

Preparação e Caracterização de Blendas Híbridas de Poliacrilonitrila e Quitosana

Alessandro da Cruz Seabra^a, Eloi Alves da Silva Filho^{*a}, Edumar Ramos Cabral Coelho^b, Flávio Vinicius Crizóstomo Kock^a

^aDepartamento de Química da Universidade Federal do Espírito Santo, Av. Fernando Ferrari, 514, Vitória-ES, Cep. 29075-910, Brazil.

^bDepartamento de Engenharia Ambiental da Universidade Federal do Espírito Santo, Av. Fernando Ferrari, 514, Vitória-ES, Cep. 29075-910, Brazil.

Article history: Received: 03 August 2015; revised: 19 September 2015; accepted: 01 December 2015. Available online: 20 December 2015. DOI: <http://dx.doi.org/10.17807/orbital.v7i4.778>

Abstract: In this work we report the studies on polymer blend using the polymers polyacrylonitrile (PAN) and chitosan (CHI) in two compositions weight 56% PAN with 44% of CHI and 88% de PAN with 12% of CHI. We used the techniques of infrared spectroscopy (FT-IR) and scanning electron microscopy (MEV) for characterization. The results showed that the polymer blend obtained is stable and effective interaction between PAN and CHI was observed.

Keywords: chitosan; polyacrilonitrile; blend; phase

1. INTRODUÇÃO

As membranas na forma de blendas híbridas, em geral são definidas como barreiras seletivas que separam duas fases, com o controle parcial ou totalmente na passagem de um ou mais componentes de uma fase para outra. Podem ser classificadas em sólidas ou líquidas, naturais ou sintéticas, neutras ou carregadas. As membranas sintéticas podem ser orgânicas (poliméricas ou líquidas) ou inorgânicas (cerâmicas ou metálicas). As membranas sólidas são simétricas (isotrópicas) ou assimétricas (anisotrópicas), que podem ser densas (poros < 2 nm) ou porosas (poros na faixa de 2 nm a 10 µm) [1, 2]. Neste estudo as blendas foram preparadas utilizando os polímeros poliacrilonitrila (PAN) [3] e quitosana (QUI) em diferentes composições. Teoricamente, a PAN tem como monômero a molécula de acrilonitrila, $H_2C=CH_2CN$, que produz uma propriedade notável de barreira ao O_2 e ao CO_2 , mas tem elevada permeabilidade ao hélio. Também tem permeabilidade e adsorção elevada ao vapor de água devido à sua polaridade e a quitosana é um polímero natural obtido da quitina, originado da casca de camarão ou de outros crustáceos, o qual tem sido

muito usado na preparação de membranas de osmose reversa, separação de gases e pervaporação [4, 5], sua estrutura molecular permite que a interação com a PAN resulte numa blenda híbrida PAN/QUI. Na literatura existem poucos trabalhos utilizando a blenda híbrida PAN/QUI, como o desenvolvido por Musale *et. al.* [5] que consiste em obter membrana de ultrafiltração para permeação de água. Li, *et. al.*, [6] que estudou o sistema quitosana/álcool polivinílico/poliacrilonitrila com o interesse da separação de etanol da água. Por fim, o artigo de revisão, publicado em 2013 por Lalia *et. al.* [7], que descreve sobre membranas poliméricas de modo bastante completo, incluindo as técnicas de caracterização. O objetivo deste trabalho foi preparar e caracterizar blendas de poliacrilonitrila contendo quitosana como material adsorvente de metais presentes em águas residuais.

2. MATERIAL E METODOS

A preparação das blendas de PAN/QUI foi realizada em etapas, sendo a primeira a de síntese da PAN usando a metodologia descrito por Sánchez-Soto *et al.* [8], onde num balão de 100 mL são adicionados

*Corresponding author. E-mail: eloi.silva@ufes.br

0,5g de peróxido de benzoíla (Merck), 50 mL de água deionizada e 25 mL de acrilonitrila como monômero (Vetec) com agitação constante, à temperatura de 60°C por um período de 2h. Após 2h de aquecimento ocorre a formação de um polímero de cor branca que foi lavado cinco vezes em água destilada e separado da solução por filtração a vácuo. Em seguida, o sólido foi colocado numa estufa à temperatura de 60°C para secar por um período de duas horas e após a secagem, o mesmo foi pulverizado, obtendo-se uma massa de 9,4636g de PAN. A quitosana também foi obtida em nosso laboratório, registrado na forma de patente em 2011 [9], com um grau de acetilação.

Deste modo, a metodologia de preparação das blendas pelo método de inversão de fase [10] foi de fundamental importância para se alcançar os objetivos deste trabalho. Neste método, inicialmente é dissolvido num balão de 100 mL uma massa de 3g de PAN em 60 mL de dimetilformamida (Vetec) obtendo-se uma solução polimérica homogênea da PAN. Em seguida, foi retirado uma alíquota de 15mL desta solução de PAN e adicionada em uma placa de petri contendo água destilada, e assim por inversão de fase formou-se a blenda de PAN pura. Para preparar a blenda de PAN com a quitosana, utilizou-se o mesmo procedimento, somente uma massa de quitosana é que foi adicionada a solução da PAN, sendo neste caso duas blendas de PAN/QUI preparadas nas composições em massa de (56% de PAN + 44% de QUI) e a segunda contendo (88% de PAN + 12% de QUI). Após a preparação das blendas, foi feita a caracterização por espectroscopia no infravermelho (FT-IR), modelo FTIR 400, Perkin-Elmer do Núcleo de Competência de Química do Petróleo (NCQP) e microscopia eletrônica de varredura (MEV), modelo JSM-6610LV (JEOL) com aceleração de 20 kV, disponibilizado pelo laboratório de microscopia do campus de Maruípe da UFES.

O grau de desacetilação da quitosana (GD) foi realizado por titulação potenciométrica, usando como titulante a solução de NaOH, 0,1 mol/L através da equação: $\%GD = 16,1[C_{NaOH}(V_2 - V_1)/m]$ [4], onde 16,1 representa a fração molar da Quitosana, C_{NaOH} é a concentração do NaOH em mol/L, V_1 é o volume do NaOH usado para neutralização de HCl em excesso, $(V_2 - V_1)$ é o volume de NaOH usado para neutralização dos grupos aminos da Quitosana, expresso em mL e m é a massa da Quitosana. O valor do GD foi de 63,0% (m/V). A massa molar média da quitosana (M_m) foi obtida por viscosimetria da amostra de Quitosana (η), os tempos de escoamento foram determinados em viscosímetro de capilar do tipo Cannon-Fenske, do fabricante Schott (Modelo AVS 370). Foram medidos valores de tempos de escoamento, no contador de tempo de escoamento automático, adaptado ao banho termostático a $25,0 \pm 0,01$ °C e pela equação de Mark-Houwink-Sakurada, $\eta = K \cdot M^\alpha$, calculou-se o valor de M_m , onde K é uma constante, que depende do solvente utilizado e α é um parâmetro específico da molécula do polímero. Foram utilizados os valores K e α obtidos por Dragan *et al.* [11], $K=0,85$ tendo como solvente ácido acético e $\alpha = 1,38 \times 10^{-4}$ L/g, onde o valor de massa molar média foi $1,61 \times 10^6$ g/mol em boa concordância com os dados da literatura [12].

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados de preparação das blendas foram para a PAN pura e da mistura em composições de diferentes quantidades em massa como é apresentado na Figura 1, onde a blenda de PAN pura para a PAN/QUI, nesta imagem foi observado que a blenda de cor amarelada contém uma massa de 34% de quitosana, e todas possuem características hidrofóbicas.

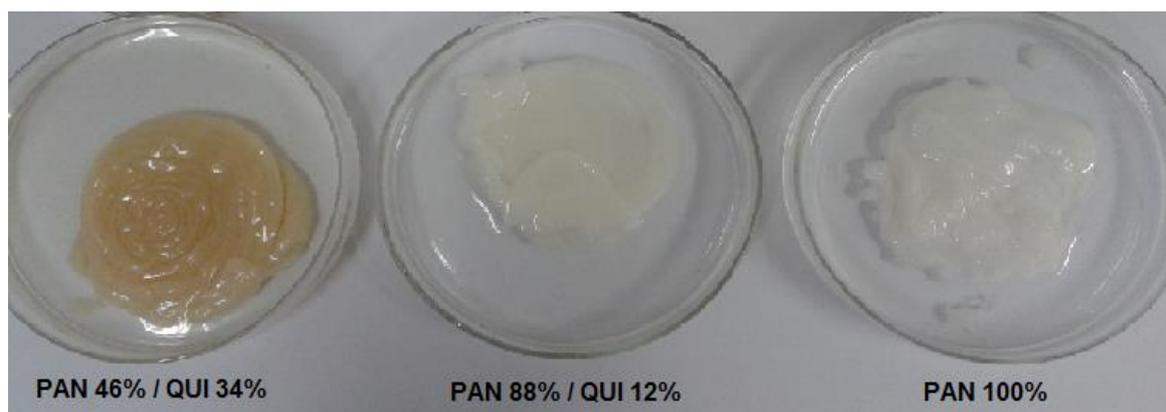


Figura 1. Blendas de PAN e de PAN/Quitosana.

Os resultados de caracterização das blendas obtidas, foram realizadas inicialmente pela determinação do nível de equilíbrio de hidratação ($w\%$), determinado pela equação $w\% = [(w_s - w_a)/w_s] \cdot 100$ (onde: w_s é a pesagem de massa da blenda hidratada por 48 h, w_a é a pesagem da massa da blenda seca na estufa a 60 °C [13], os resultados mostraram que as blendas tiveram um valor médio de hidratação de 60% para a blenda PAN pura e de 53% para as demais blendas PAN/Quitosana. Os espectros vibracionais por espectroscopia no infravermelho (FT-IR) das amostras de blendas obtidas em pastilhas de KBr e leitura do espectro em comprimento de onda na faixa de 400 a 4000 cm^{-1} são mostrados na Figura 2, onde o primeiro espectro representa a blenda de PAN pura, o segundo a blenda de PAN (88%)/Quitosana (12%) e o terceiro da Quitosana. Sendo o espectro da Quitosana destacado no espectro.

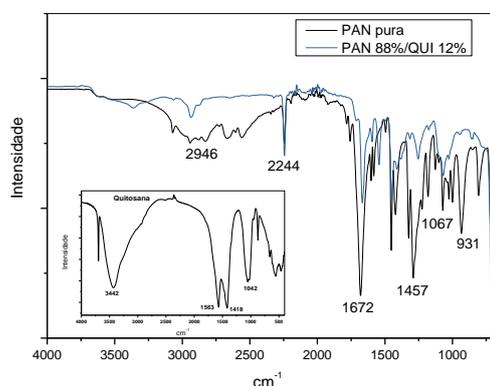


Figura 2. Espectro FT-IR para a amostra de blenda de PAN pura e PAN (88%)/Quitosana(12%) e da Quitosana.

Os espectros confirmaram a formação da interação entre a PAN pura e a 88% PAN/12% Quitosana, com três picos características para a quitosana em 3442 cm^{-1} de estiramento axial $\nu(\text{OH})$, 1042 cm^{-1} de deformação axial $\delta(\text{C-O-C})$ e 1563 e 1418 cm^{-1} para deformação axial $\nu(\text{NH}_2)$, de 3800 a 2000 cm^{-1} a Quitosana não apresentou picos. Os picos característicos para a PAN foram em 1672 cm^{-1} para estiramento $\nu(\text{C=C})$, 2244 cm^{-1} para estiramento $\nu(\text{C=N})$. Em comparação com os dados da literatura [10, 1] os valores são muito semelhantes conforme apresentados nos dados destes pesquisadores, principalmente na atribuição de picos em 2244 cm^{-1} e 1672 cm^{-1} . No caso da quitosana o pico em 1042 cm^{-1} é atribuído ao estiramento C-O e que também está presente na ligação com a membrana PAN/Quitosana

em 1067 cm^{-1} . Musale *et. al.* [5], também obtiveram dados similares, como é mostrado no espectro de FT-IR, Figura 3.

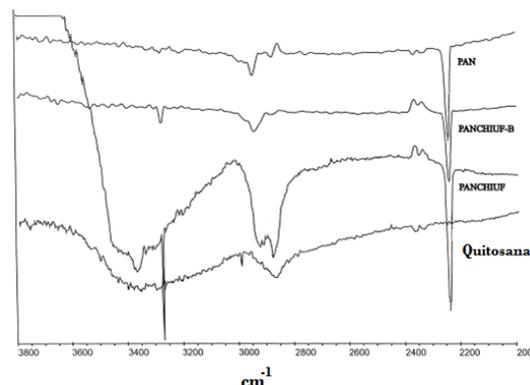


Figura 3. Espectro FT-IR das blendas de PAN, PANCHIUF-B, Quitosana e PANCHIUF

Musale *et. al.* [5], com estes dados mostrou que para a PAN apresenta pico em 2240 cm^{-1} para o estiramento C=N e o mesmo pico pode ser observado na blenda de PANCHIUF-B (ou seja blenda de PAN com quitosana na ausência de solução de ácido acético) e outros dois picos, em 3370 cm^{-1} para estiramento (N-H) e 3270 cm^{-1} para estiramento NHCOCH_3 . No caso da blenda de quitosana e PANCHIUF (ou seja na presença de solução de ácido acético) o pico em 3450 cm^{-1} é atribuído ao estiramento O-H . No presente trabalho, a estrutura morfológica das blendas obtidas foram importantes para se ter uma ideia da superfície da blenda, utilizando a técnica MEV, e os resultados apresentados na Figura 4.

Estes resultados obtidos numa resolução de $\times 250$ e de 100 μm , mostraram claramente que a blenda de PAN pura (A) é altamente porosa, e com a blenda híbrida de PAN/Quitosana (B) ocorre uma distribuição uniforme da quitosana sobre a superfície da PAN, indicando que ocorreu uma interação da quitosana com a PAN.

4. CONCLUSÃO

As blendas de PAN/QUI obtidas e caracterizadas por estas técnicas de MEV e FT-IR mostraram que ocorreu uma interação entre estes dois polímeros de forma efetiva. Assim, as aplicações como adsorvente de metais em águas residuais podem ser de grande potencial para que estas blendas PAN/QUI sejam adaptadas para a produção de

membranas regulares.

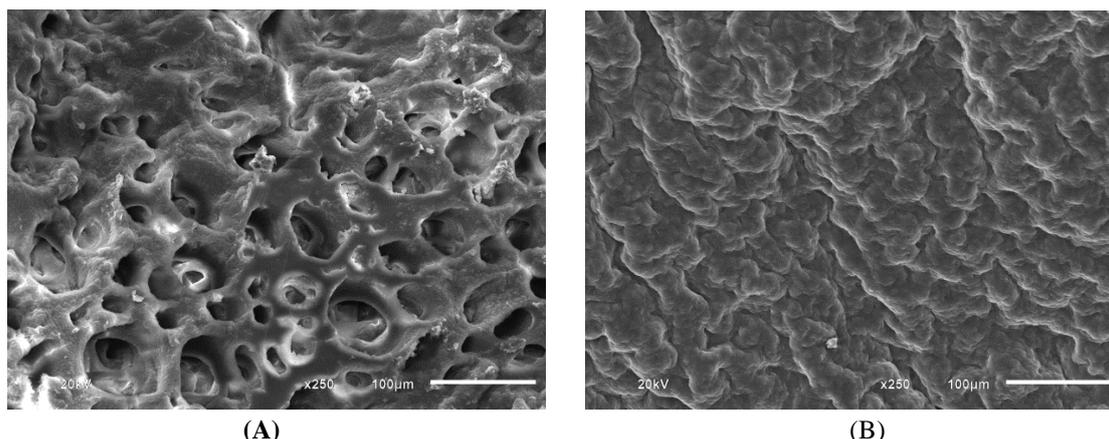


Figura 4. MEV das blendas (A) PAN pura e (B) PAN 88% /Quitosana 12%.

5. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao LabPetro-DQUI/UFES pelo apoio e suporte experimental e a equipe do laboratório de microscopia do campus de Maruípe da UFES pelas imagens de MEV das membranas. Ao CNPq e Finep pelo apoio financeiro, projeto 01.10.0673.00.

6. REFERÊNCIAS E NOTAS

- [1] Arbab, S.; Mirbaha, H.; Zeinolebadi, A.; Nourpanah, P. *J. Appl. Polym. Sci.* **2014**, *131*, 40343. [\[CrossRef\]](#)
- [2] Chen, P. H.; Kuo, T. Y.; Liu, F. H.; Hwang, Y. H.; Ho, M. H.; Wang, D. M.; Lai, J. Y.; Hsieh, H. J. *J. Agric. Food Chem.* **2008**, *56*, 9015. [\[CrossRef\]](#)
- [3] Bellincanta, T.; Poletto, P.; Thürmer, M. B.; Duarte, J.; Toscan, A.; Zeni, M. *Polímeros* **2011**, *21*, 229. [\[CrossRef\]](#)
- [4] Campana-Filho, S. P.; Britto, D. B.; Curti, E.; Abreu, F. R.; Cardoso, M. B.; Battisti, M. V.; Sim, P. C.; Goy, R. C.; Signini, R.; Lavall, R. L. *Quim. Nova*, **2007**, *30*, 644. [\[CrossRef\]](#)
- [5] Musale, D. A.; Kumar, A.; Pleizier, G. *J. Mem. Sci.* **1999**, *154*, 163. [\[CrossRef\]](#)
- [6] Li, B. B.; Xu, Z. L.; Qusay, F. A.; Li, R. *Desalination* **2006**, *193*, 171. [\[CrossRef\]](#)
- [7] Lalia, B. S.; Kochkodan, V.; Hashaikeh, R.; Hilal, N. *Desalination* **2013**, *326*, 77. [\[CrossRef\]](#)
- [8] Sánchez-oto, P. J.; Avilés, M. A.; Dío, J. C.; Ginés, J. M.; Pascual; Pérez-Rodríguez, J. L. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **2001**, *58*, 155. [\[CrossRef\]](#)
- [9] Silva Filo, E. A.; Kock, F. V. C.; Castro, E. V. R. 2011, PI 11064145.
- [10] Dong, Y.; Xu, C.; Wang, J.; Wang, M.; Wu, Y.; Ruan, Y. *Science in China (Series B)*, **2001**, *44*, 216. [\[CrossRef\]](#)
- [11] Dragan, E. S.; Mihai, M. *Appl. Mater. Interfaces* **2009**, *1*, 1231. [\[CrossRef\]](#)
- [12] Rinauldo, M. *Prog. Polym. Sci.* **2006**, *31*, 603. [\[CrossRef\]](#)
- [13] Kumar, R.; Ismail, A. F.; Kassim, M. A.; Isloor, A. M. *Desalination* **2013**, *317*, 108. [\[CrossRef\]](#)