glicosamina/*N*-acetil-*D*-glicosamina se refere ao grau de desacetilação. O grau de desacetilação é um fator que depende da fonte da quitosana, bem como do método de preparação e pode variar desde 30% até quase 100%. As propriedades físicas da quitosana tais como cristalinidade, energia superficial e degradação também variam com o grau de desacetilação do polímero. Destacando-se ainda por ser de baixo custo, renovável, de grande importância econômica e ambiental ^(5,6). Devido à natureza hidrofílica e policatiônica da quitosana, em meio ácido, este biopolímero apresenta boa miscibilidade com a montmorilonita sódica e pode ser intercalada entre as lamelas do argilomineral por meio de troca catiônica. Como a quitosana apresenta grupos funcionais amino (-NH₂) e hidroxílicos (-OH), esses grupos funcionais podem formar ligações de pontes de hidrogênio com os grupos hidroxílicos terminais presentes na montmorilonita, acarretando fortes interações entre a quitosana e a montmorilonita ⁽⁷⁾.

Visando avaliar o efeito da montmorilonita como agente de reticulação para a quitosana, obteve-se e caracterizou-se filmes de quitosana e filmes do nanocompósito quitosana (CS)/montmorilonita sódica - Cloisite® Na⁺ (CL) por espectroscopia no infravermelho (FTIR), difração de raios-X (DRX) e análise termogravimétrica (TG).

MATERIAIS E MÉTODOS

Materiais

Quitosana (CS) fornecida na forma de pó pela Polymar – Fortaleza/CE com grau de desacetilação de 90% e utilizada sem purificação.

Montmorilonita sódica comercial - Cloisite® Na⁺ (CL), fornecida pela Southern Clay Products/Texa/EUA, sob a forma de pó, com uma CTC de 90 meq/100g de argila. Foi usada como agente reticulante da quitosana.

Ácido acético glacial, fornecido pela Vetec, usado como solvente para a quitosana. E hidróxido de sódio, também fornecido pela Vetec, foi usado para ajustar o pH da solução polimérica e remover o ácido acético residual.

Métodos

Filmes de Quitosana

A solução de quitosana foi preparada pela dissolução de 1g de quitosana em 100ml de uma solução a 1% (v/v) de ácido acético sob agitação magnética a 45⁰C por 2h. Em seguida, a solução polimérica foi filtrada a vácuo para remover o material insolúvel. O filtrado foi vertido em placas de petri e acondicionado em estufa a 50⁰C por 20h para evaporação do solvente e formação do filme. Após a secagem, adicionou-se aos filmes uma solução de hidróxido de sódio a 1M a fim de assegurar sua completa neutralização. Em seguida, os filmes foram lavados com água destilada até pH neutro e secos a temperatura ambiente. Os filmes de quitosana foram codificados como CS.

Filmes de Quitosana (CS) / Montmorilonita Sódica - Cloisite® Na⁺ (CL)

Para obtenção dos filmes do nanocompósito quitosana (CS)/ montmorilonita sódica - Cloisite® Na⁺ (CL), o procedimento de preparação foi realizado em duas etapas:

1ª Etapa: Preparação da solução de quitosana

A solução de quitosana foi preparada utilizando a metodologia citada anteriormente. 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.

2ª Etapa: Preparação dos Filmes dos Nanocompósitos Quitosana / Montmorilonita sódica comercial - Cloisite® Na⁺ (CL)

Nesta etapa foram preparadas dispersões montmorilonita sódica - Cloisite® Na⁺ (CL)/água destilada na concentração de 1% sob agitação mecânica a 60°C por 5 min. Em seguida, foi adicionada a solução de quitosana, nas proporções 1:1, 5:1 e 10:1, às dispersões de montmorilonita sódica - Cloisite® Na⁺ (CL)/água e mantidas sob agitação mecânica a 60°C por 4h. As dispersões quitosana/ montmorilonita sódica - Cloisite® Na⁺ (CL) 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 5h para assegurar a neutralização dos resíduos de ácido. Em seguida, os filmes foram lavados com água destilada até pH neutro e secos a temperatura ambiente. Os filmes do nanocompósito quitosana/ montmorilonita sódica comercial - Cloisite® Na⁺ (CL) nas proporções de 1:1, 5:1 e 10:1 foram codificados como CS₁/CL₁, CS₅/CL₁ e CS₁₀/CL₁, respectivamente.

CARACTERIZAÇÃO

Os filmes de quitosana e quitosana/ montmorilonita sódica comercial - Cloisite® Na⁺ (CL) foram caracterizados por espectroscopia no infravermelho (FTIR), difração de raios-X (DRX) e análise termogravimétrica (TG).

Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

As análises utilizando a técnica de espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier dos filmes de quitosana e dos filmes dos nanocompósitos quitosana/ montmorilonita sódica - Cloisite® Na⁺ (CL) foram realizados em um espectrômetro AVATAR TM 360 ESP Nicolet com varredura de 4000 a 400 cm⁻¹.

Difração de Raios-X (XRD)

As análises de difração de raios X foram conduzidas em aparelho XRD-6000 Shimadzu, utilizando radiação K α do cobre (1,5418 Å), tensão de 40kV e corrente 30mA. Os filmes de quitosana e dos nanocompósitos quitosana/ montmorilonita sódica - Cloisite® Na⁺ (CL) foram examinados em um intervalo de 2 θ entre 1,5 e 30,0

graus a uma velocidade de 1°/min. O espaçamento interplanar basal (d_{001}) das argilas nas formas puras e nos nanocompósitos a base de quitosana foi determinado por meio da lei de Bragg.

Análise Termogravimétrica (TG)

As análises termogravimétricas foram realizadas em um aparelho Shimadzu TGA-50. Os filmes de quitosana e dos nanocompósitos quitosana/ montmorilonita sódica - Cloisite® Na⁺ (CL) foram aquecidos a partir de 30 °C até 900 °C a uma taxa de 10 °C/min sob atmosfera de ar, com fluxo de 50 ml/min.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os dados de FTIR referentes a montmorilonita sódica comercial - Cloisite® Na⁺ (CL), do filme de quitosana – CS e dos filmes dos nanocompósitos quitosana (CS)/ montmorilonita sódica - Cloisite® Na⁺ (CL) nas proporções de 1:1, 5:1 e 10:1 estão apresentados na Fig. 1.

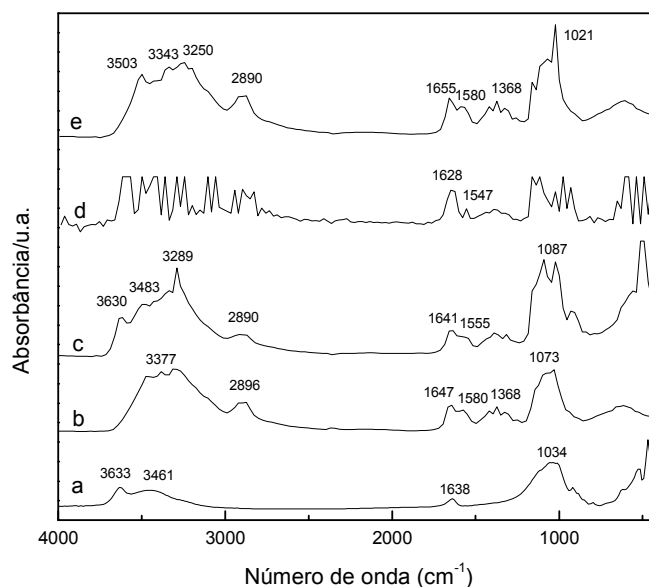


Fig.1 Espectros no infravermelho: (a) da montmorilonita sódica comercial - Cloisite® Na⁺ (CL), (b) do filme de quitosana - CS, (c) do filme CS/CL 1:1, (d) do filme CS/CL 5:1 e (e) do filme CS/CL 10:1.

Para a amostra de montmorilonita, Fig. 1(a), observa-se as bandas características do silicato, uma banda próxima de 3630 cm⁻¹ atribuída às vibrações

de estiramento estrutural hidroxílico. Em aproximadamente 3461 cm^{-1} observa-se vibrações de estiramento do grupo OH referente à água adsorvida. A 1638 cm^{-1} deformação vibracional do grupamento H-O-H e uma banda a 1034 atribuída as vibrações de estiramento do grupo Si-O-Si.

A banda vibracional a 1580 cm^{-1} corresponde a deformação vibracional do grupo amina protonado ($-\text{NH}_3^+$) no filme de quitosana, Fig. 1(b). Que dependendo da quantidade de quitosana intercalada é deslocado em direção a valores de frequência mais baixos nos filmes dos nanocompósitos, Fig. 1(c, d, e) indicando interação eletrostática entre os grupos protonados e os sítios de carga negativa presente na estrutura da montmorilonita.

Para confirmar a efetiva intercalação da quitosana na montmorilonita as amostras dos filmes do nanocompósito quitosana CS/CL nas proporções de 1:1, 5:1 e 10:1 também foram caracterizadas por difração de raios-X. O difratograma da montmorilonita sódica - Cloisite® Na^+ (CL), Fig.2(a), mostra um pico de reflexão em torno de $2\theta = 7,0$, correspondendo a uma distância interplanar basal (d_{001}) de $1,49\text{ nm}$, calculada pela equação de Bragg.

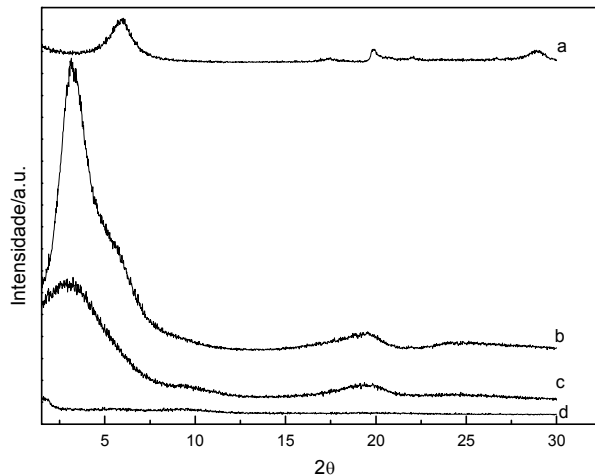


Fig.2 Difratograma (a) da montmorilonita sódica - Cloisite® Na^+ (CL) e dos filmes do nanocompósito quitosana (CS)/CL preparados nas proporções de (b) 1:1, (c) 5:1 e (d) 10:1.

Após a incorporação da quitosana (CS) na dispersão da montmorilonita em proporções de 1:1 e 5:1, Fig. 2(b) e (c), o pico (001) da montmorilonita deslocou-se para 2θ em torno de $3,0$ e o valor de (d_{001}) $2,71\text{ nm}$ e $2,96\text{ nm}$, respectivamente.

Indicando que bicamadas de quitosana foram posicionadas entre as camadas da montmorilonita e que nanocompósitos intercalados foram obtidos, conforme resultados obtidos por Tan et. al ⁽⁸⁾. 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. Quanto à intensidade dos picos de difração, observa-se um pico mais intenso para a proporção 1:1 e um pico menos intenso para a proporção 5:1 indicando que o nanocompósito obtido é do tipo intercalado ordenado e intercalado desordenado, respectivamente. Quando a proporção de quitosana para montmorilonita aumentou para 10:1, Fig. 2(d), o pico correspondente a d_{001} não é observado, significando a formação um nanocompósito esfoliado.

A estabilidade térmica da montmorilonita sódica - Cloisite[®] Na^+ (CL), do filme de quitosana (CS) e dos filmes dos nanocompósitos quitosana (CS)/ montmorilonita sódica - Cloisite[®] Na^+ (CL) nas proporções de 1:1, 5:1 e 10:1 foram investigadas por TGA sob um fluxo de ar (Fig.3). E suas etapas de decomposição com suas respectivas perdas de massa sumarizadas na Tabela.1.

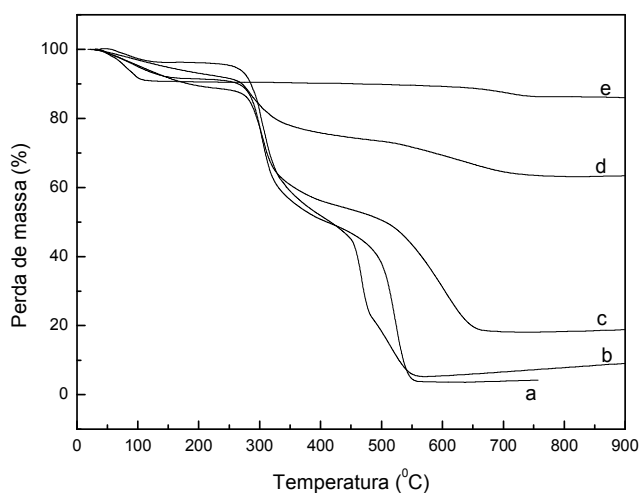


Fig.3 Curvas de TGA: (a) do filme de quitosana (CS), (e) da montmorilonita sódica - Cloisite[®] Na^+ (CL) e (b) 10:1, (c) 5:1, (d) 1:1 dos filmes dos nanocompósitos CS/CL.

Tabela.1 Etapas de decomposição

	Desidratação			Degradação do surfactante			Degradação dos resíduos carbonaceos		
Amostras	T ₀ (°C)	T _{máx.} (°C)	Δm (%)	T ₀ (°C)	T _{máx.} (°C)	Δm (%)	T ₀ (°C)	T _{máx.} (°C)	Δm (%)
CS	44	71	8,30	280	304	41,48	494	523	46,37
CS/CL 1:1	34	86	7,59	261	308	18,34	510	618	11,03
CS/CL 5:1	40	111	11,26	281	304	34,41	515	600	36,07
CS/CL 10:1	53	80	4,02	279	305	44,61	449	513	46,30

A curva de TGA da quitosana, Fig. 3(a), apresenta três perdas de massa distintas. A primeira com temperatura máxima a 71°C associada com a perda de água em torno de 8%. A segunda com temperatura máxima a 304°C correspondente a degradação e desacetilação da quitosana com resíduo sólido em torno de 50%. E a terceira e última etapa apresenta temperatura de decomposição máxima a 523°C atribuída a degradação oxidativa dos resíduos *carbonaceous* formado durante a segunda etapa.

Os filmes dos nanocompósitos (CS/CL 10:1, CS/CL 5:1 e CS/CL 1:1), Fig. 3(b, c e d), exibem uma significativa estabilidade quanto à perda de massa, especialmente a altas temperaturas (> 350°C) quando comparadas com o filme de quitosana. Portanto, a estabilidade térmica do filme de quitosana aumenta sistematicamente com o aumento do teor de montmorilonita, a qual é extremamente estável termicamente e apresenta mais de 90% de resíduo sólido a 750 °C. A montmorilonita atua como uma barreira de aquecimento e promove, após a decomposição térmica, a formação de resíduos *carbonaceous* que favorecem a redução da taxa de decomposição. Os resultados obtidos estão de acordo com os reportados por Wang et. al ⁽⁹⁾.

CONCLUSÕES

Os espectros de infravermelho (FTIR) dos filmes dos nanocompósitos quitosana/ montmorilonita sódica - Cloisite® Na⁺ nas proporções de 1:1, 5:1 e 10:1 evidenciaram a intercalação da quitosana que foi confirmada pelos dados de difração de raios-X (DRX).

Os resultados de DRX indicam que filmes de nanocompósitos com estrutura intercalada foram formados quando a quitosana (CS) foi incorporada à dispersão da montmorilonita sódica - Cloisite® Na⁺ (CL), nas proporções de 1:1, 5:1. E que filmes de nanocompósitos com estrutura esfoliada foram obtidos na proporção CS/CL de 10:1.

Os resultados de TG evidenciaram que a estabilidade térmica dos filmes dos nanocompósitos quitosana/montmorilonita sódica - Cloisite® Na⁺ aumenta sistematicamente com o aumento do teor de montmorilonita. Portanto, a montmorilonita foi eficiente na reticulação da quitosana.

REFERÊNCIAS

- 1 - QIN, H.; ZHAO, C.; ZHANG, S.; CHEN, G.; YANG, M. Photo-oxidative degradation of polyethylene/montmorillonite nanocomposite, ***Polymer Degradation and Stability***, v. 81, p. 497-500, 2003.
- 2 - AWAD, W. H.; GILMAN, J. W.; NYDEN, M; HARRIS, R. H.; SUTTO, T. E.; CALLAHAN, J.; TRULOVE, P. C.; DELONG, H. C.; FOX, D. M. Thermal degradation studies of alkyl-imidazolium salts and their application in nanocomposites. ***Thermochimica Acta***, v. 409, p. 3-11, 2004.
- 3 - SOUZA SANTOS, P. ***Ciência e tecnologia de argilas***. v. 2 , ed.2. São Paulo: Edgard Blucher Ltda, 1992.
- 4- UTRACKI, L. A. Clay-Containing Polymeric Nanocomposites. ***Crewe: RAPRA***, v. 1, p. 73-96, 2004.
- 5 - HIRANO, S.; SEINO, H.; AKIYAMA, Y. NONAKA, I. In ***Progress in Biomedical Polymers***, 1990; p. 283.
- 6 - MAJETI N.V. & KUMAR R. A review of chitin and chitosan applications. ***Reactive & Functional Polymers***, v.46, p.1-27, 2000.
- 7 - DARDER M, COLILLA M, RUIZ-HITZKY E. Biopolymer-clay nanocomposites based on chitosan intercalated in Montmorillonite. ***Chem Mater***, v.15, p.3774-80, 2003.

8 - 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**. 2007.

9 - WANG, S. F., SHEN, L., TONG, Y. J., CHEN, L., PHANG, I. Y., LIM, P. Q., et al. Biopolymer chitosan/montmorillonite nanocomposites: preparation and characterization. **Polym degrad stab**, v. 90, p. 123-31, 2005.

USE OF THE MONTMORILLONITE AS CROSSLINK AGENTS FOR CHITOSAN

ABSTRACT

The montmorillonite (the main constituent of bentonite) has been the most commonly used inorganic load in the formation of nanocomposites chitosan / layered silicate. To evaluate its effect as an agent for the reticulation of chitosan, a sodium montmorillonite, Cloisite® Na⁺, supplied by Southern Clay Products, Texas / USA was used. For the reticulation of chitosan dispersions of chitosan / Cloisite® Na⁺ were prepared in different proportions and the obtained films characterized by infrared spectroscopy (FTIR), X-ray diffraction (XRD) and thermogravimetric analysis (TG). The results indicated that the Cloisite® Na⁺ was for efficient and the reticulation of the chitosan and can be used in place of sulfuric acid, which is one of the most common reticulants for chitosan.

Key-words: montmorillonite, chitosan, crosslink agents, nanocomposites