

Preparação e Caracterização de Nanocompósitos Poliméricos Baseados em Quitosana e Argilo Minerais

Ana Paula Santos de Melo Fiori, Victor Parizio Gabiraba
Instituto Federal de Alagoas, Campus Marechal Deodoro

Ana Paula Perdigão Praxedes
Instituto Federal de Alagoas, Campus Palmeira dos Índios

Marcelo Ramon da Silva Nunes, Tatiane L. Balliano, Rosanny Christhinny da Silva, Josealdo Tonholo,
Adriana Santos Ribeiro
Instituto de Química e Biotecnologia, Universidade Federal de Alagoas, Campus A. C Simões

Resumo: Neste trabalho foram preparados nanocompósitos baseados em quitosana e diferentes tipos de argilas usando polietileno glicol (PEG) como plastificante. As amostras foram caracterizadas por espectroscopia de infravermelho (FTIR), difração de raios X (DRX), análise termogravimétrica (TGA/DTG), e por análise mecânica (ensaio de tração) com o objetivo de avaliar as interações entre a quitosana e a argila. Os filmes de nanocompósitos preparados usando Bentonita sódica (Ben) apresentaram um aumento de 81,2% no valor da tensão máxima de ruptura e uma redução de 16,0% no módulo de elasticidade (Young) em relação aos filmes de quitosana com PEG (QuiPEG), evidenciando que a introdução da argila na matriz polimérica resultou em um filme mais flexível e resistente, cujo alongamento na ruptura foi 93,6% maior que o apresentado pelo filme de QuiPEG.

Palavras-chave: *Argila organofílica, filmes de nanocompósitos, biopolímero.*

Preparation and Characterization of Polymer Nanocomposites Based on Chitosan and Clay Minerals

Abstract: In this work nanocomposites based on chitosan and different clays were prepared using polyethyleneglycol (PEG) as plasticizer. The samples obtained were characterized by Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR), X-Ray Diffraction (XRD), Scanning Electron Microscopy (SEM), thermogravimetric analysis (TGA/DTG) and by mechanical characterization (tensile test) with the aim of investigating the interactions between chitosan and clay. The nanocomposite films prepared using sodium bentonite (Ben) showed an increase of 81.2% in the maximum tensile stress values and a decrease of 16.0% in the Young's modulus when compared to the chitosan with PEG (QuiPEG) films, evidencing that the introduction of the clay into the polymer matrix provided a more flexible and resistant film, whose elongation at break was 93.6% higher than for the QuiPEG film.

Keywords: *Organophilic clay, nanocomposite films, biopolymer.*

Introdução

Nos últimos 30 anos a produção e o uso de matérias plásticas (polímeros) para fabricação de embalagens vem crescendo aceleradamente, principalmente devido à segurança e conveniência de sua utilização, aliados ao baixo preço e às suas boas qualidades estéticas. Entretanto, esse aumento significativo causa um impacto enorme em relação à quantidade de material descartado no meio ambiente, pois geralmente estas embalagens plásticas são produzidas a partir de poliolefinas (polietileno, polipropileno, etc) resultando em resíduos não degradáveis^[1,2].

Os biopolímeros podem ser uma alternativa interessante para uso em aplicações onde a biodegradabilidade e/ou a utilização de recursos naturais possam agregar valor ao produto final, particularmente, onde materiais plásticos baseados em derivados de petróleo são usados para aplicações com um tempo de vida curto, tais como

embalagens. Desta forma, percebe-se que há uma grande necessidade no desenvolvimento de materiais poliméricos ambientalmente corretos, que não envolvam a utilização de materiais tóxicos ou nocivos na sua fabricação e que possam se degradar no meio ambiente, reduzindo os danos ambientais causados pela tecnologia atual. Por estas razões, o desenvolvimento de materiais biodegradáveis com propriedades diferenciadas tem se tornado um grande desafio para pesquisadores e engenheiros na área de desenvolvimento de novos materiais.

Os nanocompósitos poliméricos têm atraído grande interesse tanto da academia como da indústria, visto que estes apresentam propriedades físico-químicas diferentes entre os seus micro- e macro-compósitos. Em comparação com os polímeros puros, os nanocompósitos poliméricos apresentam uma série de propriedades diferenciadas,

tais como propriedades de barreira, aumento do módulo de elasticidade e da força de tração, retardância a chama, resistência à corrosão, etc^[3].

Os biopolímeros com reforços em escala nanométrica são promissores para diversas aplicações. Vários nanoreforços (nanocargas) estão sendo desenvolvidos atualmente, mas o tipo mais utilizado na preparação de nanocompósitos consiste nos silicatos em camadas. Isto se deve a sua disponibilidade, baixo custo e pelo fato de ser sustentável^[1]. Os nanocompósitos polímero-silicatos em camada podem ser preparados usando argilo minerais não modificadas, geralmente do tipo Montmorilonita (Bentonita) do grupo das esmectitas^[4,5], ou ainda a partir de argilo minerais cuja superfície é modificada pela troca dos íons Na^+ presentes entre as lamelas do silicato, por cátions orgânicos, como por exemplo sais quaternários de amônio^[6], originando um argilo mineral mais compatível com polímeros^[7,8]. Além disso, a intercalação de espécies orgânicas em esmectitas é um modo de se construir conjuntos inorgânico-orgânico com microestruturas únicas que são controladas por interações hospedeiro-hóspede e hóspede-hóspede^[9]. A inserção de moléculas orgânicas faz com que ocorra expansão entre os planos d(001) do silicato mineral, e muda sua natureza hidrofílica para hidrofóbica ou organofílica^[10]. Sendo assim, a modificação da argila a partir da introdução de cátions baseados em sais orgânicos é uma alternativa interessante quando se deseja aumentar o espaçamento basal entre as lamelas da argila e proporcionar uma maior interação argila-polímero^[11].

Dentre os biopolímeros que podem ser utilizados para preparar nanocompósitos baseados em silicatos lamelares, tais como amido^[2], alginato^[12], xiloglucano^[13], e poli(ácido láctico)^[14], a quitosana vem sendo bastante investigada^[7,15-17] por ser um biopolímero natural encontrado em exoesqueletos de crustáceos, que se dissolve facilmente em ácidos orgânicos diluídos e que tem capacidade de formar filmes, fibras ou géis. Segundo Lavorgna *et al.*^[18], uma variedade de estratégias têm sido exploradas para melhorar as propriedades mecânicas e de barreira dos filmes de embalagens baseados em biopolímeros como a quitosana, incluindo a adição de plastificantes^[19], a preparação de misturas que utilizam outros polímeros biodegradáveis^[20], além da preparação de nanocompósitos^[1].

Como a quitosana forma filmes quebradiços e com baixa resistência mecânica, a adição de um plastificante é importante no sentido de melhorar suas propriedades mecânicas e permitir a sua utilização como filme para embalagens. De acordo com Suyatma *et al.*^[21], que investigaram o efeito dos plastificantes glicerol, etilenoglicol, polietilenoglicol e propilenoglicol nas propriedades mecânicas e de superfície de filmes de quitosana, o uso de plastificante melhora a ductilidade da quitosana. Foi reportado também que glicerol e polietilenoglicol foram os plastificantes que forneceram os melhores resultados em relação à eficiência de plastificação e estabilidade à estocagem dos filmes de quitosana. Entretanto, Rodríguez-Núñez *et al.*^[22] observaram que os filmes de quitosana preparados usando glicerol como agente plastificante apresentam coloração amarelada quando comparados aos filmes de quitosana pura, o que pode

comprometer a qualidade estética dos filmes em relação à sua aplicação como embalagem.

Apesar de um grande número de trabalhos relacionados à preparação e à utilização de filmes de nanocompósitos de quitosana e argilo minerais serem citados na literatura, há poucos dados reportados descrevendo o efeito combinado de ambos argilo minerais e plastificantes no comportamento dos filmes de quitosana. Diante desse contexto, neste trabalho apresenta-se uma proposta de preparação de filmes de nanocompósitos de quitosana com diferentes argilas modificadas, utilizando polietilenoglicol como plastificante, com o intuito de melhorar as propriedades mecânicas e térmicas destes materiais.

Experimental

Materiais

Quitosana (grau de desacetilação de 70%, Acros Organics), ácido acético (CH_3COOH , Cromaline), polietilenoglicol (PEG, MM = 6000 g mol⁻¹, Vetec), Cloisite® 30B (Southern Clay Products Inc.), Nanomer I24 e Bentonita sódica (Southern Clay Products) foram usados como fornecidos. As argilas foram gentilmente cedidas pela Braskem S/A.

Métodos

O teste de intumescimento de Foster foi realizado segundo o método descrito por Pereira^[23] e consistiu em adicionar, lentamente e sem agitação, 200 mg de argila a 25 mL de CH_3COOH (0,25 mol L⁻¹) contido em um proveta graduada de 50 mL. Em seguida o material foi agitado com o auxílio de um bastão de vidro por cinco minutos. A variação de volume na proveta foi medido após 24 h e 48 h.

A solução de quitosana foi preparada a partir da dissolução de 500 mg de quitosana em 50 mL de solução de CH_3COOH 0,25 mol L⁻¹. A mistura foi mantida sob agitação magnética por 24 h até completa dissolução da quitosana. As amostras de quitosana com plastificante foram preparadas a partir da adição de 25 mg de PEG (5% m/m) à solução de quitosana.

Os nanocompósitos foram preparados adicionando-se, sob agitação magnética, 25 mg de argila Nanomer I24 ou Bentonita sódica (5% m/m) a 50 mL de solução de CH_3COOH 0,25 mol L⁻¹. A mistura foi mantida sob agitação por 48 h com o propósito de intumescer a argila. Após esse período foram adicionados 500 mg de quitosana e 25 mg de PEG (5% m/m). A mistura permaneceu sob agitação magnética por mais 24 h a 25°C.

Os filmes foram preparados a partir da deposição das soluções de cada amostra (50 mL) sobre uma superfície de poliéster com dimensões de 5 × 7 cm. As amostras permaneceram por 5 dias em um dessecador em temperatura ambiente (25 °C) até completa evaporação do solvente. Todas as amostras foram preparadas em quintuplicata.

Os espectros de FTIR foram registrados utilizando espectrofotômetro Bruker IFS66. Os espectros de difração de raios X foram obtidos em um difratômetro modelo XRD-6000 com uma fonte de radiação de CuK a com voltagem de 30 kV e corrente de 30 mA no intervalo de

20 entre 3° e 20°. As análises termogravimétricas (TGA/DTG) foram realizadas em um equipamento Shimadzu Thermoanalyser TA-60, sob atmosfera de nitrogênio com fluxo de 20 mL min⁻¹. A massa média das amostras foi de aproximadamente 6,0 mg.

Para medida de espessura seguiu-se as recomendações da norma ASTM D6988-08^[24], método “C”. Utilizou-se um Micrometro Externo Digital, IP40, 0-25mm, com precisão 0,001mm, fabricado pela Digimess, sendo coletados dados em cinco pontos diferentes da amostra.

As medidas de resistência à tração e percentual de alongamento foram realizadas utilizando amostras dos filmes dimensões de 0,7 × 5,6 cm em uma máquina de ensaios - estática - servo-elétrica Autograph AG-X Plus Shimadzu, 100 KN/800 Kg. Todos os experimentos foram realizados a temperatura de 25 °C, seguindo as recomendações da norma ASTM D882-10^[25].

Resultados e Discussão

Medidas de intumescimento das argilas

De acordo com os resultados apresentados na Tabela 1, foi observado que o maior percentual de intumescimento das argilas foi apresentado pela argila Nanomer I24 (I24) uma vez que a variação de volume após 48 horas aumentou cerca de 2400%.

De modo geral, as argilas hidrofílicas intumescem somente em meios polares, enquanto as argilas modificadas

Tabela 1. Percentagem de intumescimento das argilas em solução de CH₃COOH (0,25 mol L⁻¹).

% Intumescimento	30B	I24	Ben
24 h	0%	1400%	150%
48 h	50%	2400%	250%

(organofílicas) intumescem em meios apolares ou pouco polares^[26]. A Bentonita sódica (Ben), cujo cátion intercalado é o sódio, apresenta maior intumescimento em solventes polares. A argila I24, apesar de ser uma argila modificada cujas lamelas são intercaladas por cátions quaternários de amônio contendo um substituinte com cadeia alquílica (apolar) e um ácido carboxílico (polar) na extremidade (Figura 1a), apresentou um alto grau de intumescimento em solução de CH₃COOH. Este comportamento pode ser atribuído a presença do grupamento ácido carboxílico no cátion intercalante, uma vez que o mesmo pode interagir com o solvente através de interações do tipo íon-íon e íon-dipolo. Além disso, pode haver também interações do tipo ligação de hidrogênio entre o grupamento carboxílico e o ácido acético, ambos não-ionizados, sem contar as interações do tipo ligação de hidrogênio com a água.

A argila Cloisite® 30B (30B), além de apresentar cátions quaternários de amônio entre suas lamelas, possui grupos alquílicos (apolares e volumosos) ligados ao nitrogênio (Figura 1b), assim, esse arranjo estrutural, confere a essa argila uma menor interação com solventes polares, desfavorecendo o intumescimento em solução de CH₃COOH. Sendo assim, de acordo com os resultados apresentados nos ensaios de intumescimento das argilas em meio de CH₃COOH, a argila 30B não foi utilizada na preparação dos nanocompósitos.

Espectroscopia de Infravermelho – FTIR

Os espectros de FTIR da amostra de quitosana (Qui) (Figura 2a) e da amostra de quitosana com PEG (QuiPEG, Figura 2b) apresentaram comportamento similar, exceto pelo deslocamento da banda em 1597 cm⁻¹ (δ_{NH_2}) da quitosana para 1558 cm⁻¹ na amostra de QuiPEG. A banda em torno de 2870 cm⁻¹ corresponde ao estiramento C-H da quitosana^[27,28], e as bandas em 1151 cm⁻¹ ($\nu_{\text{assim.C-O-C}}$)

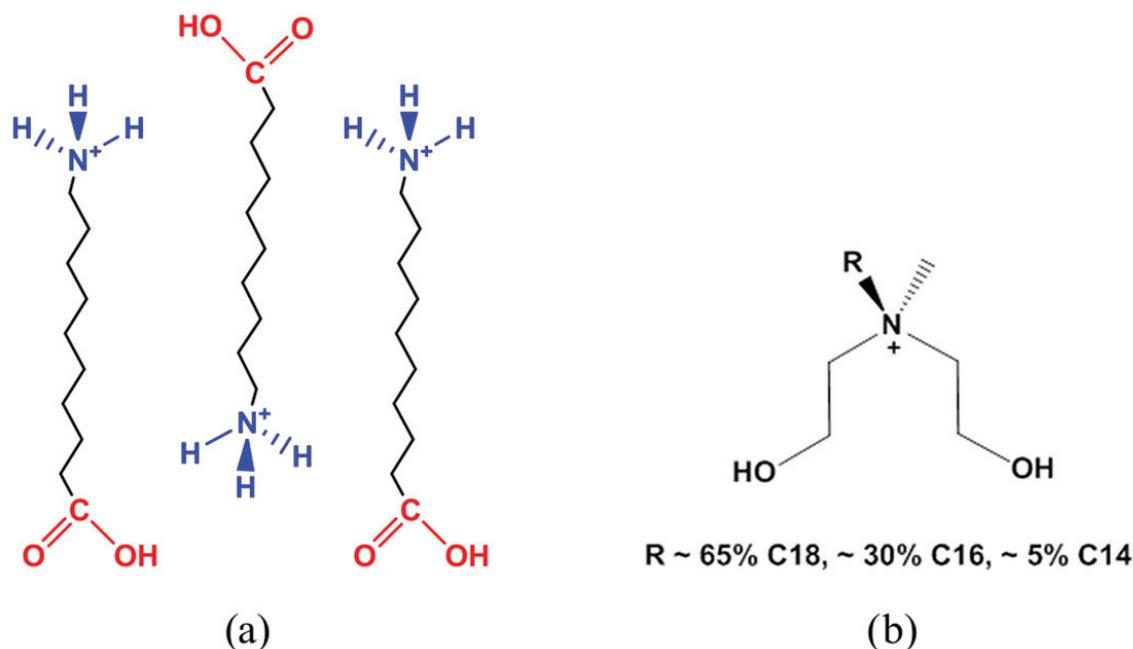


Figura 1. Cátions intercalados nas lamelas das argilas a) I24 e b) 30B.

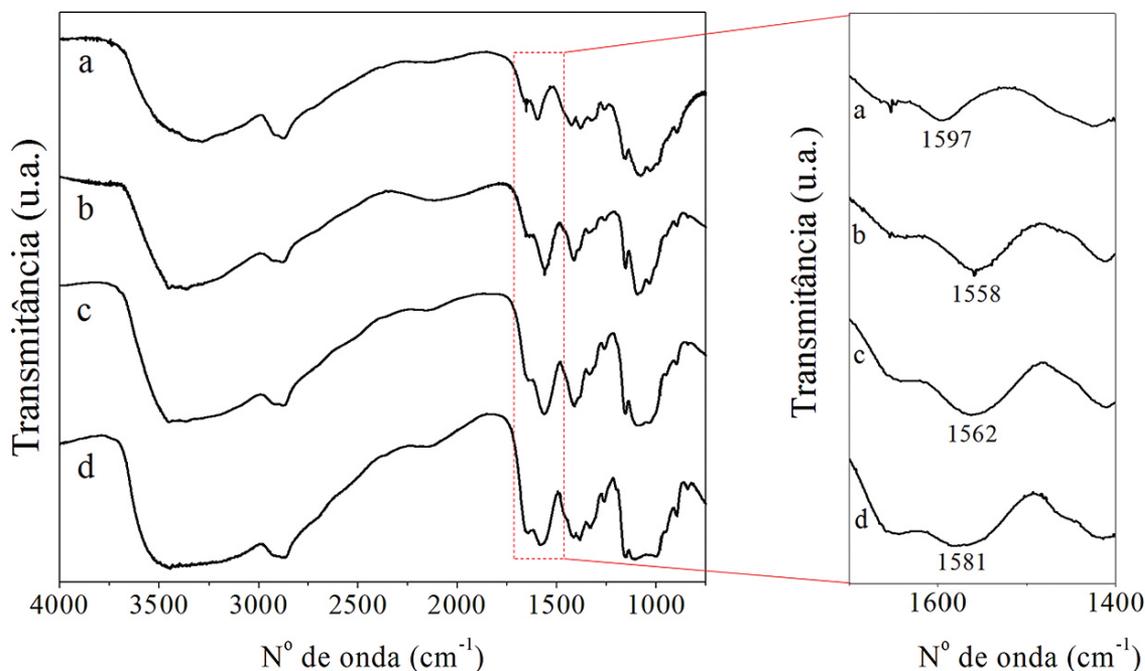


Figura 2. Espectros de FTIR das amostras de a) Qui, b) QuiPEG, c) QuiBen e d) QuiI24.

e 1070 cm^{-1} (vibração do esqueleto envolvendo ν_{C-O}) são características da estrutura do sacarídeo^[29,30].

Na região entre 1700 cm^{-1} e 1400 cm^{-1} é possível observar que a banda correspondente a amida da quitosana é deslocada para baixas frequências nas duas amostras contendo as argilas. A banda correspondente ao NH_2 desloca para 1562 cm^{-1} na amostra de Quitosana / Ben / PEG (QuiBen, Figura 2c) e para 1581 cm^{-1} na amostra de Quitosana / I24 / PEG (QuiI24, Figura 2d). Este deslocamento pode ser atribuído às ligações de hidrogênio entre a argila e os grupamentos amida da quitosana que facilita a intercalação das cadeias de quitosana nas lamelas da argila^[18]. Além disso, a presença do PEG nas amostras também contribui para este deslocamento, uma vez que as moléculas de PEG também formam ligações de hidrogênio com os grupos amina da quitosana. Este mesmo comportamento foi observado por Lavorgna *et al.*^[18] nos resultados de FTIR de amostras de quitosana com glicerol como plastificante.

Estabilidade térmica

A estabilidade térmica das amostras obtidas foi investigada por análise termogravimétrica (TGA e DTG). O termograma apresentado na Figura 3a mostra que Qui, apresenta uma pequena perda de massa entre 50 °C e 200 °C , atribuída principalmente a perda de água ($\sim 5\%$). Uma redução de massa significativa entre 250 °C e 400 °C , corresponde à degradação e desacetilação da quitosana^[31] com cerca de 55% em massa de resíduo sólido. Em relação às curvas para as amostras QuiBen e QuiI24, três patamares são evidenciados, sendo o primeiro atribuído a perda de água (em torno de 13% em massa para ambas as amostras), o segundo à degradação da quitosana (cerca de 45% em massa de resíduo sólido), e o terceiro patamar está

relacionado a presença de PEG^[32]. Foi observado uma maior porcentagem de água nas amostras de nanocompósitos em relação à quitosana pura. Este comportamento pode estar relacionado à presença de moléculas de água adsorvidas na argila durante o processo de intumescimento.

As curvas relacionadas as amostras de QuiBen, e QuiI24 mostram que não há diferenças significativas entre as mesmas. Entretanto, a análise da Figura 3 e da Tabela 2 mostra que o mecanismo de degradação da amostra de Qui é diferente quando comparado às amostras de QuiBen e QuiI24. É possível observar que a temperatura inicial de decomposição, bem como a temperatura a 50% de perda de massa da Qui desloca sistematicamente para temperaturas menores quando o PEG é adicionado (amostras de QuiBen e QuiI24). Portanto, as amostras contendo PEG e argila se decompõem mais rapidamente, sendo menos estáveis que a amostra de Qui.

A maioria dos trabalhos relacionados à preparação e caracterização de nanocompósitos de quitosana e argila reportados na literatura mostra que a formação de um nanocompósito melhora as propriedades térmicas do material, aumentando a sua temperatura de degradação^[31]. Entretanto, o comportamento apresentado pelas amostras investigadas foi oposto ao esperado, onde foi observado que a degradação das amostras de QuiBen e QuiI24 ocorreu mais facilmente que no caso da Qui.

Apesar da presença da argila na amostra contribuir para a sua estabilidade térmica, a presença de PEG faz com que a temperatura de degradação da amostra diminua, conforme observado por Hassouna *et al.* em amostras de poli(ácido láctico) contendo PEG como plastificante^[32] e por Suyatma *et al.* que investigaram o efeito de uma série de plastificantes, entre eles o PEG, nas propriedades mecânicas e térmicas de filmes de quitosana^[21].

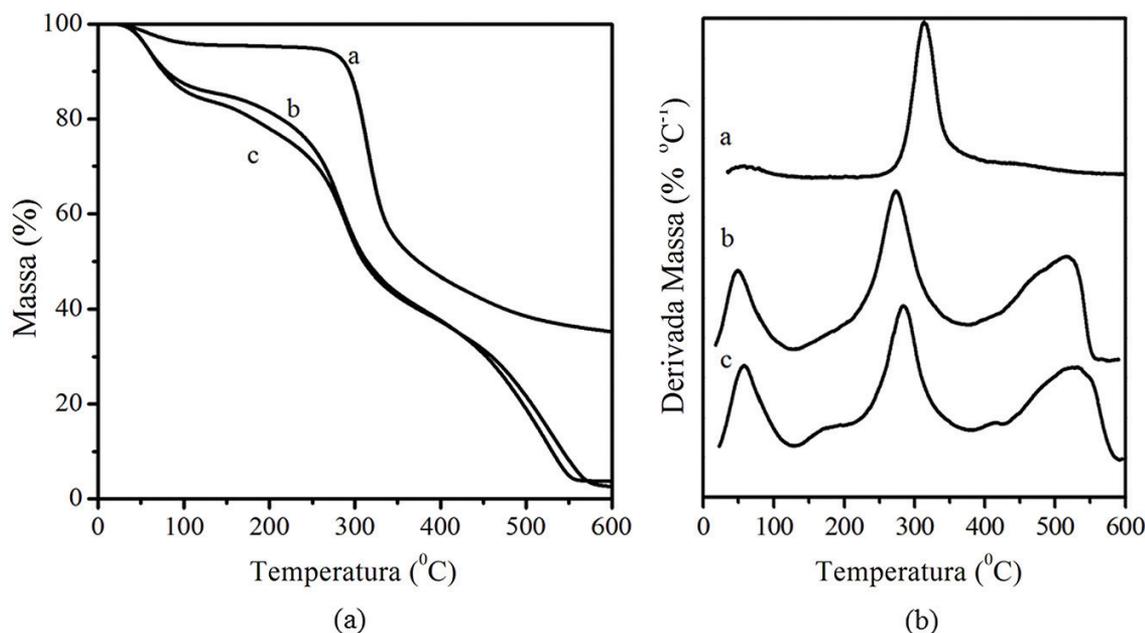


Figura 3. Curvas de TGA (a) e DTG (b) das amostras de a) Qui, b) QuiI24 e c) QuiBen.

Tabela 2. Temperatura relacionada a perda de massa obtidas a partir das análises termogravimétricas durante a degradação térmica da quitosana e de seus nanocompósitos em fluxo de N_2 .

Amostra	Temperatura a 20% de perda de massa (°C)	Temperatura a 50% de perda de massa (°C)
Qui	308	374
QuiBen	213	313
QuiI24	180	310

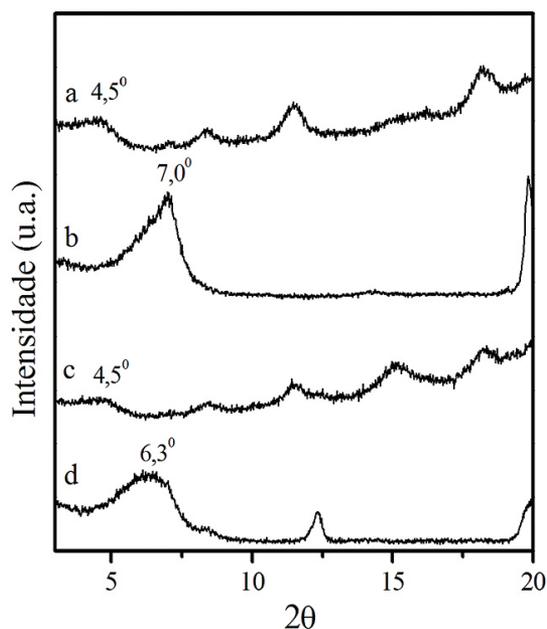


Figura 4. Resultados de DRX das amostras de a) QuiI24, b) argila Nanomer I24, c) QuiBen e d) argila Bentonita sódica.

Diferentes propostas podem ser discutidas no sentido de explicar o efeito catalítico do PEG na degradação das amostras de nanocompósitos: (i) a presença de plastificante na amostra faz com que ocorra uma diminuição na estabilidade térmica devido a sua ação de intercalar-se em torno do polímero rompendo as interações polímero-polímero e (ii) os produtos de degradação do PEG, tais como CO_xH_y , H_2 e H_2O ^[33], gerados quando sua temperatura inicial de degradação é alcançada (280 °C)^[32] podem promover a degradação da quitosana.

De acordo com a literatura, os resultados apresentados nas análises termogravimétricas de filmes de quitosana em fluxo de ar mostram a presença de outra etapa de degradação entre 450-700 °C, atribuída à degradação oxidativa dos resíduos carbonáceos formados durante a segunda etapa de degradação^[31]. Nas amostras de QuiBen e QuiI24 foi possível observar uma etapa de degradação em uma faixa de temperatura similar (450-600 °C), entretanto, esta análise foi realizada em fluxo de nitrogênio. Sugere-se que a presença dos voláteis oriundos da degradação do PEG podem contribuir para iniciar a segunda etapa de degradação da quitosana.

Difração de raios x

A Figura 4 mostra os resultados de DRX das amostras de QuiBen, QuiI24 e de suas respectivas argilas. A argila Nanomer I24 apresenta um pico em $2\theta = 7,0^\circ$ que corresponde ao seu plano cristalino d(001), com uma distancia interplanar de 1,26 nm, enquanto a Bentonita sódica apresenta um pico em $2\theta = 6,3^\circ$ (1,40 nm). Nas amostras de QuiBen e QuiI24 esses picos são deslocados para $2\theta = 4,5^\circ$, o que significa um aumento da distância entre as lamelas para 1,96 nm, indicando a formação de nanocompósito intercalado^[34]. Como a intensidade do pico em $2\theta = 4,5^\circ$ presente no difratograma da amostra de

Tabela 3. Propriedades mecânicas das amostras de Qui, QuiPEG, QuiI24 e QuiBen.

Amostra	Espessura		Força Máxima (N)	Tensão (MPa)	Deformação máxima (%)	Módulo de Young (MPa)
	(mm)	CV (%)				
Qui	24,1 ± 6,5	27,3	2,0 ± 0,6	12,0 ± 4,8	2,1 ± 0,5	576,9 ± 42
QuiPEG	21,8 ± 2,8	12,8	2,5 ± 0,3	16,6 ± 3,6	4,1 ± 0,6	411,0 ± 58
QuiI24	24,1 ± 7,4	30,7	2,8 ± 1,0	17,3 ± 5,9	4,4 ± 1,8	403,7 ± 38
QuiBen	19,1 ± 2,4	12,7	4,0 ± 0,8	30,2 ± 4,2	7,9 ± 0,7	343,4 ± 25

QuiBen é menor em relação a amostra de QuiI24, sugere-se que o nanocompósito QuiBen seja do tipo intercalado desordenado.

Propriedades mecânicas

A Tabela 3 mostra os resultados obtidos a partir dos ensaios de medida de espessura e tração dos filmes obtidos. Comparando-se os valores médios de espessura obtidos na análise dos filmes de Qui, QuiPEG, QuiI24 e QuiBen observa-se uma pequena variação entre eles (coeficiente de variação, CV = 7,3%), sugerindo que a introdução da argila na matriz polimérica não interfere significativamente na espessura dos filmes.

Relacionando os resultados com os apresentados na literatura, constatou-se que os mesmos são semelhantes aos observados por Thakhiew *et al.*^[35], que estudou efeitos dos métodos de secagem e da concentração de plastificante nas propriedades mecânicas de filmes comestíveis de quitosana. Neste caso foram observados resultados na ordem de 15 µm ± 0,06 µm para espessura média dos filmes produzidos. Tais resultados também podem ser comparados aos relatados por Khan *et al.*^[36], e por Fernandes *et al.*^[37] que obtiveram valores de espessura da ordem de 20-30 µm, em filmes transparentes de quitosana reforçados com nanofibras de celulose.

Resistência à tração e percentual de alongamento

O filme de QuiPEG apresentou um aumento de 38% em relação a tensão máxima de ruptura, 95% de aumento na deformação e redução de 28,75% no módulo de elasticidade (Young) quando comparado à Qui, sendo portanto mais flexível que o filme de Qui. Os filmes de QuiBen apresentaram um aumento de 81,2% na tensão máxima de ruptura e uma redução de 16,0% no módulo de elasticidade em relação a QuiPEG, evidenciando que a introdução da argila na matriz polimérica resultou em um filme mais resistente, cujo alongamento na ruptura foi 93,6% maior que o apresentado pelo filme de QuiPEG. Os filmes de QuiI24 apresentaram aumento na tensão máxima de 4,2% e de 8,0% na deformação máxima e alongamento na ruptura, além de uma redução no módulo de elasticidade de 2,0% em relação ao filme de QuiPEG.

A Figura 5 mostra o comportamento das curvas tensão-deformação das amostras de Qui, QuiPEG, QuiI24 e QuiBen. Para o filme de Qui observa-se que a região correspondente ao comportamento elástico do material é finalizada em 12,03 MPa, onde a ruptura ocorre após atingir o limite de elasticidade. Este é um comportamento típico de um material frágil e quebradiço como os filmes de quitosana, que geralmente apresentam baixo alongamento

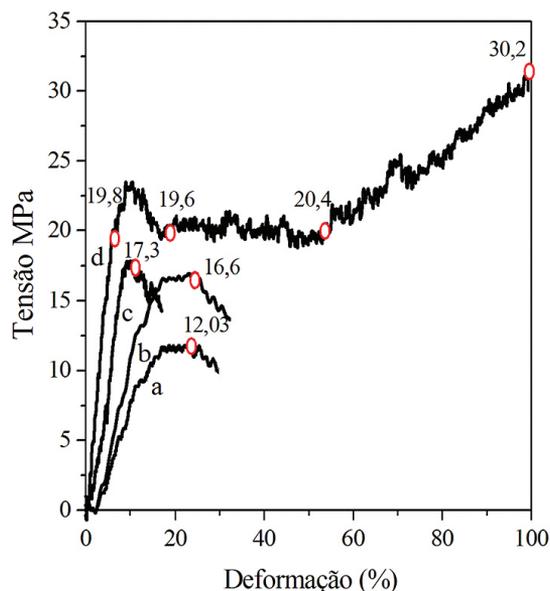


Figura 5. Curvas de Tensão-Deformação das amostras de a) Qui, b) QuiPEG, c) QuiI24 e d) QuiBen.

na ruptura^[21]. Os filmes de QuiPEG e de QuiI24 mostram comportamento similar ao de Qui, com formação de um material frágil e quebradiço, cuja região correspondente ao comportamento elástico do material é finalizada em 16,6 e 17,3 MPa, respectivamente.

No caso do filme de QuiBen pode ser observado que na primeira região da curva de tensão-deformação o esforço tende a ser proporcional a deformação unitária (região elástica) até a tensão de 19,8 MPa (limite elástico). O ponto de rendimento está localizado entre 19,6 MPa e 20,4 MPa, região em que se inicia a diminuição central na seção transversal ao longo do comprimento do filme, denominado ponto de estiramento. A tensão nominal cai após o ponto de rendimento, mantendo-se constante até atingir uma faixa de 53% de deformação, com posterior aumento da tensão até o final da curva (encruamento) e completa ruptura em 30,2 MPa. Desta forma, o filme de QuiBen pode ser considerado um material dúctil que apresenta patamar de escoamento. Esta característica pode ser atribuída a uma maior interação entre a quitosana e a Bentonita sódica resultando em uma maior orientação das cadeias poliméricas da quitosana e, portanto, em um material com maior resistência mecânica que os demais investigados. Xu *et al.*^[7] também observaram melhores propriedades mecânicas e térmicas em nanocompósitos de quitosana preparados com argila não organofilizada (montmorilonita

sódica) em relação àqueles preparados usando uma argila organofilizada (Cloisite 30B).

Conclusões

Foram obtidos nanocompósitos poliméricos baseados em quitosana e argilo minerais. Os resultados obtidos a partir das análises de DRX, FTIR e TGA/DTG mostraram que a introdução da argila juntamente com o PEG na matriz da quitosana proporcionou a obtenção de uma estrutura intercalada (QuiI24) ou intercalada desordenada (QuiBen). Os resultados obtidos nas análises termogravimétricas dos materiais mostraram que o mecanismo de degradação da amostra de Qui é diferente quando comparado às amostras de QuiBen e QuiI24, onde foi observado que a temperatura a 50% de perda de massa da Qui desloca sistematicamente para temperaturas menores quando o PEG é adicionado (amostras de QuiBen e QuiI24). Esse comportamento indica que as amostras contendo PEG e argila se decompõem mais rapidamente, sendo menos estáveis que a amostra de Qui. O comportamento mecânico das amostras investigadas evidenciou que a adição de PEG contribui para melhorar a flexibilidade do filme de Qui, entretanto a adição da argila Nanomer I24 não alterou de maneira significativa as propriedades mecânicas do filme de QuiPEG. Os filmes de QuiBen apresentaram maior flexibilidade e resistência mecânica que os demais filmes investigados, indicando que a adição de Bentonita sódica proporcionou a obtenção de filmes com melhores propriedades térmicas e mecânicas que a argila Nanomer I24.

Agradecimentos

Os autores agradecem a Braskem S.A. pelo fornecimento das argilas, ao Laboratório de Estruturas e Materiais do Núcleo de Pesquisa Tecnológicas LEMA/UFAL pela realização dos ensaios de caracterização mecânica, ao Laboratório de Líquidos Anisotrópicos e Polímeros do Instituto de Física da UFAL coordenado pelo Prof. Ítalo Nunes de Oliveira pela realização da medida de espessura e a CAPES, CNPq e FAPEAL pelo apoio financeiro.

Referências

- Ray, S. S. & Bousmina, M. - Prog. Mater. Sci., **50**, p.962 (2005). <http://dx.doi.org/10.1016/j.pmatsci.2005.05.002>.
- Avella, M.; De Viegler, J. J.; Errico, M. E.; Fischer, S.; Vacca, P. & Volpe, M. G. - Food Chem., **93**, p.467 (2005). <http://dx.doi.org/10.1016/j.foodchem.2004.10.024>.
- Haiyan, H.; Mingwang, P.; Xiucuo, L.; Xudong, S. & Liucheng, Z. - Polym. Int., **53**, p.225 (2004). <http://dx.doi.org/10.1002/pi.1309>.
- Stoeffler, K.; Lafleur, P. G. & Denault, J. - Polym. Eng. Sci., **48**, p.1449 (2008). <http://dx.doi.org/10.1002/pen.21117>.
- LeBaron, P. C.; Wang, Z. & Pinnavaia, T. J. - Appl. Clay Sci., **15**, p.11 (1999). [http://dx.doi.org/10.1016/S0169-1317\(99\)00017-4](http://dx.doi.org/10.1016/S0169-1317(99)00017-4).
- Anderson, R. L.; Ratcliffe, I.; Greenwell, H. C.; Williams, P. A.; Cliffe, S. & Coveney, P. V. - Earth Sci. Rev., **98**, p.201 (2010). <http://dx.doi.org/10.1016/j.earscirev.2009.11.003>.
- Xu, Y.; Ren, X. & Hanna, M. A. J. - Appl. Polym. Sci., **99**, p.1684 (2006). <http://dx.doi.org/10.1002/app.22664>.
- McGlashan, S. A. & Halley, P. - Polym. Int., **52**, p.1767 (2003). <http://dx.doi.org/10.1002/pi.1287>.
- Nakegawa, N. & Ogawa, M. - Appl. Clay Sci., **22**, p.137 (2002). [http://dx.doi.org/10.1016/S0169-1317\(02\)00145-X](http://dx.doi.org/10.1016/S0169-1317(02)00145-X).
- Paiva, L. B.; Morales, A. R. & Diaz, F. R. V. - Cerâmica, **54**, p.213 (2008).
- Jang, B. N.; Wang, D. & Wilkie, C. A. - Macromol., **38**, p.6533 (2005). <http://dx.doi.org/10.1021/ma0508909>.
- Tapia, M. S.; Rojas-Graü, M. A.; Carmona, A.; Rodriguez, F. J.; Soliva-Fortuny, R. & Martin-Belloso, O. - Food Hydrocoll., **22**, p.1493 (2008). <http://dx.doi.org/10.1016/j.foodhyd.2007.10.004>.
- Kochumalayil, J. J.; Bergensträhle-Wohlert, M.; Utsel, S.; Wägberg, L.; Zhou, Q. & Berglund, L. A. - Biomacromol., **14**, p.84 (2013). <http://dx.doi.org/10.1021/bm301382d>.
- Tsimliarakis, A.; Tsvintzelis, I.; Marras, S. I.; Zuburtikudis, I. & Panayiotou, C. J. - Supercritical Fluids., **57**, p.278 (2011). <http://dx.doi.org/10.1016/j.supflu.2011.03.010>.
- Casariago, A.; Souza, B. W. S.; Cerqueira, M. A.; Teixeira, J. A.; Cruz, L.; Díaz, R. & Vicente, A. A. - Food Hydrocoll., **23**, p.1895 (2009). <http://dx.doi.org/10.1016/j.foodhyd.2009.02.007>.
- Wang, S. F.; Shen, L.; Tong, Y. J.; Chen, L.; Phang, I. Y.; Lim, P. Q. & Liu, T. X. - Polym. Degrad. Stabil., **90**, p.123 (2005). <http://dx.doi.org/10.1016/j.polyimdegradstab.2005.03.001>.
- Katti, K. S.; Katti, D. R. & Dash, R. - Biomed. Mater., **3**, p.034122 (2008). <http://dx.doi.org/10.1088/1748-6041/3/3/034122>. PMID:18765898
- Lavorgna, M.; Piscitelli, F.; Mangiacapra, P. & Buonocore, G. G. - Carbohydr. Polym., **82**, p.291 (2010). <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2010.04.054>.
- Srinivasa, P. C.; Ramesh, M. N. & Tharanathan, R. N. - Food Hydrocoll., **21**, p.1113 (2007). <http://dx.doi.org/10.1016/j.foodhyd.2006.08.005>.
- Correlo, V. M.; Boesel, L. F.; Bhattacharya, M.; Mano, J. F.; Neves, N. M. & Reis, R. L. - Mater. Sci. Eng. A., **403**, p.57 (2005). <http://dx.doi.org/10.1016/j.msea.2005.04.055>.
- Suyatma, N. E.; Tighzert, L.; Copinet, A.-J. & Coma, V. - Agric. Food Chem., **53**, p.3950 (2005). <http://dx.doi.org/10.1021/jf048790+>.
- Rodríguez-Núñez, J. R.; Madera-Santana, T. J.; Sánchez-Machado, D. I.; López-Cervantes, J. & Soto Valdez, H. - Polym. Environ., **22**, p.41 (2014). <http://dx.doi.org/10.1007/s10924-013-0621-z>.
- Pereira, K. R. O. - REMAP, **22**, p.2 (2007).
- American Society for Testing and Materials – ASTM - “D6988–08: Determination of Thickness of Plastic Film Test Specimens”, ASTM (2008).
- American Society for Testing and Materials – ASTM - “D882–10: Standard Test Method for Tensile Properties of Thin Plastic Sheeting”, ASTM (2010).
- Vossen, C. A. - “Nanocompósitos de ABS/PA e argilas Organofilicas”, Dissertação de Mestrado, Universidade de São Paulo, São Paulo (2009).
- Ismail, Y. A.; Shin, S. R.; Shin, K. M.; Yoon, S. G.; Shon, K.; Kim, S. I. & Kim, S. - Sens. Actuators B Chem., **129**, p.834 (2008). <http://dx.doi.org/10.1016/j.snb.2007.09.083>.
- Yavuz, A. G.; Uygun, A. & Bheethanabotla, V. R. - Carbohydr. Polym., **75**, p.448 (2009). <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2008.08.005>.
- Xu, X. H.; Ren, G. L.; Cheng, G. J.; Liu, Q.; Li, D. G. & Chen, Q. J. - Mater. Sci., **41**, p.4974 (2006). <http://dx.doi.org/10.1007/s10853-006-0118-4>.

30. Yavuz, A. G.; Uygun, A. & Bhethanabotla, V. R. - Carbohydr. Polym., **81**, p.712 (2010). <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2010.03.045>.
31. Wang, S. F.; Shen, L.; Tong, Y. J.; Chen, L.; Phang, I. Y.; Lim, P. Q. & Liu, T. X. - Polym. Degrad. Stabil., **90**, p.123 (2005). <http://dx.doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2005.03.001>.
32. Hassouna, F.; Raquez, J.-M.; Addiego, F.; Dubois, P.; Toniazzo, V. & Ruch, D. - Eur. Polym. J., **47**, p.2134 (2011). <http://dx.doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2011.08.001>.
33. Kwon, S. K. & Kim, D. H.-J. - Korean Phys. Soc., **49**, p.1421 (2006).
34. Rodrigues, E. J. R.; Nascimento, S. A. M.; Tavares, M. I. B. & Merat, P. P. - Polímeros, **22**, p.436 (2012). <http://dx.doi.org/10.1590/S0104-14282012005000058>.
35. Thakhiew, W.; Devahastin, S. & Soponronnarit, S.-J. - Food Eng., **99**, p.216 (2010). <http://dx.doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2010.02.025>.
36. Khan, A.; Khan, R. A.; Salmieri, S.; Le Tien, C.; Riedl, B.; Bouchard, J.; Chauve, G.; Tan, V.; Kamal, M. R. & Lacroix, M. - Carbohydr. Polym., **90**, p.1601 (2012). <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2012.07.037>. PMID:22944422
37. Fernandes, S. C. M.; Freire, C. S. R.; Silvestre, A. J. D.; Pascoal Neto, C.; Gandini, A.; Berglund, L. A. & Salmén, L. - Carbohydr. Polym., **81**, p.394 (2010). <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2010.02.037>.

Enviado: Out. 11, 2013
Reenviado: Abr. 25, 2014
Aceito: Maio 05, 2014