

MORFOLOGIA E PROPRIEDADES TÉRMICAS DE BLENDA DE POLI(ÁLCOOL VINÍLICO)/QUITOSANO

Bárbara Fernanda F. dos Santos, Jéssica Raquel da Silva, Itamara Farias Leite*

Departamento de Engenharia de Materiais, Centro de Tecnologia, Universidade Federal da Paraíba–UFPB, Cidade Universitária, CEP 58051–900, João Pessoa–PB. Correo electrónico: itamaraf@gmail.com

Recibido: Octubre 2015; Aceptado: Enero 2016

RESUMEN

O objetivo deste trabalho consiste na preparação e caracterização de blendas constituídas de polímeros biodegradáveis, quitosano (CS) e poli(álcool vinílico) (PVA), visando avaliar o efeito de diferentes teores de quitosano na morfologia e propriedades térmicas de blendas PVA/CS, preparadas pelo método de solução. Para tanto, as blendas foram caracterizadas por Espectroscopia no Infravermelho com Transformadas de Fourier (FTIR), Difractometria de Raios-X (DRX), Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) e Termogravimetria (TG). Os resultados mostraram um bom grau de interação entre os polímeros constituintes da blenda, sugerindo certo grau de miscibilidade na mistura. Observou-se, pelo DRX, que à medida que o teor de quitosano diminui na mistura PVA/CS, há discreto aumento na cristalinidade. Em análise comparativa, observa-se que a composição PVA₁/CS₁ foi a que apresentou melhoria na estabilidade térmica.

Palavras-chave: Poli(álcool vinílico), quitosano, blendas, morfologia, propriedades

ABSTRACT

The objective of this work consists in the preparation and characterization of blends consisting of biodegradable polymers, chitosan (CS) and poly (vinyl alcohol) (PVA), to evaluate the effect of different chitosan content in morphology and thermal properties of PVA blends/CS, prepared by the solution method. Therefore, the blends were characterized by: Infrared Spectroscopy Fourier Transform (FTIR), X-Ray Diffraction (XRD), Differential Scanning Calorimetry (DSC) and Thermogravimetry (TG). The results showed a good degree of interaction between the polymers of the blend constituents, suggesting certain degree of miscibility in the mixture. It was observed by XRD, that as the chitosan content in the mixture decreases PVA/CS, there is a slight increase in crystallinity. In comparative analysis, is observed that the composition PVA₁/CS₁ was the composition that showed improvement in thermal stability.

Keywords: Poly (vinyl alcohol), chitosan, blends, morphology, properties.

INTRODUÇÃO

A síntese de novos biomateriais com desempenho e propriedades otimizadas constitui uma área em constante expansão em Ciência dos Materiais. Um avanço significativo nesta área tem ocorrido com a síntese de blendas poliméricas constituídas de polímeros naturais com polímeros sintéticos. Esta classe de materiais tem despertado grande interesse de pesquisadores nas últimas décadas por se tratar de uma alternativa simples, prática e de baixo custo para se obter novos materiais com características e propriedades adequadas para diversos campos tecnológicos, especialmente, da engenharia de tecidos [1].

Dentre os polímeros biodegradáveis existentes, a quitosano (CS) tem despertado muito interesse, em razão da sua alta biodegradabilidade, atoxicidade e biocompatibilidade. A obtenção a partir de fontes renováveis e as versatilidades em função das possibilidades de se produzir diversas misturas poliméricas, torna a quitosano um polissacarídeo de grande importância econômica e ambiental e com vasto campo de aplicações [2]. Com o objetivo de melhorar as propriedades mecânicas desse polissacarídeo, propõe-se como objeto de estudo neste trabalho, misturar a

quitosano com outros hidrogéis poliméricos sintéticos, como o poli(álcool vinílico) (PVA).

O PVA é um polímero produzido pela polimerização do acetato de vinila seguida de reação de hidrólise do poli(acetato de vinila) em poli(álcool vinílico). Por apresentar propriedades como excelente transparência, consistência macia quando na forma de membrana, resistência química, atoxicidade, biodegradabilidade e biocompatibilidade [3], o PVA está sendo muito utilizado na fabricação de lentes de contato, hidrogéis, componentes artificiais de organismos e em liberação controlada de fármacos [4].

O presente trabalho direciona sua atenção no desenvolvimento de blendas poliméricas constituídas de polímeros biodegradáveis, preparadas pelo método de solução com o objetivo de avaliar o efeito de diferentes teores de quitosano na morfologia e propriedades térmicas de blendas de PVA/quitosano.

EXPERIMENTAL

Materiais.

- Quitosano com grau de desacetilação de 85%
- Poli(álcool vinílico)(PVA) com grau de hidrólise de 80% e massa molar ponderal média (M_w) de 9.000 a 10.000 g/mol
- Ácido acético glacial (99,7%).

Métodos. Preparação das blendas PVA/CS por evaporação de solvente:

1° Etapa: Preparação da solução de quitosano (CS)

A solução de quitosano foi preparada pela dissolução de 2,5g de quitosano (CS) em 250 mL de uma solução a 1% (v/v) de ácido acético glacial. Para a solubilização e homogeneização, a solução foi agitada magneticamente a 50°C por 2 horas.

2° Etapa: Preparação da solução de poli(álcool vinílico) (PVA)

A solução de PVA foi preparada pela dissolução de 1,0 g de pó do polímero em 100 mL de água destilada, sob agitação magnética à 70°C por 2 horas.

3° Etapa: Preparação das blendas PVA/CS

Após preparação das soluções de PVA e CS conforme descritas acima, diferentes proporções da solução de CS foram adicionadas à solução de PVA para obter as razões em massa de PVA/CS de 0:1, 1:1, 1:2, e 1:0, respectivamente. As soluções foram agitadas magneticamente por 5 minutos. Posteriormente, as soluções foram vertidas em placas de *Petri* de plástico e secas em temperatura ambiente por 7 dias.

Caracterização. Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de *Fourier* (FTIR): os espectros foram registrados à temperatura ambiente em um espectrômetro *Spectrum 400* da *Perkin*

Elmer com varredura de 4.000 a 400 cm^{-1} e resolução máxima de 4 cm^{-1} . Os espectros de FTIR foram normalizados e as bandas de vibração foram associadas aos principais grupos químicos dos materiais em análise.

Difratometria de raios-X (DRX): as medidas de DRX foram conduzidas à temperatura ambiente, usando um difratômetro D2 *Phazer-Bruker*, utilizando radiação CuK_α (1,5418 Å), tensão de 40 kV e uma corrente de 30 mA. As blendas PVA/CS nas diferentes proporções foram examinadas com 2θ variando de 3 a 40° com passo de 1°/min.

Calorimetria exploratória diferencial (DSC): cerca de 7,0 mg de amostra foi analisada em um aparelho DSC-60 da *Shimadzu*, TA-60 WS – *Thermal Analyzer*, operando a uma taxa de aquecimento de 10°C/min e fluxo de nitrogênio de 50 mL/min. As amostras foram analisadas na faixa de temperatura de 25 a 200°C, usando cadinho de alumínio.

Análise termogravimétrica (TG): as análises termogravimétricas foram realizadas em um aparelho *Shimadzu TGA SIHA*, usando cadinho de platina e uma quantidade de amostra de aproximadamente 12 mg. As amostras foram aquecidas a uma taxa de 10°C/min sob atmosfera de nitrogênio. As curvas de TG e das derivadas (DTG) foram registradas de 30 a 700°C.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Avaliação das características estruturais e morfológicas das blendas de PVA/CS por Espectroscopia no Infravermelho com Transformadas de Fourier (FTIR). Na Figura 1 estão apresentados os espectros de absorção na região do infravermelho para os filmes de PVA e CS, além dos filmes de diferentes composições das blendas PVA/CS. Para o espectro de FTIR do PVA puro a banda de 3.600 a 3.100 cm^{-1} pode ser associada ao estiramento das ligações O–H, devido às fortes ligações intramoleculares e intermoleculares de hidrogênio. A banda na faixa de 2.950 a 2.850 cm^{-1} refere-se ao estiramento do grupo alquila (CH) [5].

No espectro da quitosano, a banda 3.600 a 3.200 cm^{-1} geralmente é atribuída ao estiramento do OH, e ao –NH. A banda em 1.750 a 1.730 cm^{-1} observada no PVA puro, refere-se às carbonilas dos grupos acetato renescentes nesse polímero. A vibração assimétrica do estiramento C–H encontra-se na banda de 2.922 cm^{-1} enquanto a vibração simétrica está na banda de 2.879 cm^{-1} referente ao estiramento do C–H. A banda característica da deformação angular do CH está na banda de 1.423 cm^{-1} [5, 9].

Ao analisar os espectros de infravermelho das blendas obtidas nas diferentes proporções de PVA/CS, observa-se uma diminuição na intensidade das bandas em 3.200 a 3.600 cm^{-1} , normalmente atribuída ao estiramento do OH, e do –NH₂. Com o aumento do teor de quitosano, na blenda, observa-se também que os picos presentes nas bandas 2.930 a 2.850 cm^{-1} são melhor

definidos. Pode-se verificar ainda, o aparecimento de bandas em 1.750 a 1.730 cm^{-1} , bandas essas referentes aos grupos acetatos do PVA puro [3].

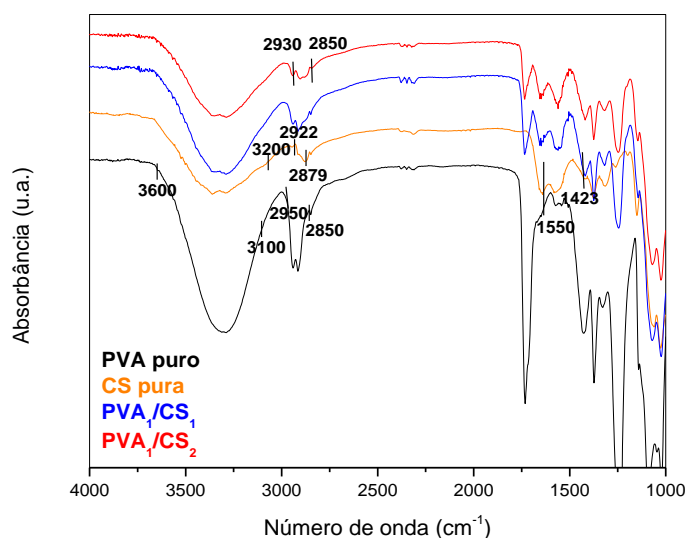


Figura 1. Espectros de FTIR para os filmes de PVA puro, CS pura e para as diferentes composições da blenda PVA/CS.

Avaliação das características estruturais e morfológicas das blendas PVA/CS por difratometria de raios-X (DRX). Com base na Figura 2 observa-se que no difratograma de raios-X da quitosano pura encontram-se dois picos, um de maior intensidade em $2\theta = 19,94^\circ$ e um de menor intensidade em $2\theta = 26,34^\circ$ que evidenciam a presença da fase cristalina da quitosano na forma ortorrômbica, apresentando os seguintes parâmetros de rede: $a = 4,4\text{ \AA}$; $b = 10\text{ \AA}$; $c = 10,30\text{ \AA}$ e $\beta = 90^\circ$ e $a = 3,3\text{ \AA}$; $b = 10\text{ \AA}$; $c = 10,30\text{ \AA}$ e $\beta = 90^\circ$, associados aos planos cristalinos (200) e (202), respectivamente [6]. Na mesma figura, o difratograma de raios-X do poli(álcool vinílico)(PVA) mostra um pico em $2\theta \sim 19,46^\circ$, sendo este característico do próprio material [7].

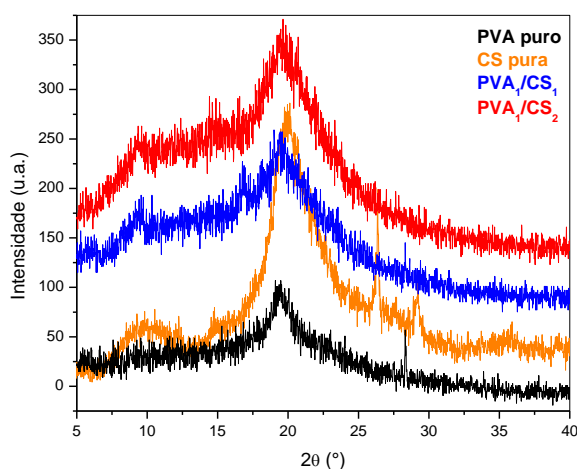


Figura 2. Difratogramas para os filmes de PVA puro, CS pura e para as diferentes composições da blenda PVA/CS.

Observa-se na mistura PVA/CS o surgimento da fase cristalina da quitosano na forma ortorrômbica. À medida que o teor de quitosano aumenta na blenda PVA/CS, o pico em 19,57° característico desta fase cristalina aumenta bem mais, ficando mais intenso, porém alargado.

Investigação das propriedades térmicas das blendas PVA/CS por calorimetria exploratória diferencial (DSC) e termogravimetria. A Tabela 1 apresenta as temperaturas de cristalização (T_c), no primeiro resfriamento, para os filmes de PVA e para as blendas de PVA/CS. As temperaturas de cristalização encontradas foram em torno de 150 °C para a o PVA puro e para as blendas, portanto, o teor de quitosano nas blendas não afetou sua temperatura de cristalização [8].

Com relação à temperatura de fusão cristalina (T_m), observou-se que com o aumento do teor de quitosano na composição das blendas PVA/CS, as temperaturas de fusão cristalina foram deslocadas discretamente para valores maiores, em torno de 178°C para PVA₁/CS₁ e 181°C para PVA₁/CS₂, quando comparadas ao PVA ($T_m = 175°C$). Esse aumento na T_m sugere uma maior organização dos cristais.

Tabela 1. Valores de temperatura de cristalização (T_c) e de temperatura de fusão cristalina (T_m) para os filmes de PVA puro e para as diferentes composições da blenda PVA/CS.

<i>Amostras</i>	T_c °C	T_m °C
PVA puro	150,10	175,15
PVA ₁ /CS ₁	150,82	178,23
PVA ₁ /CS ₂	150,78	181,18

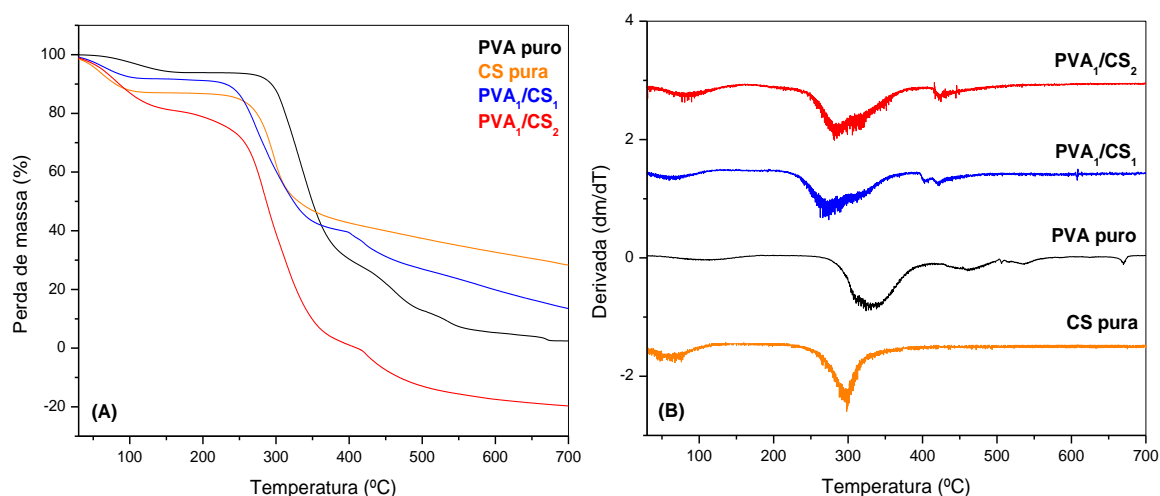


Figura 3. Curvas de TG (A) e DTG (B) para os filmes de PVA puro, CS puro e para as diferentes composições da blenda PVA/CS.

Ao analisar as curvas da Figura 3, verifica-se que à medida que se aumenta o teor de quitosano na blenda PVA/CS, menores serão os valores de temperatura, indicando assim menor estabilidade térmica para as blendas em relação aos seus componentes na forma pura. Em análise comparativa observa-se que a composição PVA₁/CS₁ foi a que apresentou discreta melhoria na estabilidade térmica.

CONCLUSÕES

Com o desenvolvimento deste trabalho foi possível comprovar que a mistura dos polímeros PVA e CS resultaram em blendas com considerável estabilidade térmica, especialmente, a composição contendo 1:1 de PVA:CS.

Agradecimentos. Os autores agradecem ao *Laboratório de Solidificação Rápida (LSR) do DEM/UFPA* e ao *Laboratório de Polímeros do DEMAT/UFPA* pela disponibilidade do espaço físico e dos equipamentos para a caracterização das amostras. Às *universidades UFPA e UFPA* pela colaboração na caracterização de algumas amostras e ao CNPq pelo suporte financeiro.

REFERÊNCIAS

- [1] Higgins JS, Tambascob, M, Lipsonb JEG “Polymer blends; stretching what we can learn through the combination of experiment and theory”, *Prog. Polym. Sci.*, **30**, 832 (2005)
- [2] Rinaudo M “Chitin and chitosan: Properties and applications”, *Prog. Polym. Sci.*, **31**, 603 (2006)
- [3] Costa ES, Mansur HS “Preparação e Caracterização de Blendas de Quitosano/Poli(Álcool Vinílico) Reticuladas Quimicamente com Glutaraldeído para Aplicação em Engenharia de Tecido”, *Quím. Nova*, **31**(6), 1460 (2008)
- [4] Guerrini ML, Branciforti, MC, Bretas RES, Oliveira MP “Eletrofiacao de Poli(Alcool Vinilico) via Solução Aquosa”, *Polímeros*, **16**(4), 286 (2006)
- [5] Andrade G, Barbosa-Stancioli EF, Mansur AAP, Vasconcelos WL, Wansur HS “Design of novel hybrid organic-inorganic nanostructured biomaterials for immunoassay applications”, *Biomed. Mat.*, **1**, 221 (2006)
- [6] Okuyama K “Structural study of anhydrous tendon chitosan obtained via chitosan/acetic acid complex”, *Inter. J. Biological Macromol.*, **26**, 285 (1999)
- [7] Bunn WC “Crystal structure of poly(vinyl alcohol)”, *Nature*, **161**, 929 (1948)
- [8] Tonhi E, Plepis AMG “Obtenção e caracterização de blendas colágeno-quitosano”, *Quím. Nova*, **25**(6) 943 (2002)