



PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE NANOCRISTAIS DE CELULOSE FUNCIONALIZADOS COM CMA UTILIZADOS NA PREPARAÇÃO DE NANOCOMPÓSITO DE QUITOSANA RETICULADO

João Paulo de Mesquita*, Ivo F. Teixeira, Claudio L. Donnici, Fabiano V. Pereira

Universidade Federal de Minas Gerais - UFMG, Belo Horizonte-MG
joaopm2000@yahoo.com.br

Resumo: Nanocristais de celulose (NCCs) foram preparados a partir de polpa de eucalipto e funcionalizados com cloreto de metil adipóila. A funcionalização dos NCCs foi confirmada por FTIR e RMN 1H enquanto que a técnica de DRX permitiu concluir que a funcionalização não alterou a estrutura cristalina do material. Os novos NCCs funcionalizados foram utilizados como reforço na preparação de um nanobiocompósito com quitosana, via formação de uma ligação covalente entre carga e matriz polimérica. Resultados preliminares de ensaios mecânicos indicam uma melhora na resistência à tensão da quitosana aliada a uma maior deformação.

Palavras-chave: Nanocristal de celulose, nanowhisker de celulose, funcionalização, quitosana, reticulação carga-matriz.

Preparation and characterization of functionalized cellulose nanocrystals with methyl adipoyl chloride used to prepare chitosan grafting nanocomposite.

Abstract: Cellulose nanocrystals (CNCs) were prepared from eucalyptus pulp and functionalized with methyl adipoyl chloride. The nanomaterials were characterized by different techniques including FTIR, 1H NMR and XRD which showed that the functionalization occurs only on the surface of the nanostructures without change in crystalline structure of the nanoparticles. The new-functionalized CNCs were used as reinforcement in the preparation of a nanocomposite with chitosan, through the formation of a covalent bond between the nanofiller and matrix. Preliminary results of mechanical tests indicate an improvement in tensile strength and increase in deformation of chitosan.

Keywords: cellulose nanocrystal, cellulose nanowhiskers, functionalization, chitosan, polymer grafting

Introdução

Nanocristais de celulose (NCCs) têm sido usados na preparação de nanocompósitos poliméricos, devido às suas excelentes propriedades mecânicas [1]. De fato, melhorias significativas nas propriedades mecânicas (resistência à tração e módulo de elasticidade, principalmente) têm sido observadas para vários polímeros [2,3]. No entanto, as propriedades mecânicas desses compósitos têm sido muito inferiores quando comparadas com aquelas propriedades encontradas para os NCCs [2]. Com o objetivo de melhorar esta transferência de propriedades, várias alternativas tem sido propostas no método de preparação do compósito incluindo a deposição camada-por-camada,[4] o uso de surfactantes ou ainda a modificação química [5] dos NCCs antes de se incorporar à matriz. No contexto da modificação química uma alternativa que tem sido utilizada envolve a ligação covalente entre o NCC e a matriz [6]. Neste procedimento é necessário funcionalizar a nanoestrutura com um grupo funcional reativo para facilitar o ancoramento à matriz. Nesta metodologia o principal desafio é conduzir o processo de modo que somente mudanças superficiais sejam obtidas preservando a morfologia e a integridade da nanocarga [7].



A quitosana é um copolímero natural composto de unidades de um copolímero de 2-amino-2-desoxi-D-glicopiranosose e 2-acetamida-2-desoxi-D-glicopiranosose variando em composição, seqüência e comprimento da cadeia molecular. Devido a sua bio/citocompatibilidade e biodegradabilidade, a quitosana tem sido investigada para aplicação em diferentes campos da biomedicina tais como liberação controlada de drogas, engenharia de tecidos, processos de cicatrização, entre outros [8]. No entanto, sua relativa baixa propriedade mecânica e a alta sensibilidade à água limitam suas aplicações. Neste sentido compósitos de quitosana têm sido preparados com diferentes objetivos, principalmente utilizando carga inorgânica, como sílica [9], montmorinólita [10] e hidroxiapatita [11].

Neste trabalho foi utilizada uma nova metodologia para o preparo de um nanobiocompósito onde, primeiramente os NCCs foram funcionalizados com cloreto de metil adipóila (CMA) e subsequentemente, estes foram utilizados para formar uma ligação covalente com a matriz de quitosana. Os materiais obtidos foram caracterizados com diferentes técnicas, incluindo FTIR, RMN 1H, DRX e MET.

Experimental

Preparação dos nanocristais de celulose

Uma dispersão de nanocristais de celulose (NCC) foi obtida a partir de hidrólise ácida da polpa de celulose de eucalipto [12].

Funcionalização dos nanocristais de celulose

A modificação química da superfície dos whiskers de celulose foi realizada a 60 °C durante 4 horas sob constante agitação mecânica em tolueno. A suspensão de tolueno foi obtida por um procedimento de troca de solventes realizado através de centrifugação. Primeiramente água para acetona e, em seguida, acetona para tolueno, ambas três vezes. Dois materiais com diferentes quantidades de substituição de hidroxilas foram preparados. O primeiro, denominado NCC-CMA-01 (razão em massa de CMA/NCC = 1,9), foi preparado através da adição de 200 l de CMA e 300 L de trietilamina em uma suspensão com 120mg de NCC. O outro material, denominado NCC-CMA-02 (razão em massa de CMA/NCC = 0,8), foi preparado através da adição de 80 l de CMA e 130 l de trietilamina. A trietilamina foi utilizada para catalisar a reação e para reagir com o HCl formado durante a reação [13]. Na Figura 1 é apresentado um esquema da reação de funcionalização. Após a reação foi realizada novamente uma troca de solventes; de tolueno para acetona e, finalmente, para água. A suspensão aquosa dos NCCs funcionalizados obtida foi então liofilizada.

Preparação e Caracterização dos compósitos

Os nanocompósitos de quitosana-NCC foram obtidos solubilizando-se o polímero em ácido acético 3% seguindo-se a adição de quantidades apropriadas de NCC-CMA-01 (0,5; 1,0; 2,0; 3,0; 5,0; 10,0 e 20 % em



massa). A suspensão permaneceu sob agitação por 24 horas para reação entre os nanocristais de celulose funcionalizados com a matriz (Figura 2).

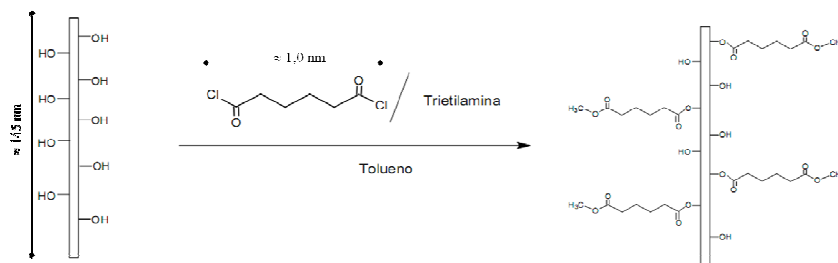


Figura 1. Esquema da reação de funcionalização dos nanocristais de celulose com cloreto de metil adipoila (CMA).

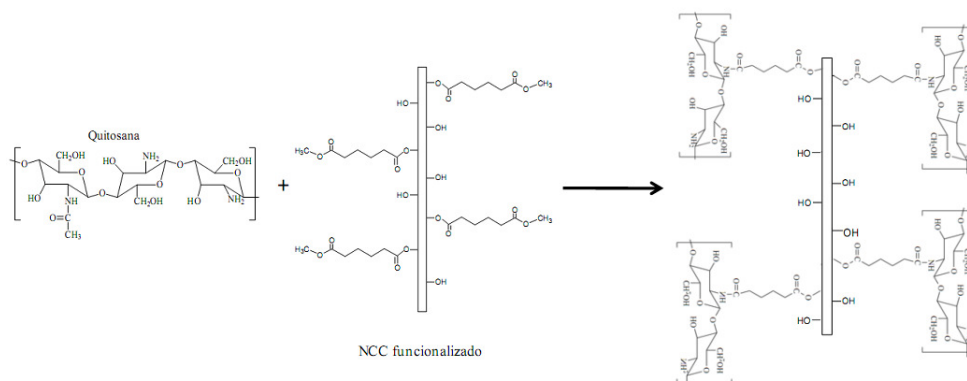


Figura 2. Esquema da reação de reticulação entre os nanocristais de celulose com a matriz quitosana.

Caracterização dos materiais

O tamanho, forma e dispersão apresentadas pelos NCCs foram caracterizadas através de microscopia eletrônica de transmissão (MET) usando um equipamento FEI Tecnai G2-Spirit.

Os nanocompósitos NCCs-quitosana foram caracterizados por espectroscopia na região do infravermelho (FTIR), análise termogravimétrica (TG/DTG) e ensaios de tração.

Os nanocristais de celulose funcionalizados (NCC-CMA) foram caracterizados através da estabilidade da suspensão preparadas em diferentes solventes, por RMN ^1H , espectroscopia na região do infravermelho e análise termogravimétrica. Para obtenção dos espectros de RMN ^1H os nanomateriais foram dispersos em D_2O (Aldrich) e analisados em um equipamento Bruker Advance DPX 200. Os espectros na região do infravermelho foram obtidos com 64 varreduras com resolução de 4cm^{-1} num espectrômetro Nicolet FT-IR 380 utilizando o acessório ATR. As análises TG/DTG foram realizadas num equipamento DTG60 SHIMADZU com taxa de aquecimento de $15\text{ }^\circ\text{Cmin}^{-1}$ com fluxo de N_2 de 200mLmin^{-1} .



Resultados e Discussão

Na Figura 3a é mostrada uma imagem de microscopia eletrônica de transmissão (MET) dos NCCs. O comprimento médio obtido para os nanocristais foi de 145 ± 25 nm com um diâmetro de $6 \pm 1,5$ nm [4].

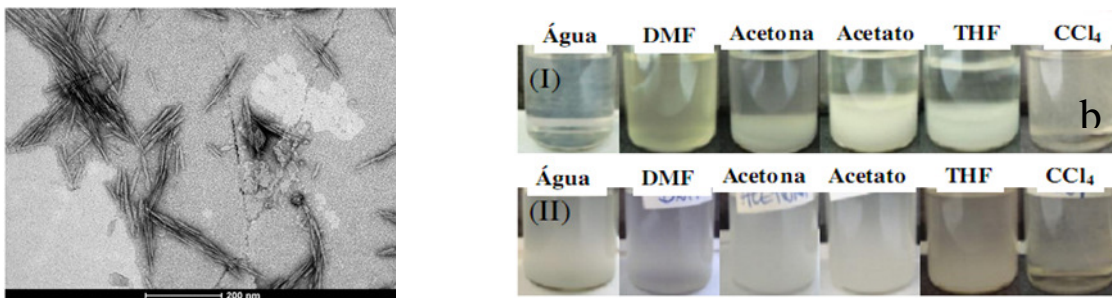


Figura 3: a) Imagem de MET obtida para os NCCs preparados a partir polpa de eucalipto. b) Estabilidade em alguns solventes orgânicos das amostras de NCCs não modificados (I) e funcionalizados (II), (NCC-CMA-01). Todas as imagens foram obtidas após 15 min. de preparação das suspensões (0,01% m/V).

Na Figura 3b é mostrada a estabilidade dos NCCs não modificados e funcionalizados (NCC-CMA-01) em diferentes solventes. A dispersão de NCC não modificado pode ser totalmente dispersa em água, diferente da amostra de NCC funcionalizado. Por outro lado, os NCCs não modificados precipitaram nos solventes orgânicos enquanto que os NCCs funcionalizados encontraram-se relativamente dispersos nesses solventes. Esses resultados indicam uma diminuição do caráter hidrofílico das amostras de NCC-CMA-01.

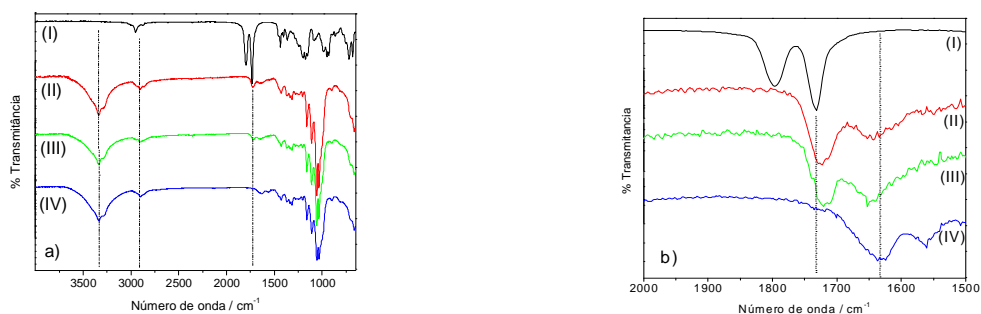


Figura 4: Espectros na região de infravermelho obtidos para os nanocristais de celulose não modificados e funcionalizados. a) região localizada entre 650 e 4000cm^{-1} . b) Amplificação da região localizada entre 1500 - 2000cm^{-1} . (I) CMA, (II) NCC-CMA-01, (III) NCC-CMA-02 e (IV) NCCs.

A funcionalização dos NCCs foi confirmada por espectroscopia na região do infravermelho (Figura 4) e RMN ^1H (Figura 5). No FT-IR pode-se verificar o aparecimento de uma banda de absorção localizada ao



redor de 1720 cm^{-1} , característica do estiramento C=O de ésteres, nas amostras NCC-CMA-01 e NCC-CMA-02 (Figura 4b).[14] Na Figura 5a são apresentados os espectros de RMN ^1H juntamente com a atribuição dos deslocamentos químicos correspondentes aos hidrogênios da molécula do CMA, confirmando a presença do grupo éster terminal nos NCCs, importante para a ligação covalente com os grupos $-\text{NH}_2$ presentes na matriz de quitosana. Com o objetivo de analisar o efeito da funcionalização na estrutura cristalina dos nanocristais de celulose os nanomateriais foram analisados com difratometria de raios X. As fibras naturais lignocelulósicas apresentam padrões difração de raios X típicos de celulose tipo I, com os sinais de difração em 2 θ principais valores de $15^\circ, 16^\circ, 22,5^\circ$ e 34° . [5]

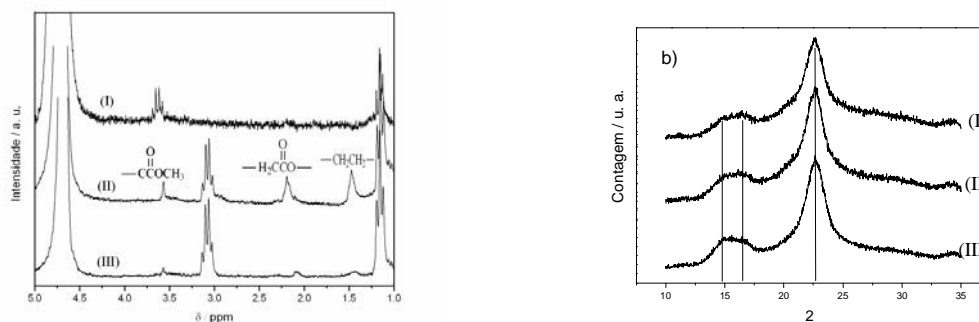


Figura 5. a) Espectro RMN ^1H . b) Padrões de difração de raios X obtidos para os nanocristais de celulose. NCC não modificados (I), NCC-CMA-01 (II) e NCC-CMA-02 (III).

A Figura 5b mostra os difratogramas obtidos para os nanocristais de celulose modificados, bem como o correspondente à amostra NCC. Pode-se verificar que após a modificação química, as nanopartículas de celulose apresentam os mesmos padrões de difração levando à conclusão de que a cristalinidade inicial do material é mantida indicando uma modificação apenas na superfície dos NCCs.

Na Figura 6 são mostrados os espectros na região do infravermelho obtidos para os nanocompósitos com diferentes quantidades de NCC-CMA-01. O espectro da quitosana apresenta as bandas de absorção típicas sendo as mais importantes as centradas em 1654 cm^{-1} e 1560 cm^{-1} , devido ao estiramento C=O e a deformação N-H, respectivamente. Verificou-se o desaparecimento da banda de absorção correspondente ao estiramento C=O do grupo funcional éster (1720 cm^{-1}) dos NCCs funcionalizados, indicando a sua reação com os grupos $-\text{NH}_2$ presentes na estrutura da quitosana. No entanto não é possível verificar a formação do grupo amida, pois a região de absorção é coincidente com os grupos já presentes na quitosana (acetamido). É importante salientar que no sistema reacional a possibilidade de reações secundárias do grupo éster, como por exemplo hidrólise. No entanto se isso acontecesse seria possível verificar a presença do estiramento da



carbonila grupo carboxílico formado. Além disso, os grupos -NH_2 são muito mais nucleófilos. Outro inconveniente da reação pode ser devido à presença de muitos grupos amino protonados. Porém, nestas condições experimentais, há ainda uma grande quantidade de grupos -NH_2 desprotonados e prontamente disponíveis para reagirem.

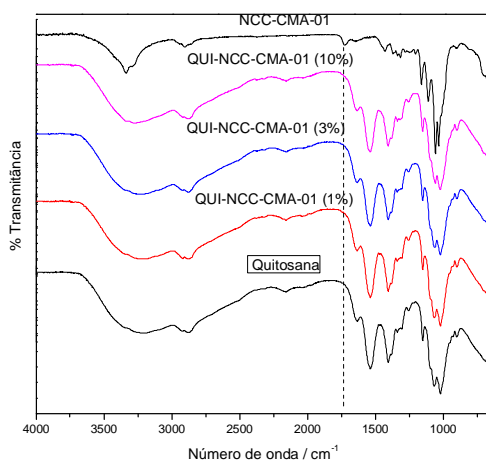


Figura 6: Espectros na região do infravermelho obtidos para os nanocompósitos quitosana-nanocristal de celulose funcionalizados (QUI-NCC-CMA-01).

Na Tabela 1 são mostrados os resultados preliminares obtidos com os ensaios mecânicos. Como pode ser verificado os NCC melhoram significativamente a tensão de ruptura do material diminuindo a deformação. Entretanto, o material preparado com NCC funcionalizado tem uma resistência 60% maior que o material preparado com NCC sem funcionalização indicando uma transferência mais efetiva das propriedades da nanocarga.

Tabela 1: Propriedades mecânicas, tensão de ruptura e deformação para os nanocompósitos preparados com 20% de NCCs.

Amostras	Tensão Ruptura / MPa	Deformação / %
QUI	31	17
QUI-NCC (20%)	46	9
QUI-NCC-CMA-01(20%)	74	5



Conclusões

Nanocristais de celulose de eucalipto, com média de 145 nm de comprimento e 6 nm de espessura, foram funcionalizados com CMA, adicionando na superfície dos NCCs um grupamento éster terminal para posterior reação com a matriz de quitosana. Os NCCs funcionalizados apresentaram capacidade de dispersão em solvente orgânicos, mostrando uma diminuição do caráter hidrofílico dos nanocristais. A modificação química não alterou a cristalinidade dos NCCs, indicando uma modificação apenas superficial das nanopartículas. O espectro de infravermelho dos nanocompósitos mostrou, indiretamente, que as nanoestruturas funcionalizadas estão covalentemente ligadas à matriz quitosana. No entanto estudos com RMN ¹³C em estado sólido estão sendo conduzidos com o objetivo de verificar o grupo funcional formado durante a reação (amida). Os primeiros resultados obtidos para as propriedades mecânicas do nanocompósito são animadores, uma vez que uma melhora maior que 100% na tensão de ruptura para o nanocompósito preparado com o NCC funcionalizado.

Agradecimentos

Ao CNPq, Capes (Nanobiotec-EDT N° 04/2008) e FAPEMIG (EDT PPP N° 021/2008, EDT Pronex 470/07 e PPM III 0207/09) pelo suporte financeiro.

Referências Bibliográficas

1. Samir, M. A. S. A.; Alloin, F.; Dufresne, A. *Biomacromolecules* 2005,6, 612–626.
2. Li, Q.; Zhou, J.; Zhang, L. J. *Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* 2009,47, 1069–1077.
3. Wang, S. F.; Shen, L.; Zhang, W. D.; Tong, Y. J. *Biomacromolecules* 2005, 6, 3067–3072.
4. J. P. de Mesquita, C. L. Donnici, and F. V. Pereira. *Biomacromolecules* 2010, 11, 473–480
5. A. J. de Menezes, G. Siqueira, A. A.S. Curvelo and A. Dufresne. *Polymer* 2009, 50, 4552–4563.
6. Habibi, Y.; Foulon, L.; Aguié-Beghin, V.; Molinari, M.; *J. Colloid Interface Sci.* 2007, 316, 388.
7. Habibi, Y., Lucia, L. A., Rojas, O. J. *Chem. Rev.* 2010, 110, 3479–3500
8. S. Hein, K. Wang, W. Stevens, F. Kjemis, *J. Materials Science and Technology* 2008, 24, 1053
9. I. Yamaguchi, K. Tokuchi, H. Fukuzaki, et al., *J. Biomed. Mater. Res.* 2001, 55, 20.
10. M. Darder, M. Colilla and E. Ruiz-Hitzky, *Chem. Mater.* 2003,15, 3774–3780.
11. J. Retuert, R. Quijada, V. Arias e M. Yazdani-Pedram, *J. Mater. Res.*, 2003, 18, 487.
12. Mesquita, J. P. Pereira, F. V. Donnici, C. L. et al. *Soft Matter* 2011, 7, **4405-4413**.
13. Thielemans W, Belgacem MN, Dufresne A. *Langmuir* 2006; 22, 4804–4810.
14. PAVIA, D. L., LAMPMAN, G. M., KRIZ, G. S. *Introduction to spectroscopy*. A Guide for Students of Organic Chemistry. Thomson Learning, México, 2001.