

## MACROESFERAS DE ALUMINA-QUITOSANA PRODUZIDAS POR GELCASTING

<sup>1</sup>Rafael Salomão\*, <sup>1,2</sup>Jamile Brandi

1) G. Pesquisa “Soluções Integradas em Manufatura e Materiais Cerâmicos”  
Departamento de Engenharia de Materiais (SMM), Escola de Engenharia de São  
Carlos (EESC), Universidade de São Paulo (USP)  
Avenida Trabalhador São-carlense 400 CEP 13566-590

2) Universidade Federal do ABC (UFABC)  
Rua da Catequese 242, 09090-400 Santo André, SP – Brasil

rsalomao@sc.usp.br ou jamilebrandi@gmail.com

### RESUMO

*A quitosana é um polímero natural e renovável obtido a partir da desacetilação da quitina, um polissacarídeo extraído de carapaças de crustáceos. Além da boa resistência mecânica e baixa toxicidade, soluções aquosas de quitosana permitem a dispersão de vários tipos de partículas cerâmicas, como  $Al_2O_3$ ,  $ZrO_2$ ,  $TiO_2$  e SiC. Diversos trabalhos descrevem a combinação dessas partículas com quitosana em métodos de consolidação tipo gelcasting para preparação de peças monolíticas, onde esse polímero atua como ligante. Neste trabalho, macroesferas (~ 0,5 mm) de alumina e quitosana foram produzidas. Inicialmente, as condições ideais de pH para dispersão da alumina em presença de quitosana foram determinadas por meio de medidas de potencial Zeta e turbidimetria. Em seguida, uma extrusora pneumática foi desenvolvida para gotejar a suspensão de alumina-quitosana em um banho coagulante. Após a formação das esferas, variando-se a temperatura de secagem e sinterização, diferentes níveis de porosidade e área superficial foram obtidos.*

*Palavras-chave: Estruturas porosas, alumina, quitosana, gelcasting.*

### 1. INTRODUÇÃO

Quitosana é um polímero natural obtido a partir da desacetilação alcalina da quitina, um polissacarídeo extraído de carapaças de crustáceos marinhos (camarões e caranguejos, principalmente). Diversos trabalhos descreveram as possibilidades de combinação da quitosana com partículas cerâmicas para aplicações como estruturas biomiméticas<sup>(1-3)</sup>, membranas para remediação de águas contaminadas<sup>(4-6)</sup> e consolidação de suspensões em geometrias complexas<sup>(7-9)</sup>. Nesse último caso, a quitosana atua como um agente ligante que, além consolidar as partículas e fornecer

resistência mecânica à peça verde, também apresenta boa biocompatibilidade e baixa toxicidade durante o manuseio e nas etapas de calcinação e sinterização.

Em meio aquoso, a quitosana se comporta como um polieletrólito catiônico e torna-se solúvel em pH's ácidos devido à conversão dos grupos glucosamina ( $R-NH_2$ ) em  $(R-NH_3^+)^{(10)}$ . Para que a quitosana possa ser utilizada em processos tipo *gelcasting*, dois requisitos devem ser simultaneamente satisfeitos: i) a dispersão e estabilização das partículas cerâmicas deve ser possível em pH entre 2 e 5, e em temperaturas entre 20-70°C para permitir que a quitosana permaneça dissolvida; e ii) as partículas devem possuir cargas superficiais positivas. Do contrário, com o aumento do pH ou do caráter aniônico do meio, as moléculas de quitosana formam um gel e precipitam. Com base nesses critérios, trabalhos na literatura descrevem a combinação desse polímero com alumina e zircônia<sup>(8)</sup>, SiC<sup>(9)</sup>, Al(OH)<sub>3</sub><sup>(12)</sup> e hidroxiapatita<sup>(2)</sup>.

Na produção de formas complexas e volumosas a partir de suspensões cerâmicas com quitosana por meio de processos *gelcasting*, a consolidação das partículas ocorre em duas etapas sequenciais. Inicialmente é necessário induzir a formação de ligações cruzadas no polímero (com glutaraldeído, glicerol ou epícloridrina), que gelifica o sistema e restringe o movimento das partículas. Em seguida, a etapa de secagem faz as moléculas de quitosana precipitarem e se encolherem aumentando ainda mais a resistência do sistema. O primeiro passo é necessário para impedir a retração volumétrica causada pela secagem que geralmente ocorre em sistemas sem ligante<sup>(11)</sup>. Outras estratégias de consolidação envolvem ainda o processo tipo *tapecasting* e a evaporação de filmes finos, por exemplo, onde a secagem é o mecanismo principal de consolidação.

Este estudo apresenta um novo processo do tipo *gelcasting* de consolidação, onde variações súbitas de pH são empregadas para precipitar o polímero e produzir macroesferas de alumina e quitosana (0,5-1 mm). Essa nova metodologia emprega um teor bastante reduzido de quitosana (2,6 %massa), não utiliza agentes reticulantes tóxicos e permite que a porosidade e a área superficial das esferas sejam ajustadas de acordo com a aplicação desejada.

## 2. MATERIAIS E MÉTODOS

Detalhes das matérias primas empregadas e das composições testadas são apresentados na Tabela 1.

Tabela 1: Propriedades das matérias primas utilizadas.

<b>Alumina<sup>a</sup></b>			
Análise química (%massa; típico)	Na <sub>2</sub> O: 0,08; Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 0,02; SiO <sub>2</sub> : 0,03; CaO: 0,02; MgO: 0,07		
Área superficial específica (m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> )	Típico: 7,5; medido: 7,2 ± 1,0		
Tamanho de partícula (µm; D <sub>50</sub> / D <sub>90</sub> )	Típico: 0,5 / 2,0; medido: 0,61 / 0,95		
Densidade (g.cm <sup>-3</sup> )	3,96 ± 0,05 (antes da sinterização)		
Ponto isoelétrico (pH; sem dispersante)	8,5 (Figura 2)		
Perda ao fogo (PF, %massa, 800°C)	0,80 (Figura 4c)		
<b>Quitosana<sup>b</sup></b>			
Massa molecular média (M <sub>w</sub> , g.mol <sup>-1</sup> )	54,35		
Grau de desacetilação (%)	96		
Solubilidade em água (faixa de pH a 25°C)	≤ 6 (Figura 2)		
Perda ao fogo (PF, %massa, 800°C)	97,85 (Figure 4b)		
<b>Suspensão Alumina + Quitosana (%massa)</b>			
Suspensão de Alumina	Alumina	74	50
	Solução de ácido acético (0,1 M)	26	
Solução de quitosana	Quitosana	2	50
	Solução de ácido acético (0,1 M)	98	

<sup>a</sup> CT3000SG, Almatiss, EUA; <sup>b</sup> Polymar, Brasil

O efeito da variação de pH em soluções aquosas de quitosana foi avaliado por meio de testes de turbidimetria usando um espectrofotômetro UV-Vis (Carry 50, Varian) a partir da metodologia empregada em estudos prévios<sup>(10,12)</sup>. A alumina (CT3000AG, Almatiss, Alemanha) foi caracterizada por meio de medidas de distribuição de tamanho de partícula (D<sub>50</sub> e D<sub>90</sub>) e de potencial Zeta (DT-1202, Dispersion Technology Inc., EUA); área superficial específica (método BET, Nova 1200e, Quantachrome Instruments, EUA, ASTM C1069-09); densidade real (picnometria de Hélio, Ultrapyc 1200e, Quantachrome Instruments, EUA) e perda ao fogo (PF, a 900°C, 5 h).

A solução de quitosana (2 %massa de quitosana dissolvidos em solução de ácido acético 0,1 M, pH = 4) foi mantida sob agitação a 40°C por 24 horas para total dissolução do polímero. A suspensão de alumina (75 %massa / 40 %volume de alumina em solução de ácido acético 0,1 M, pH = 4) foi preparada em um misturador mecânico (IKA, Alemanha), utilizando 1000 rpm por 5 minutos. Após esse período, volumes iguais da suspensão de alumina e solução de quitosana foram misturados a 100 rpm durante 5 minutos (Figura 1a). O teor ideal de água-alumina-quitosana para

extrusão e produção de macroesferas com resistência mecânica e formatos adequados foi previamente determinado.

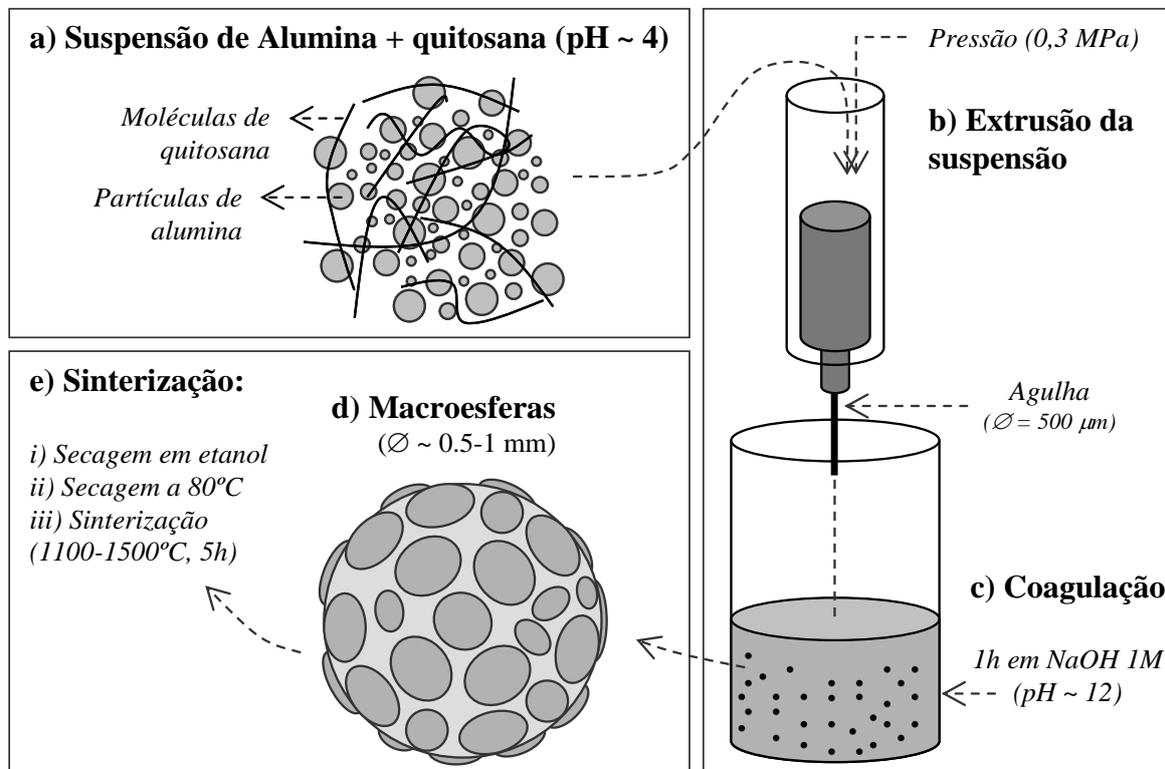


Figura 1: Representação esquemática do método de consolidação desenvolvido.

A suspensão de alumina e quitosana foi então colocada em uma seringa de 50 ml com uma agulha de 500 µm x 10 mm, conectada a uma linha de ar comprimido de 30 kN.m<sup>-2</sup> (Figura 1b). Com a aplicação da pressão, a suspensão foi gotejada em uma solução concentrada de NaOH (2 M, pH = 12) gerando macroesferas individuais (Figura 1c). As macroesferas permaneceram na solução alcalina por 1 h sendo, então, lavadas até pH neutro. Em seguida, foram mergulhadas em etanol absoluto por 24 h, para remoção de água livre, e secas a 80°C por mais 24 h (Figura 1d). As amostras secas foram sinterizadas a 1100-1500°C (1°C.min<sup>-1</sup> até 600°C, 5°C.min<sup>-1</sup> até a temperatura máxima, patamar de 5 h e resfriamento a 5°C.min<sup>-1</sup>) (Figura 1e).

Termogravimetria (TGA-Q50, TA Instruments, 10°C.min<sup>-1</sup>, 25-800°C, ar sintético) foi realizada nas amostras de alumina e quitosana como recebidas e nas macroesferas verdes secas. A área superficial específica e porosidade aparente (ASTM C373, usando etanol como fluido de imersão) de amostras verdes e

sinterizadas foram medidas. A microestrutura foi investigada por microscopia eletrônica de varredura (Philips XL30 FEG).

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 3.1 Quitosana como ligante para suspensões cerâmicas

A alumina empregada neste estudo apresenta uma curva de potencial Zeta versus pH típica, com partículas com carga superficial positiva em faixas de pH menores de 7 (Figura 2), similar a outros trabalhos encontrados na literatura<sup>(11)</sup>. Esse comportamento indica que a dispersão dessas partículas em água é bastante favorável sem a necessidade de uso de outros dispersantes que não o ácido acético. Em pH's ácidos (abaixo de 6), a solução de quitosana apresentou elevada transmitância de luz UV-Vis indicando que o polímero está dissolvido e se comportando como um polieletrólito catiônico. Assim, como alumina e quitosana se encontram positivamente carregadas em pH ~ 4, uma suspensão estável pôde ser obtida.

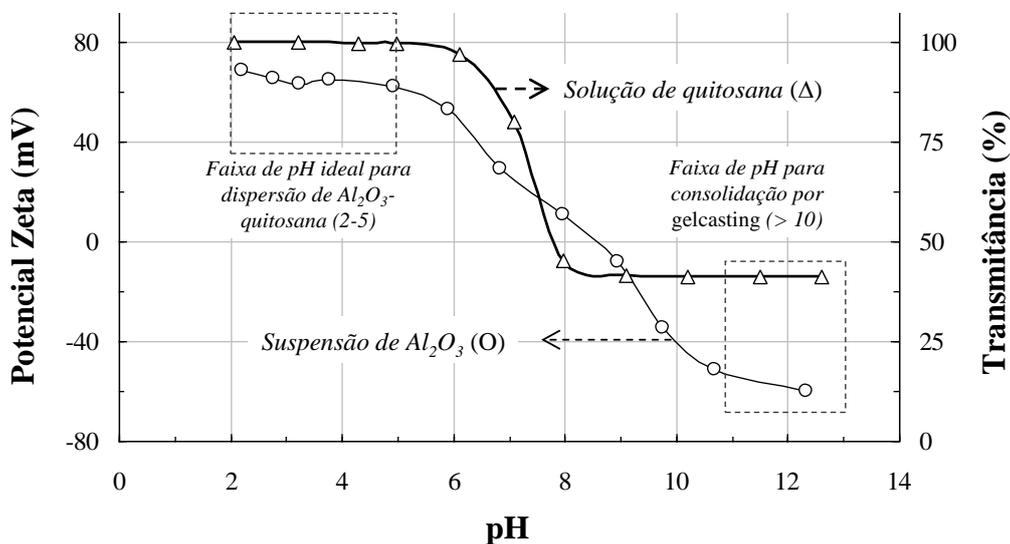


Figura 2: Efeito do pH no potencial Zeta da suspensão de alumina e transmitância (UV visível) da solução de quitosana.

A consolidação por *gelcasting*, por outro lado, requer a condição oposta: as moléculas poliméricas devem ser capazes de restringir o movimento das partículas sólidas. Neste trabalho, o mecanismo de consolidação é baseado na variação brusca de pH gerada quando as gotas de suspensão ácida entram em contato com

a solução coagulante alcalina, produzindo dois efeitos simultâneos: i) em  $\text{pH} > 8$ , as partículas de alumina se tornam negativamente carregadas, atuando como sítios de adsorção para as moléculas de quitosana; e ii) como resultado do contato com a solução alcalina, a quitosana precipita como um gel devido a desprotonação dos grupos  $(\text{R-NH}_3^+)^{(10)}$ , restringindo ainda mais as partículas de alumina. Assim, quando as gotas de suspensão atingem a solução coagulante sua forma esférica é preservada instantaneamente. A Figura 3 mostra o aspecto das esferas obtidas (3a) e a não-consolidação da suspensão de alumina sem quitosana (3b).

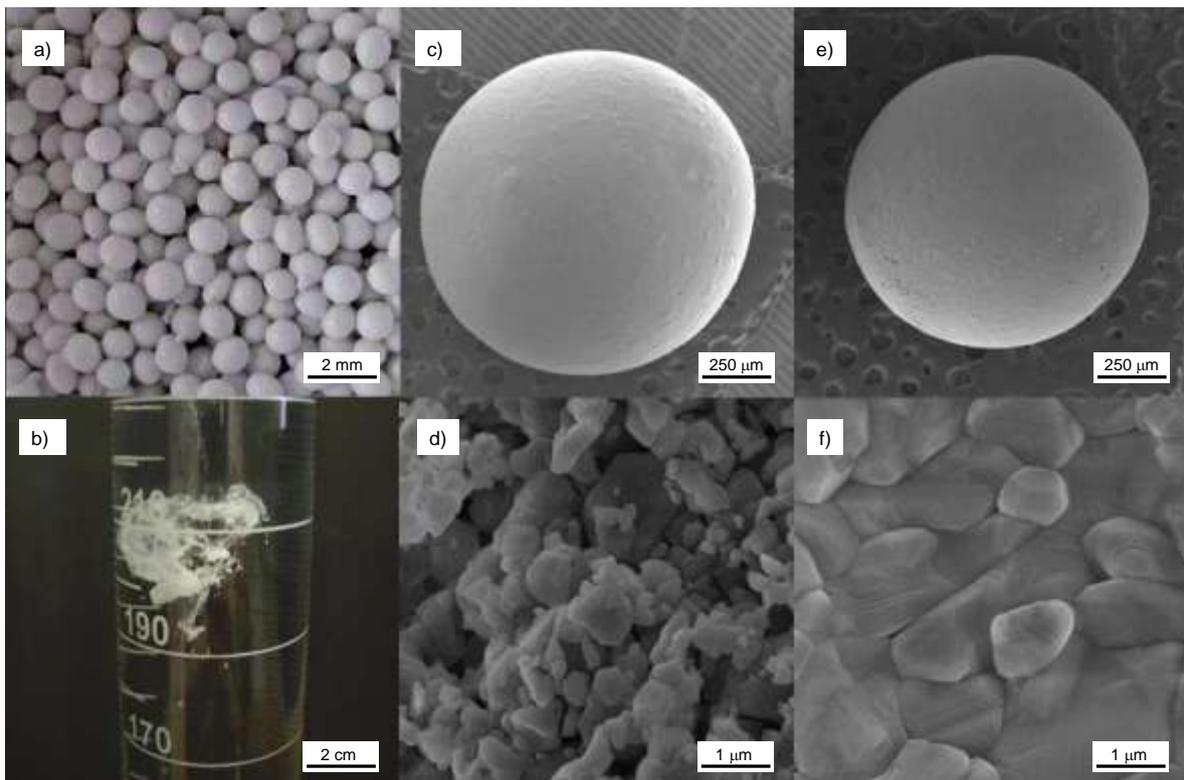


Figura 3: a) Macroesferas obtidas após neutralização; b) Suspensão sem quitosana gotejada na solução alcalina; imagens obtidas por meio de microscopia eletrônica de varredura para macroesferas após secagem (c e d, superfície de fratura) e após sinterização a  $1500^\circ\text{C}$  (e e f, superfície de fratura).

### 3.2 Caracterização das macroesferas obtidas

Essa nova metodologia de consolidação por *gelcasting* apresenta uma importante vantagem em relação a outros processos descritos na literatura: ela requer uma pequena quantidade de polímero para consolidação (nas macroesferas secas, o conteúdo de quitosana é de 2,6 %massa), como pode ser visto na Tabela I e nos resultados de termogravimetria (Figura 4a).

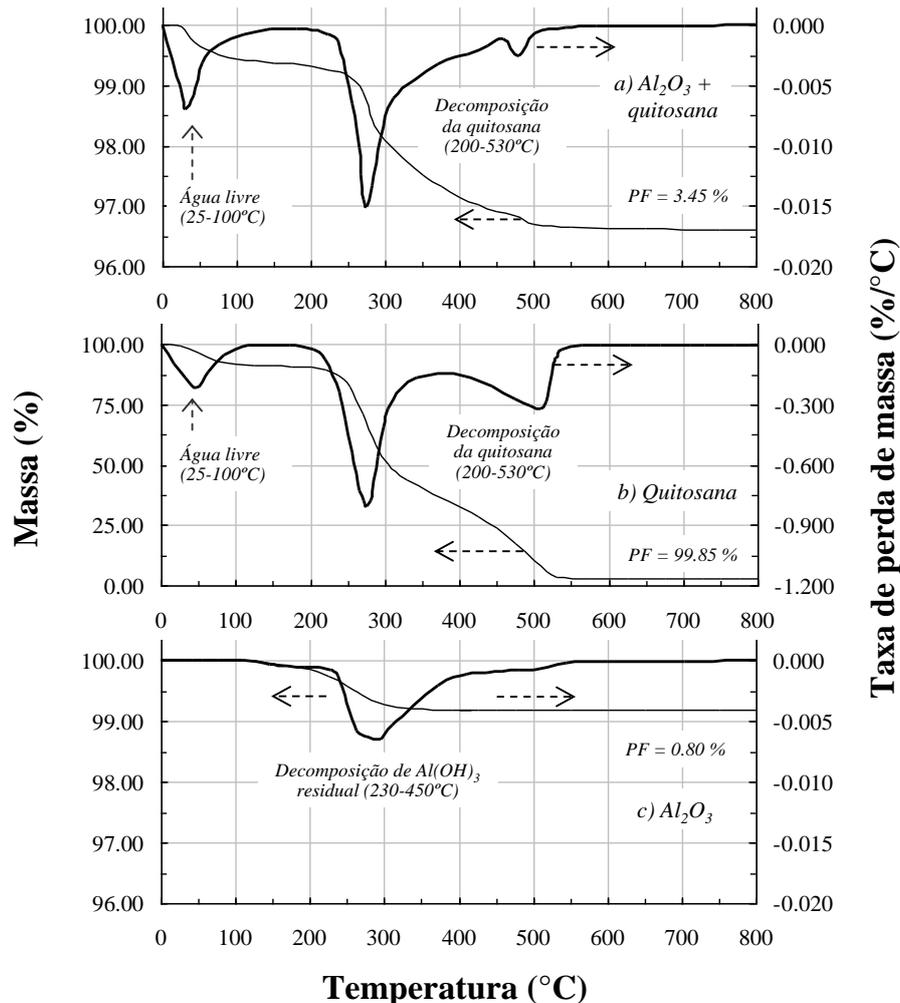


Figura 4: Perda de massa e taxa de perda de massa para a) macroesferas de alumina-quitosana secas e b) quitosana e c) alumina como recebidas.

A perda de massa total das macroesferas de alumina ligadas com quitosana é inferior a 4 % e uma parte significativa desses voláteis (~ 60 %) é composta de vapor de água (água livre remanescente do processo de secagem, Figura 4b, e da decomposição de hidróxido de alumínio residual na alumina calcinada, Figura 4c). Esses resultados indicam que o primeiro aquecimento antes da sinterização pode ser conduzido sem grandes dificuldades associadas à liberação de vapores tóxicos durante a decomposição do polímero. Esse intenso efeito de ligação é atribuído ao fato de a quitosana possuir cadeias macromoleculares longas e resistentes e, também, à sua adsorção nas partículas de alumina antes da gelificação.

Em relação à porosidade e área superficial específica, os resultados da Figura 5 indicam que as macroesferas podem ser agrupadas em três categorias, dependendo do estágio do processo de produção:

1) As macroesferas não-secas foram obtidas no primeiro estágio do processo, após o fim da coagulação e neutralização e antes da secagem em etanol (Figura 5a). Elas apresentaram os maiores valores de porosidade (acima de 80 %), que podem ser associados à presença de grande quantidade de água na estrutura. Durante a secagem em etanol, parte desses poros desaparece devido às forças de capilaridade. No entanto, se as macroesferas forem mantidas úmidas em água, elas podem ser utilizadas em remediação de água contaminadas e como suporte para crescimento de tecidos biológicos.

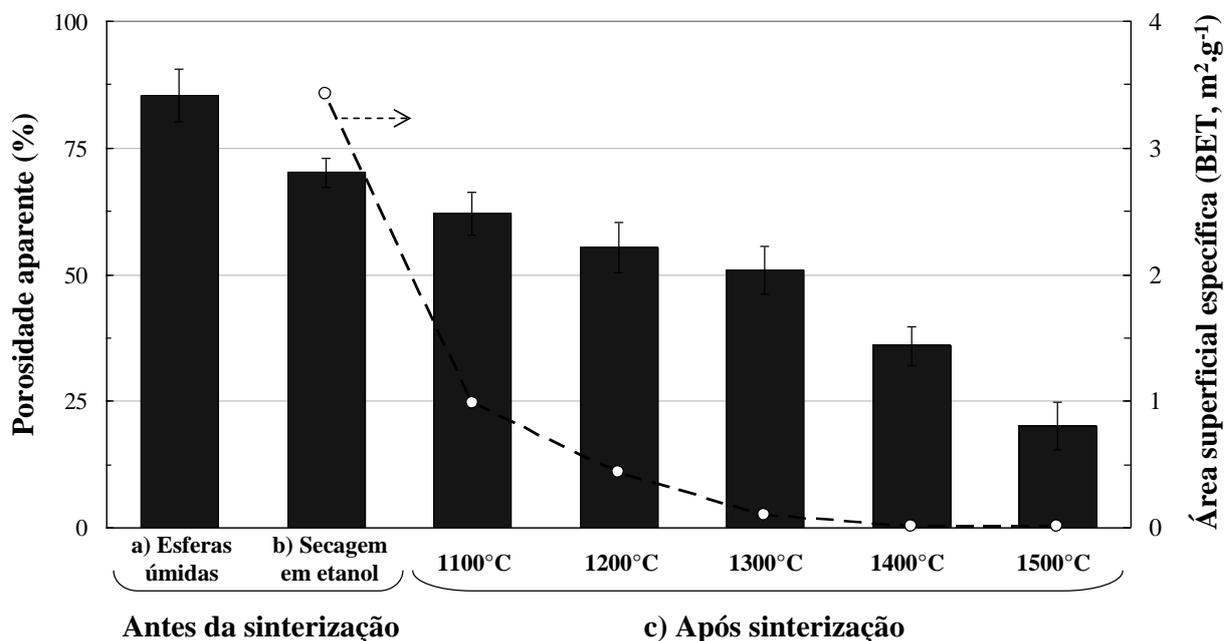


Figura 5: Porosidade aparente e área superficial específica das macroesferas antes e após sinterização.

2) As macroesferas secas, obtidas após a secagem em etanol e com temperatura a 80°C mas antes da sinterização, possuem níveis de porosidade próximos a 70 % (Figura 5b). A observação da superfície de fratura por microscopia eletrônica (Figura 3c) indica que os poros da estrutura foram gerados por uma combinação de falhas de empacotamento com os vazios originalmente ocupados pela água e que foram parcialmente preservados durante a gelificação da quitosana. Os valores de área superficial específica de 3 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> e tamanhos de poros inferiores a 1 μm observados nesse estágio sugerem o uso das macroesferas em aplicações de troca iônica ou entrega controlada de fármacos.

3) Nas macroesferas sinterizadas, valores progressivamente menores de porosidade e área superficial foram observados com o aumento da temperatura de

tratamento térmico (Figura 5c). Apesar das altas temperaturas de sinterização e do grande crescimento de grão, pelo menos 15 % dos poros obtidos nos estágios anteriores foram preservados na estrutura. Esse efeito pode ser explicado considerando a grande fração inicial de poros no material verde e as fracas forças de compactação durante o processo de sinterização. Dependendo da temperatura de sinterização (e, dessa forma, dos níveis de porosidade e área superficial), macroesferas compactadas podem ser utilizadas como isolantes térmicos (aquelas sinterizadas até 1300°C) ou em filtração e reatores de leito fluidizado (sinterizadas acima dessa temperatura).

É importante observar que o tamanho das macroesferas produzidas por esse método é limitado a diâmetros não superiores a 5-6 mm. Isso ocorre porque o mecanismo de consolidação das partículas nesse caso requer contato das moléculas de quitosana com o banho coagulante. Assim, peças muito espessas produzidas por esse método provavelmente não possuiriam microestrutura homogênea. Por outro lado, outros trabalhos dos autores deste estudo mostraram resultados bastante promissores em relação à preparação de fibras contínuas à base de alumina (300 µm de diâmetro) por esse método.

#### 4. CONCLUSÕES

Este trabalho apresentou uma nova metodologia para utilização do polímero natural quitosana como agente ligante para óxido de alumínio. Um dos pontos de grande importância é a baixa fração de material orgânico empregado como ligante na consolidação (inferior a 3 % massa no produto verde). Por meio de variações de pH, condições ideais para dispersão das partículas de alumina em uma solução de quitosana e ácido acético foram determinadas. A consolidação das partículas de alumina foi atingida gotejando-se essa suspensão em um banho coagulante alcalino. Medidas de potencial Zeta e transmitância mostraram que, devido a essa variação súbita de pH, as moléculas de quitosana se adsorvem na superfície das partículas de alumina e, quando precipitam, restringem seu movimento. Variando-se as condições de processamento (método e temperatura de secagem e temperatura de sinterização), pode-se modular as características das macroesferas obtidas (porosidade e área superficial específica), dependendo da aplicação desejada.

## 5. AGRADECIMENTOS

À FAPESP (2010/19274-5), CNPq (470981/2011-3, 30603/2011-8) e Pró-Reitoria de Pesquisa da Universidade de São Paulo pelo apoio e Almatís (Brasil e Alemanha) pelas amostras de alumina gentilmente fornecidas.

## 6. REFERENCIAS

1. Bonderer, L.J.; Studart, A.R.; Woltersdorf, J.; Pippel, E.; Gauckler, L.J. Strong and ductile platelet-reinforced polymer films inspired by nature: microstructure and mechanical properties.  
J. Mater. Res., v.24, n.9, p. 2741-2754, 2009.
2. Sun, F.; Lim, B.K.; Ryu, S.C.; Lee, D.; Lee, J. Preparation of multi-layered film of hydroxyapatite and chitosan.  
Mater. Sci. Eng., C, v.30, p. 789-794, 2010.
3. Gandhi, M.R.; Viswanathan, N.; Meenakshi, S. Preparation and application of alumina-chitosan biocomposite.  
Int. J. Biol. Macromol., v.47, p. 146-154, 2010.
4. Steenkamp, G.C. ; Keizer, K.; Neomagus, H.W.J.P.; Krieg, H.M. Copper removal from polluted water with alumina/chitosan composites membranes.  
J. Membr. Sci., v.197, p. 147-156, 2002.
5. Wang, X.; Zhang, B.; Liu, X.; Lin, J.Y.S. Synthesis of *b*-oriented TS-1 films on chitosan-modified alpha-alumina substrates.  
Adv. Mater., v.18, p. 3261-3265, 2006.
6. Viswanathan, N.; Meenakshi, S. Enriched fluoride sorption using alumina-chitosan composite.  
J. Hazard. Mater., v.178, p. 226-232 , 2010.
7. Johnson, S.B.; Dunstan, D.E.; Franks, G.V. Rheology of cross-linked chitosan-alumina suspensions used for a new gelcasting process.  
J. Am. Ceram. Soc., v.85, n.7, p. 1699-1705, 2002.
8. Bengisu, M.; Yilmaz, E. Gelcasting of alumina and zirconia using chitosan gels.  
Ceram. Int., v.28, p. 431-438, 2002.
9. Saravanan, L.; Subramanian, S.; Kumar, A.B.V.; Tharanathan, R.N. Surface chemical studies on SiC suspensions in the presence of chitosan.

- Ceram. Int., v.32, p. 637-646, 2006.
10. Qin, C.; Li, H.; Xiao, Q.; Liu, Y.; Zhu, J.; Du, Y. Water solubility of chitosan and its antimicrobial activity  
Carbohydr. Polym., v.63, p. 367-374, 2006.
11. Studart, A.R.; Pandolfelli, V.C.; Tervoot, E.; Gauckler, L.J. Gelling of alumina suspensions using alginic acid salt and hydroxyaluminum diacetate. J. Am. Ceram. Soc., v.85, n.11, p. 2711-2718, 2002.
12. Brandi, J.; Ximenes, J.C.; Ferreira, M.; Salomão, R. Gelcasting alumina-chitosan beads. Ceram. Int., v.37, p. 1231-1235, 2011.

## GELCASTING ALUMINA-CHITOSAN BEADS

### ABSTRACT

*Several papers have reported the advantageous combination of chitosan and ceramic particles for such applications as biomimetic scaffolds, membranes, pollution remediation and gelcasting complex shapes. This work presents a novel gelcasting consolidation mechanism, based on the effects of pH changes on chitosan solubility and zeta potential of alumina particles. Unlike other chitosan-based gelcasting methods, it employs a small content of organic material (lower than 3 wt%) and does not require crosslinking agents (such as glutaraldehyde). With this new method alumina beads with 0.5-1 mm diameter could be produced, whose porosity and specific surface area could be tuned for various applications.*

*Key-words: Gelcasting, alumina, chitosan, beads.*