

# NANOCOMPÓSITOS QUITOSANA/MONTMORILONITA PARA APLICAÇÃO EM SENSORES ELETROQUÍMICOS

Carla R. Costa Braga<sup>1</sup>, Frank M. Araújo de Melo<sup>1</sup>, Gilmara M. Silva Costa<sup>1</sup>, Suédina M. Lima Silva<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Programa de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da UFCG.

<sup>2</sup>Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais da UFCG, Av. Aprígio Veloso, 882, 58109-970 Campina Grande – [suedina@dema.ufcg.edu.br](mailto:suedina@dema.ufcg.edu.br)

No presente estudo filmes de nanocompósito quitosana/bentonita e quitosana/montmorilonita foram preparados pela técnica de intercalação por solução usando razões de quitosana/silicato equivalentes a 5:1 e 10:1. Os nanocompósitos obtidos foram caracterizados por espectroscopia no infravermelho (FTIR), difração de raios X (DRX) e os nanocompósitos quitosana/montmorilonita também foram caracterizados por análise termogravimétrica (TG). De acordo com os dados obtidos fica evidenciada a viabilidade da obtenção de filmes de nanocompósitos quitosana/silicatos em camadas com morfologia predominantemente esfoliada, visando aplicação como sensores eletroquímicos.

**Palavras-chave:** *Quitosana; Silicato; Nanocompósitos; Sensores eletroquímicos.*

## *Nanocomposites Chitosan /Clay for Electrochemical Sensors*

*This study was performed to obtain films of nanocomposites chitosan/bentonite and chitosan/montmorillonite intercalation by the technique of solution in the proportions of 5:1 and 10:1. The nanocomposites were characterized by infrared spectroscopy (FTIR), X-ray diffraction (XRD) and the nanocomposites Chitosan/montmorillonite also were characterized by thermogravimetric analysis (TG). The results indicated that the feasibility of obtaining films of nanocomposites exfoliate. Among the suggested applications for films developed in this study includes them use for electrochemical sensors.*

*Keywords: Chitosan; Clay; nanocomposites; Electrochemical sensors.*

## **Introdução**

O biopolímero quitosana 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<sup>(1)</sup>. E devido a sua natureza hidrofílica e policatiônica, em meio ácido, apresenta boa miscibilidade com a montmorilonita sódica podendo ser intercalada entre as lamelas do argilomineral por meio de troca catiônica resultando em nanocompósitos com propriedades funcionais e estruturais interessantes decorrentes dos grupos funcionais amino protonados ( $-\text{NH}_3^+$ ) e hidroxílicos ( $-\text{OH}$ ) presentes na quitosana que podem formar ligações de pontes de hidrogênio com os grupos hidroxílicos terminais presentes na montmorilonita, acarretando fortes interações entre a

quitosana e a montmorilonita gerando uma estrutura com ligações cruzadas que afetam fortemente as propriedades macroscópicas do nanocompósito<sup>(2; 3)</sup>. Esses grupos amina protonados ( $-\text{NH}_3^+$ ) na estrutura da quitosana, classifica este polissacarídeo como um quelante aniônico e favorece sua aplicação como ionóforo no desenvolvimento de sensores de superfície modificada para a determinação de diversos anions, tais como brometos<sup>(4)</sup> ou complexos de ferro(III)<sup>(5)</sup>. No entanto, nanocompósitos quitosana/silicato conduz a estruturas tridimensionais que podem ser facilmente processada para o desenvolvimento de eletrodos modificados. Estes dispositivos exibem mais vantagens que os eletrodos de superfície modificada como robustez, estabilidade a longo prazo e fácil renovação de superfície<sup>(6)</sup>.

Este trabalho foi realizado visando obter filmes de nanocompósito quitosana (CS)/bentonita Argel 35 (AN) pela técnica de intercalação por solução usando razões de CS/AN equivalentes a 5:1 e 10:1 e caracterizá-los por espectroscopia no infravermelho (FTIR) e difração de raios-X (DRX). Para fins comparativos filmes de nanocompósitos a base de quitosana também foram preparados com montmorilonita sódica comercial, Cloisite®  $\text{Na}^+$  (CL), fornecida pela Southem Clay Products/Texa/EUA, sob as mesmas condições descritas anteriormente e caracterizados por espectroscopia no infravermelho (FTIR), difração de raios-X (DRX) e análise termogravimétrica (TG). Visando a incorporação de grafite em pó para aplicação como sensores eletroquímicos.

## *Experimental*

### *Materiais*

Quitosana, fornecida na forma de pó pela Polymar, Fortaleza/CE, com grau de desacetilação de 90% foi utilizada sem purificação como matriz polimérica na preparação dos nanocompósitos.

Bentonita Argel 35, denominada AN, fornecida pela Bentonit União Nordeste (BUN), Campina Grande/PB, sob a forma de pó com granulometria inferior a 45  $\mu\text{m}$ . Foi empregada como nanocarga na obtenção dos nanocompósitos a base de quitosana.

Montmorilonita sódica comercial, Cloisite®  $\text{Na}^+$  (CL), fornecida pela Southem Clay Products/Texas/EUA, sob a forma de pó foi usada como nanocarga na preparação dos nanocompósitos a base de quitosana. Esta argila apresenta uma CTC de 90 meq/100g de argila conforme informação do fabricante.

Ácido acético glacial foi 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 dos filmes de quitosana e dos nanocompósitos. Estes reagentes foram fornecidos pela Vetec.

### *Preparação dos 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 45 °C 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 50 °C 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.

### *Preparação dos Filmes dos Nanocompósitos de Quitosana / Silicatos em camadas*

Para obtenção dos filmes do nanocompósito quitosana/silicatos em camadas, 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 descrita 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. Dado que um valor de pH ácido é necessário para promover grupos  $-NH_3^+$  na estrutura da quitosana e como o  $pK_a$  do grupo amina primário da estrutura da quitosana é 6,3, então um valor final de pH igual a 5 protonará 95% dos grupos amina na mistura quitosana/argila<sup>(6)</sup>.

#### *2ª Etapa: Preparação dos Filmes dos Nanocompósitos Quitosana / Silicatos em camadas*

Nesta etapa foram preparadas dispersões silicatos em camadas/água destilada na concentração de 1% sob agitação mecânica a 60 °C por 5 min. Em seguida, a solução de quitosana foi adicionada às dispersões dos silicatos usando razões de quitosana/silicatos em camadas equivalentes a 5:1 e 10:1 e mantidas sob agitação mecânica a 60 °C por 4h. As dispersões quitosana/ silicatos em camadas 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, lavados com água destilada até pH neutro e secos a temperatura ambiente. Os filmes dos nanocompósitos quitosana (CS)/bentonita Argel 35(AN) e quitosana (CS)/montmorilonita (CL) usando razões equivalentes de 5:1; 10:1 foram codificados como CS<sub>5</sub>/AN<sub>1</sub>; CS<sub>10</sub>/AN<sub>1</sub> e CS<sub>5</sub>/CL<sub>1</sub>; CS<sub>10</sub>/CL<sub>1</sub>, respectivamente.

## *Caracterização*

Os filmes de quitosana e os filmes dos nanocompósitos quitosana/silicatos em camadas foram caracterizados por espectroscopia no infravermelho (FTIR) e difração de raios-X (DRX). E os filmes de quitosana e quitosana/montmorilonita também caracterizados por termogravimetria (TG).

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

As análises por FTIR dos filmes de quitosana e dos nanocompósitos quitosana/silicatos em camadas foram realizados em um espectrômetro AVATAR TM 360 ESP Nicolet com varredura de 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$ .

### *Difração de Raios-X (XRD)*

As análises de difração de raios-X foram conduzidas a temperatura ambiente em aparelho XRD-6000 Shimadzu, utilizando radiação  $K\alpha$  do cobre (1,5418 Å), tensão de 40kV e corrente 30mA. Os filmes de quitosana e dos nanocompósitos quitosana/montmorilonita foram examinados em um intervalo de  $2\theta$  entre 1,5 e 30,0 graus a uma velocidade de 1°/min. O espaçamento interplanar basal ( $d_{001}$ ) dos silicatos em camadas e dos filmes dos nanocompósitos quitosana/silicatos em camadas foram determinados 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 (~ 5 mg) 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.

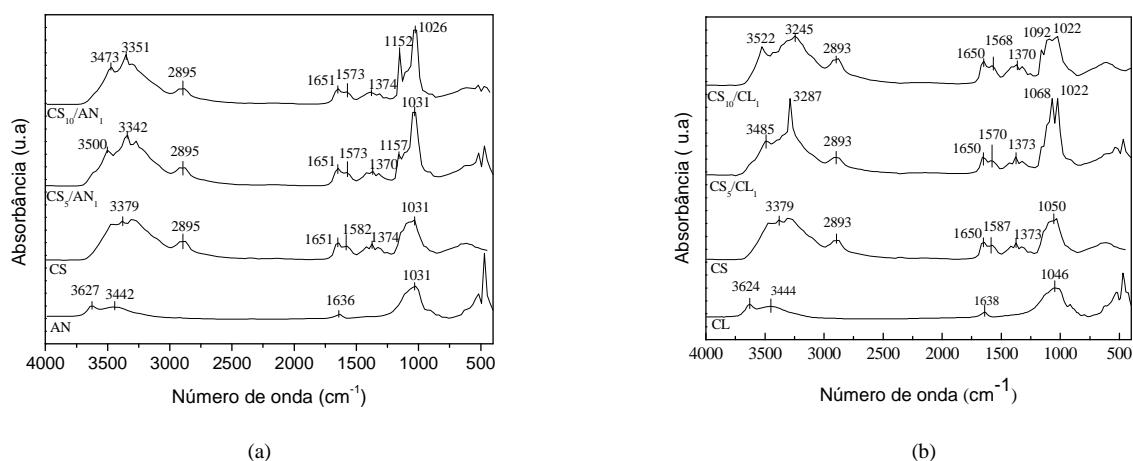
## **Resultados e Discussão**

A Figura 1a e b apresentam o espectro de absorção na região do infravermelho dos silicatos em camadas (AN, CL), do filme de quitosana (CS) e dos filmes dos nanocompósitos quitosana/silicatos em camadas ( $\text{CS}_5/\text{AN}_1$ ,  $\text{CS}_{10}/\text{AN}_1$ ,  $\text{CS}_5/\text{CL}_1$  e  $\text{CS}_{10}/\text{CL}_1$ ).

Para as amostras AN e CL, Figura 1a e b, observa-se as bandas características do silicato, uma banda próxima a 3630  $\text{cm}^{-1}$  atribuída às vibrações de estiramento estrutural hidroxílico. Em aproximadamente 3444  $\text{cm}^{-1}$  observa-se vibrações de estiramento do grupo OH referente à água adsorvida. A 1636  $\text{cm}^{-1}$  ocorre deformação vibracional do grupamento H-O-H e uma banda intensa entre 800-1200  $\text{cm}^{-1}$  atribuída as vibrações de estiramento do grupo Si-O-Si<sup>(7)</sup>.

O espectro de absorção na região do infravermelho do filme de quitosana (CS), Figura 1a e b, revela banda em torno de  $3379\text{ cm}^{-1}$  referente ao estiramento axial de OH, sobreposta à banda de estiramento N-H. Banda em  $2895\text{ cm}^{-1}$  atribuída ao estiramento assimétrico do grupo C-H. Banda em  $1650\text{ cm}^{-1}$  associada à deformação axial C=O da amida primária e banda a  $1587\text{ cm}^{-1}$  referente a deformação vibracional do grupo amina protonado ( $\text{NH}_3^+$ ). A  $1375\text{ cm}^{-1}$  observa-se a banda associada à deformação axial -CN de grupos amina. E entre  $800\text{-}1200\text{ cm}^{-1}$  uma banda intensa atribuída ao estiramento C-O-C dos anéis piranosídicos<sup>(8, 9)</sup>.

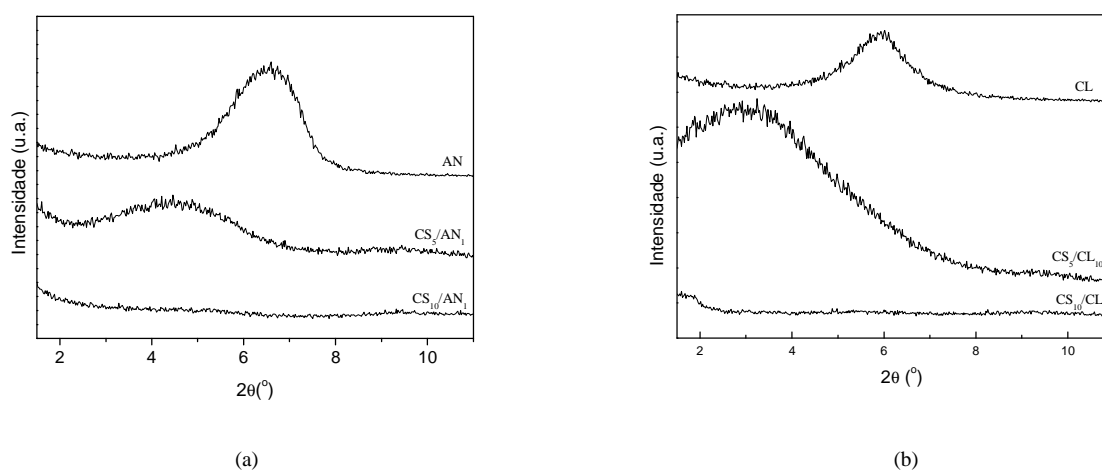
Os nanocompósitos quitosana/silicatos em camadas  $\text{CS}_5/\text{AN}_1$ ,  $\text{CS}_{10}/\text{AN}_1$ ,  $\text{CS}_5/\text{CL}_1$  e  $\text{CS}_{10}/\text{CL}_1$ , Figura 1a e b, respectivamente, apresentam bandas na faixa de  $3700\text{ - }2995\text{ cm}^{-1}$  e  $1200\text{ - }800\text{ cm}^{-1}$  que correspondem às bandas de vibração do silicato sobrepostas às bandas da quitosana. E bandas relativas ao filme de quitosana em torno de  $2895\text{ cm}^{-1}$ ,  $1650\text{ cm}^{-1}$  e  $1375\text{ cm}^{-1}$ . No entanto, a banda em torno de  $1585\text{ cm}^{-1}$  apresentada no filme de quitosana referente ao grupo amina protonado ( $-\text{NH}_3^+$ ) foi deslocada para valores de frequência mais baixos, próximos a  $1570\text{ cm}^{-1}$ , indicando interação eletrostática entre os grupos protonados da quitosana e os sítios de carga negativa presente na estrutura dos silicatos<sup>(9)</sup>.



**Figura 1.** Espectros no infravermelho: (a) bentonita Argel 35 - AN, filme de quitosana - CS, filme dos nanocompósitos  $\text{CS}_5/\text{AN}_1$  e  $\text{CS}_{10}/\text{AN}_1$  e (b) montmorilonita - CL, filme de quitosana - CS, filme dos nanocompósitos  $\text{CS}_5/\text{CL}_1$  e  $\text{CS}_{10}/\text{CL}_1$ .

Para confirmar a efetiva intercalação da quitosana nos silicatos em camadas, as amostras dos filmes dos nanocompósitos  $\text{CS}_5/\text{AN}_1$ ,  $\text{CS}_{10}/\text{AN}_1$ ,  $\text{CS}_5/\text{CL}_1$  e  $\text{CS}_{10}/\text{CL}_1$  também foram caracterizadas por difração de raios-X. O difratograma da bentonita Argel 35 (AN) e da montmorilonita (CL) (Figura 2a e b), mostra um pico de reflexão (001) referente à montmorilonita em torno de  $2\theta$  igual a 6,5 e 7,0, correspondendo a uma distância interplanar basal ( $d_{001}$ ), calculada pela equação de Bragg, de 1,35 nm e 1,49 nm, respectivamente.

Nos nanocompósitos CS<sub>5</sub>/AN<sub>1</sub> e CS<sub>5</sub>/CL<sub>1</sub> (Figura 2a e b) o pico de reflexão (001) referente à montmorilonita deslocou-se para valores de 2θ de 4,52 e 2,98, correspondendo a uma distância interplanar basal (d<sub>001</sub>) de 1,96nm e 2,96 nm, respectivamente. Indicando que nanocompósitos intercalados foram obtidos e que possivelmente bicamadas de quitosana foram posicionadas entre as camadas do silicato. Tan et al.<sup>(10)</sup> considera que valores referente a uma distância interplanar basal (d<sub>001</sub>) 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<sub>3</sub><sup>+</sup>) da segunda camada com os íons acetato da solução de quitosana tornando-se acessível os sítios para troca aniônica. Quando a proporção de quitosana em relação ao silicato em camadas aumentou para 10:1 (Figura 2a e b), o pico correspondente a d<sub>001</sub> não é observado, indicando a formação de nanocompósitos esfoliados.

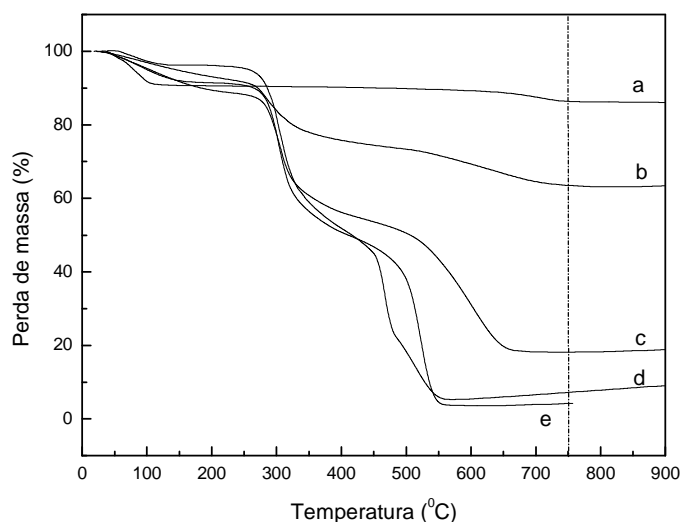


**Figura 2.** Difratogramas: (a) bentonita Argel 35 - AN, filmes dos nanocompósitos CS<sub>5</sub>/AN<sub>1</sub> e CS<sub>10</sub>/AN<sub>1</sub> e (b) montmorilonita - CL, filmes dos nanocompósitos CS<sub>5</sub>/CL<sub>1</sub> e CS<sub>10</sub>/CL<sub>1</sub>.

Devido à significativa distância interplanar basal apresentada pelo nanocompósito quitosana/montmorilonita intercalado, o mesmo foi investigado por TG e o resultado quanto à estabilidade térmica confrontado com o obtido pelo filme de quitosana (CS) e pelo filme do nanocompósito quitosana/montmorilonita esfoliado. Suas curvas de TG estão apresentadas na Figura 3.

A curva de TG da quitosana (CS), Figura 3e, apresenta três perdas de massa. A primeira ocorre a 71 °C, associada à volatilização da água livre e apresenta uma perda de massa em torno de 8 %. A segunda ocorre a 304 °C atribuída à degradação e desacetilação da quitosana com perda de massa em torno de 50%. E a terceira e última etapa apresenta temperatura de decomposição máxima a 523 °C associada à degradação oxidativa dos resíduos *carbonaceous* formados durante a segunda etapa.

Os filmes dos nanocompósitos ( $CS_5/CL_1$ ,  $CS_{10}/CL_1$ ), Figura 3b, 3c e 3d, exibem as três perdas de massa apresentadas pelo filme de quitosana. No entanto, verifica-se uma significativa estabilidade, especialmente a altas temperaturas ( $>350^\circ C$ ) quando comparadas com o filme de quitosana, Figura 3e. Essa significativa estabilidade é evidenciada pela elevada temperatura requerida para eliminar a matéria orgânica associada ao silicato. Este fato ocorre entre  $500 - 800^\circ C$  correspondendo à combustão da quitosana intercalada. Na Figura 3, observa-se que a  $750^\circ C$  o filme de quitosana e os nanocompósitos,  $CS_{10}/CL_1$ ,  $CS_5/CL_1$  apresentam as seguintes perdas de massa: 95,8 %, 92,6 % e 81,80 %, respectivamente. Indicando que a estabilidade térmica da 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  $750^\circ C$ . Wang et al.<sup>(11)</sup> considera que a montmorilonita atua como uma barreira de aquecimento promovendo, após a decomposição térmica, a formação de resíduos *carbonaceous* na superfície da matriz polimérica que favorecem a redução da taxa de decomposição.



**Figura 3.** Curvas de TG: (a) da montmorilonita - CL, (b) do filme  $CS_1/CL_1$ , (c) do filme  $CS_5/CL_1$ , (d) do filme  $CS_{10}/CL_1$  e (e) do filme de quitosana - CS.

## Conclusões

Os espectros de infravermelho (FTIR) dos filmes dos nanocompósitos quitosana/silicatos em camadas nas proporções de 5:1 e 10:1 evidenciaram a intercalação da quitosana entre as lamelas do argilomineral.

Os resultados de DRX indicaram que a incorporação dos silicatos em camadas à matriz polimérica de quitosana favoreceu ao aumento do espaçamento interplanar basal e a formação de uma estrutura intercalada para a proporção 5:1 e uma estrutura esfoliada para a proporção 10:1.

Os resultados de TG evidenciaram que os filmes dos nanocompósitos quitosana/montmorilonita apresentam uma significativa estabilidade, especialmente a altas temperaturas (>350°C) e que essa aumenta sistematicamente com o aumento do teor de montmorilonita.

### **Agradecimentos**

Os autores agradecem à Bentonit União Nordeste (BUN) pelo fornecimento da bentonita e a CAPES pelo apoio na forma de auxílio financeiro através da concessão de bolsa é publicamente reconhecido.

### **Referências Bibliográficas**

- 1 – N. V. Majeti; R. Kumar. *Reactive & Functional Polymers*, 2000, 46, 1–27.
- 2 – M. Darder; M. Colilla; E. Ruiz-Hitzky. *Chem Mater*, 2003, 15, 3774–80.
- 3 – Kun-Ho Liu; Ting-Yu Liu; San-Yuan Chen; Dean-Mo Liu. *Acta Biomaterialia*, 2008, 4, 1038–1045.
- 4 – Y. Xin; L. Guanghai; W. Xiaogang; Z. Tong. *Electroanalysis*, 2001, 13, 923– 926.
- 5 – G. Lu; X. Yao; X. Wu; T. Zhan. *Microchem. J.*, 2001, 69, 81– 87.
- 6 – M. Darder; M. Colilla; E. Ruiz-Hitzky. *Applied Clay Science*, 2005, 28, 199-208.
- 7 – J. Madejová. *Vib Spectrosc*, 2003, 1, 31.
- 8 – E. S. Costa; H. S. Mansur. *Química Nova*, 2008, 31, 1460–1466.
- 9 – M. Darder; M. Colilla; E. Ruiz-Hitzky. *Chem Mater*, 2003, 15, 3774–80.
- 10 – W. Tan; Y. Zhang; Y. Szeto; L. Liao. *Composites science and technology*. 2007.
- 11 – S. F. Wang; L. Shen; Y. J. Tong; L. Chen; I. Y. Phang; P. Q. Lim. *Polym degrad stab*, 2005, 90, 123–131.