

## BIONANOCOMPÓSITOS QUITOSANA/BENTONITA: MORFOLÓGIA E COMPORTAMENTO MECÂNICO

C. R. C. Braga<sup>1</sup>, F. M. A. de Melo<sup>1</sup>, I. F. Vitorino<sup>2</sup>, M. V. L. Fook<sup>3</sup>,  
S. M. L. Silva<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Programa de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande (PB), Brasil.

<sup>2</sup>Graduação em Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande (PB), Brasil.

<sup>3</sup>Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Campina Grande, Av. Aprígio Veloso, 882, 58429-900. Campina Grande (PB) – Brasil. [suedina@dema.ufcg.edu.br](mailto:suedina@dema.ufcg.edu.br)

*Neste estudo, filmes do bionanocompósito quitosana/bentonita foram preparados, pelo processo de intercalação por solução, visando investigar o efeito da variação da proporção quitosana/bentonita (5/1 e 10/1) na morfologia e no comportamento mecânico dos mesmos. Utilizou-se como nanocarga bentonita natural, predominantemente sódica, proveniente da Bentonit União Nordeste e como matriz quitosana de baixa densidade com grau de desacetilação de 86,7%, proveniente da Polymar. Os bionanocompósitos foram caracterizados por difração de raios X (DRX) e análise mecânica (tração). De acordo com os resultados de DRX, foram obtidos os bionanocompósitos quitosana/bentonita esperados. A morfologia e o comportamento mecânico foram afetados pela proporção quitosana/bentonita. A proporção 5/1 resultou em morfologia intercalada e a 10/1 em morfologia predominantemente esfoliada. Comparando os filmes de quitosana com os dos bionanocompósitos, aumentos consideráveis na resistência à tração e módulo foram observados principalmente para os bionanocompósitos com morfologia esfoliada.*

Palavras-chave: bionanocompósito, quitosana, bentonita.

### 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 <sup>(1)</sup>. 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 <sup>(2)</sup>. Devido à sua natureza hidrofílica e policatiônica, em meio ácido, apresenta boa miscibilidade com os silicatos em camadas, bentonita sódica, podendo ser intercalada entre as lamelas do argilomineral, montmorilonita, por meio de troca catiônica. 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 montmorilonita gerando uma estrutura com ligações cruzadas que afetam fortemente as propriedades macroscópicas do bionanocompósito <sup>(3)</sup>.

Este trabalho foi realizado visando avaliar o efeito do silicato em camada, bentonita, na morfologia e propriedade mecânica dos filmes dos bionanocompósitos quitosana/bentonita com razões equivalentes a 5/1 e 10/1.

## **MATERIAIS E MÉTODOS**

Quitosana de baixa densidade (CS), fornecida na forma de pó pela Polymar, Fortaleza/CE, com grau de desacetilação de 86,7%, foi utilizada como matriz polimérica na preparação dos bionanocompósitos.

O silicato em camadas, bentonita sódica Argel 35 natural (AN), com capacidade de troca de cátions (CTC) de 92 meq/100g <sup>(4)</sup>, fornecida pela Bentonit União Nordeste (BUN) - Campina Grande/PB, foi usada como nanocarga na obtenção dos bionanocompósitos a base de quitosana.

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

### Preparação dos filmes do bionanocompósito quitosana / bentonita

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. 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 ( $\text{pK}_a$ ) na estrutura da quitosana é 6,3, um valor final de pH igual a 5 na mistura quitosana/argila protonará 95% dos grupos amina<sup>(5)</sup>. Em seguida, foram preparadas dispersões bentonita/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 de bentonita usando razões de quitosana/bentonita equivalentes a 5:1 e 10:1 e mantidas sob agitação mecânica a 55°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 30 min 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 usando razões equivalentes a 5/1 e 10/1 foram codificados como CS<sub>5</sub>/AN<sub>1</sub> e CS<sub>10</sub>/AN<sub>1</sub>, respectivamente. Também foram preparados filmes de quitosana, CS, para serem utilizados como padrão.

### Caracterização

#### Difração de Raios-X (DRX)

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 bionanocompósitos quitosana/ bentonita (CS<sub>5</sub>/AN<sub>1</sub> e CS<sub>10</sub>/AN<sub>1</sub>) foram examinados em um intervalo de  $2\theta$  entre 1,5 e 12,0 graus a uma velocidade de 1°/min. O espaçamento interplanar basal ( $d_{001}$ ) da bentonita e dos filmes do bionanocompósito quitosana/bentonita foram determinados por meio da lei de Bragg.

### Análise mecânica (ensaio de tração)

Os filmes de quitosana e dos bionanocompósitos quitosana/bentonita ( $CS_5/AN_1$  e  $CS_{10}/AN_1$ ) foram submetidos a ensaios mecânicos de tração de acordo com as normas da ASTM D 882. Os ensaios de tração foram conduzidos, a temperatura ambiente, em uma máquina EMIC DL1000 usando uma velocidade de 5mm/min. Os resultados reportados correspondem a média de cinco determinações.

### RESULTADOS E DISCUSSÃO

Para comprovar a efetiva intercalação da quitosana no silicato em camada, bentonita, as amostras dos filmes dos bionanocompósitos  $CS_5/AN_1$  e  $CS_{10}/AN_1$  foram caracterizadas por difração de raios-X. O difratograma da bentonita Argel 35 (AN), Fig.1, mostra um pico de reflexão (001) referente ao argilomineral montmorilonita em torno de  $2\theta$  igual a 6,5 correspondendo a uma distância interplanar basal ( $d_{001}$ ), calculada pela equação de Bragg, de 1,35nm.

No bionanocompósito  $CS_5/AN_1$ , Fig.1, o pico de reflexão (001) referente à montmorilonita deslocou-se para valores de  $2\theta$  de 4,52, correspondendo a uma distância interplanar basal ( $d_{001}$ ) de 1,96nm. Indicando que bionanocompósitos intercalados foram obtidos e que possivelmente bicamadas de quitosana foram posicionadas entre as camadas do silicato, Fig.2a.

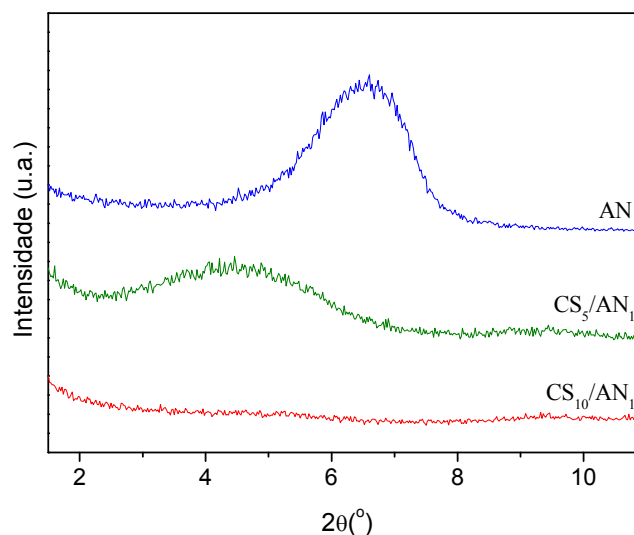


Fig.1 Difratogramas: bentonita Argel 35 - AN, filmes dos bionanocompósitos  $CS_5/AN_1$  e  $CS_{10}/AN_1$ .

Tan et al.<sup>(6)</sup> considera que um valor referente a uma distância interplanar basal ( $d_{001}$ ) em torno de 2,02nm indica que bicamadas de quitosana foram posicionadas entre as camadas da montmorilonita. Esta intercalação é favorecida pela interação eletrostática dos grupos ( $-\text{NH}_3^+$ ) 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 ( $\text{CS}_{10}/\text{AN}_1$ ), Fig.1, o pico correspondente a  $d_{001}$  não é observado, indicando a formação de bionanocompósitos predominantemente esfoliados, Fig. 2b.

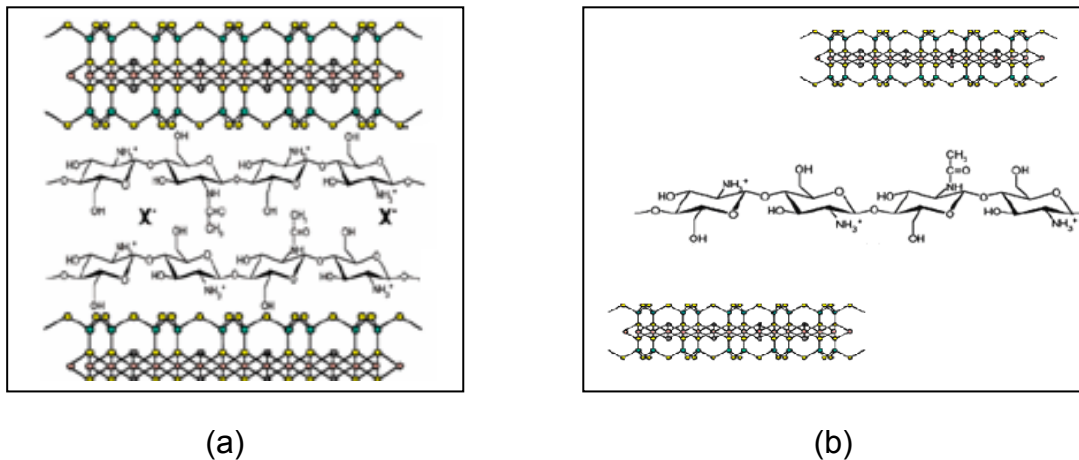


Fig. 2 - Intercalação da quitosana no silicato  
Fonte: Adaptado de Darder et al., 2003<sup>(3)</sup>.

Os dados das propriedades mecânicas dos filmes de quitosana (CS) e dos bionanocompósitos quitosana/bentonita ( $\text{CS}_5/\text{AN}_1$  e  $\text{CS}_{10}/\text{AN}_1$ ) estão apresentados nas Fig. de 3 a 5. A tensão máxima, Fig. 3, apresentada pelos filmes de quitosana (CS) foi de aproximadamente 44,5MPa enquanto que a apresentada pelos filmes dos bionanocompósitos ( $\text{CS}_5/\text{AN}_1$  e  $\text{CS}_{10}/\text{AN}_1$ ) foi de cerca de 63,7 e 69,2MPa, respectivamente. Isto mostra que a mistura de pequena quantidade de bentonita com quitosana aumentou em 43% e 55% a tensão máxima dos filmes de quitosana. A razão para este aumento pode ser atribuída aos grupos funcionais amina protonados ( $-\text{NH}_3^+$ ) e hidroxílicos ( $-\text{OH}$ ), presentes na quitosana que podem ter formado ligações de pontes de hidrogênio com os grupos hidroxílicos terminais presentes no silicato, acarretando fortes interações e gerando uma estrutura com ligações cruzadas, conforme descrito por Darder et al. (2003)<sup>(3)</sup>. Além disso, como o bionanocompósito  $\text{CS}_{10}/\text{AN}_1$  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.

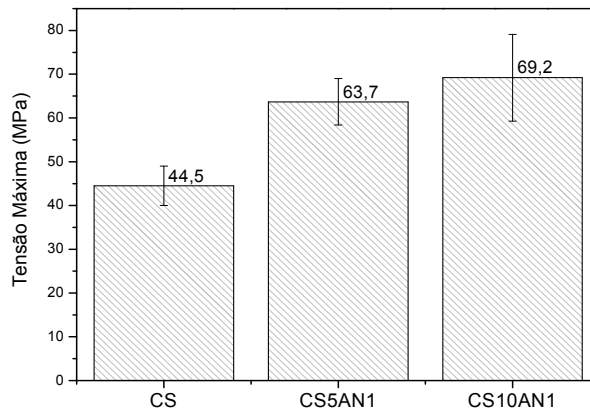


Fig. 3 - Tensão máxima apresentada pelos filmes de quitosana (CS) e pelos filmes dos bionanocompósitos quitosana/bentonita (CS5/AN1 e CS10/AN1).

De acordo com a Fig.4, os valores do módulo de elasticidade foram de 1774,4MPa, 2302,7MPa e de 2311,9MPa para os filmes de quitosana e para os filmes dos bionanocompósitos quitosana/bentonita CS<sub>5</sub>/AN<sub>1</sub> e CS<sub>10</sub>/AN<sub>1</sub>, respectivamente. Isto indica que o módulo de elasticidade, uma medida indireta da rigidez do material, é influenciado pela incorporação do silicato a matriz de quitosana. Os filmes dos bionanocompósitos (CS<sub>5</sub>/AN<sub>1</sub> e CS<sub>10</sub>/AN<sub>1</sub>) apresentaram um aumento em torno de 30% no módulo de elasticidade quando comparados com os filmes de quitosana pura (CS). Portanto, a mistura de pequena quantidade de bentonita com quitosana resultou não somente no aumento da tensão máxima dos filmes de quitosana, mas também no aumento da rigidez dos mesmos.

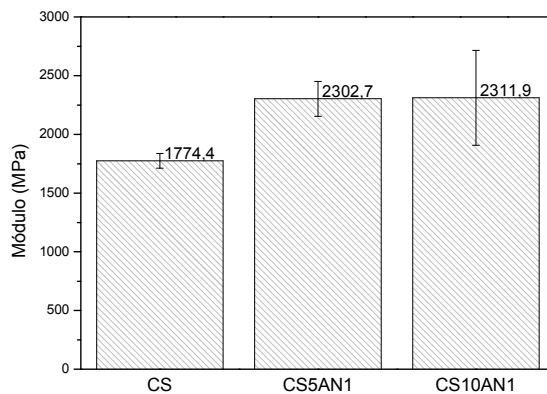


Fig. 4 - Módulo apresentado pelos filmes de quitosana (CS) e pelos filmes dos bionanocompósitos quitosana/bentonita (CS<sub>5</sub>/AN<sub>1</sub> e CS<sub>10</sub>/AN<sub>1</sub>).

Com relação ao alongamento na ruptura, Fig. 5, observa-se um valor de 8,3% para o filme de quitosana (CS) e os valores de 3,1% e de 4,6% para os filmes dos bionanocompósitos quitosana/bentonita CS<sub>5</sub>/AN<sub>1</sub> e CS<sub>10</sub>/AN<sub>1</sub>, respectivamente. Acredita-se que dois fatores podem ter contribuído para a redução no alongamento dos filmes dos bionanocompósitos CS<sub>5</sub>/AN<sub>1</sub> e CS<sub>10</sub>/AN<sub>1</sub>, quando comparados com o filme de quitosana CS; a formação de ligações cruzadas quando bentonita foi misturada com a matriz de quitosana e a formação de nanocompósitos. Ambos contribuem para a restrição na mobilidade das cadeias poliméricas e conseqüentemente aumento na rigidez e diminuição no alongamento na ruptura.

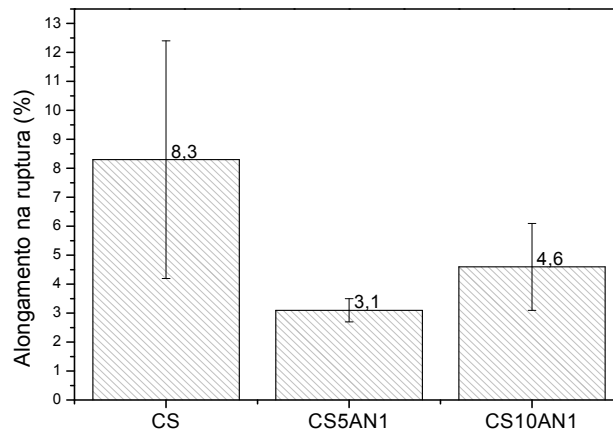


Fig. 5 - Alongamento apresentado pelos filmes de quitosana (CS) e pelos filmes dos bionanocompósitos quitosana/bentonita (CS<sub>5</sub>/AN<sub>1</sub> e CS<sub>10</sub>/AN<sub>1</sub>).

## CONCLUSÕES

Com base nos resultados obtidos fica evidenciado que a incorporação de uma pequena quantidade do silicato em camadas, bentonita, à matriz de quitosana resultou na formação de bionanocompósitos com estrutura predominantemente esfoliada e no aumento da resistência mecânica do biopolímero. Desta forma, fica constatado que os bionanocompósitos são uma alternativa eficaz para obtenção de biopolímeros com propriedades mecânicas melhoradas.

## AGRADECIMENTOS

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

## 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*** 90, 123–131, 2005.
2. MAJETI, N. V.; KUMAR, R. A review of chitin and chitosan applications. ***Reactive & Functional Polymers*** 46, 1–27, 2000.
3. DARDER, M.; COLILLA, M.; RUIZ-HITZKY, E. Biopolymer-Clay Nanocomposites Based on Chitosan Intercalated in Montmorillonite. ***Chemistry of Materials*** 15, 3774–80, 2003.
4. LEITE, I. F.; SOARES, A. P. S.; CARVALHO, L. H.; RAPOSO, C. M. O.; MALTA, O. M. L.; SILVA, S. M. L. Characterization of pristine and purified organobentonites. ***Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*** 100, 563-569, 2009.
5. DARDER, M.; COLILLA, M.; RUIZ-HITZKY, E. Chitosan–clay nanocomposites: application as electrochemical sensors. ***Applied Clay Science*** 28, 199–208, 2005.
6. 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.

### CHITOSAN/BENTONITE BIONANOCOMPOSITES: MORPHOLOGY AND MECHANICAL BEHAVIOR

*This study chitosan/bentonite bionanocomposite films were prepared by solution intercalation process, seeking to investigate the effect of the chitosan/bentonite ratio (5/1 e 10/1) on the morphology and mechanical behavior of the bionanocomposites. It was used as nanophase, Argel sodium bentonite (AN), was provided by Bentonit União Nordeste-BUN (Campina Grande, Brazil) and as biopolymer matrix the chitosan of low molecular weight and degree of deacetylation of 86,7% was supplied by Polymar (Fortaleza, Brazil). The bionanocomposites was investigated by X-ray diffraction and tensile properties. According to the results, the morphology and the mechanical behavior of the bionanocomposite was affected by the ratio of chitosan/bentonite. The chitosan/bentonite ratio (5/1 and 10/1) indicated the formation of an intercalated nanostructure and of the predominantly exfoliated nanostructure, respectively. And the considerable increases in the resistance to the traction were observed mainly for the bionanocomposite with predominantly exfoliated morphology.*

Key-words: bionanocomposite, chitosan, bentonite.