

ESTUDO DA ANÁLISE TEXTURAL E PROPRIEDADES DE BARREIRA DE FILMES POLIMÉRICOS DE QUITOSANA COM ZEÓLITA Y TROCADA COM PRATA

P. H. Yassue-Cordeiro¹, C. H. Zandonai¹, C. F. da Silva² e N. R. C. Fernandes-Machado¹

1-Departamento de Engenharia Química – Universidade Estadual de Maringá
Av. Colombo, 5790 – CEP: 87020-000 – Maringá- Pr – Brasil
Telefone: (44) 3011-4777 Email: patricia.yassue@gmail.com

2-Departamento de Ciências Exatas e da Terra- Universidade Federal de São Paulo
Campus Diadema- CEP: 09972-270- Diadema-SP-Brasil
Telefone: (11) 3319-3300- Fax: (11) 40436428- Email: cfsilva@unifesp.br

RESUMO: Zeólitas submetidas ao procedimento de troca iônica com prata foram adicionadas à filmes poliméricos de quitosana para a confecção de materiais que podem ser usados como curativos poliméricos ou até mesmo embalagens para alimentos. Foram avaliadas as propriedades de adsorção, permeabilidade ao vapor d'água, morfologia e ponto de carga zero. Observou-se que o procedimento de troca iônica não alterou a morfologia das zeólitas de partida, alterando apenas as propriedades texturais. Tanto as zeólita NaY como a AgY apresentaram uma matriz coesa, sem alteração significativa nas propriedades de barreira ao vapor d'água.

PALAVRAS-CHAVE: quitosana, zeólita, adsorção de prata

ABSTRACT: Submitted zeolites to the ion Exchange procedure with silver were added to chitosan polymeric films to make materials that can be used for polymeric bandages or food packing. The evaluated properties were adsorption, water steam permeability, morphology and zero charge point. It was observed that the ion exchange procedure did not alter the morphology of the pure zeolites, changing only the textural properties. Both NaY and AgY zeolites showed a cohesive matrix, without significant alteration of the water steam barriers.

KEYWORDS: chitosan, zeolite, adsorption of silver

1. INTRODUÇÃO

A quitosana é um heteropolissacarídeo composto por unidades de 2-acetamida-3-deoxi-D-glicopiranosose e de 2-amino-2-deoxi-D-glocopiranosose. Pode ser obtida como um produto da desacetilação da quitina, sendo quimicamente conhecida como seu derivado N-desacetilado. A quitosana é biodegradável, biocompatível, apresenta baixa toxicidade, hidratante, atividade antimicrobiana, imuno-adjuvante, promove a aceleração de formação de fibroblastos no corpo animal, aceleração da ação anticoagulante do sangue e alta solubilidade na maioria dos solventes orgânicos empregados (URAGAMI & TOKURA,

2006; ZHANG *et al.*, 2008). Devido à estas propriedades e também a possibilidade de produção de filmes poliméricos, este composto pode ser utilizado para a formação de curativos para queimaduras.

Muitos compostos podem ser incorporados ao filme polimérico de quitosana visando torná-lo um filme ativo. Por exemplo, podem ser adicionados antibióticos, como a sulfadiazina de prata ou até mesmo zeólitas trocadas com prata.

Estruturadamente, as zeólitas são polímeros cristalinos baseados em um arranjo tridimensional de tetraedros TO_4 (SiO_4 ou AlO_4^-) ligados por átomos de oxigênio para formar subunidade e enormes redes constituídas por blocos idênticos.



Os tetraedros se arranjam em anéis que por sua vez são combinados para formar canais e cavidades regulares e uniformes (GIANNETTO, 1990).

Muitos autores estudaram zeólitas trocadas com prata a fim de se verificar o mecanismo de liberação da prata para o meio e sua consequente atividade antimicrobiana contra muitas estirpes como, por exemplo, *Escherichia coli*, *Staphylococcus aureus* e *Pseudomonas aeruginosa* (KWAKYE-AWUAH *et al.*, 2008; FERREIRA *et al.*, 2012; LALUEZA *et al.*, 2011). Muitos estudos são realizados adicionando zeólitas trocadas com prata em filmes poliméricos para aplicação como embalagens ativas para alimentos ou para curativos, como por exemplo, zeólitas com prata adicionadas em filmes de polietileno (BOSCHETTO *et al.* 2012) e polipropileno (PEHLIVAN *et al.*, 2005). Neste contexto, o objetivo deste trabalho é realizar a troca iônica de íon Na⁺ por íons Ag⁺ em zeólita Y. A zeólita trocada foi adicionada em filmes compósitos de quitosana para aplicação em curativos para queimaduras. As análises realizadas foram: Ressonância magnética nuclear (RMN), análise textural, microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de absorção atômica (AA), ponto de carga zero (PCZ) e permeação ao vapor d'água.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

As zeólitas utilizadas neste trabalho foi a NaX, cedida gentilmente pela Oxanil. Como sal precursor antibacteriano foi utilizado o nitrato de prata P.A. (AgNO₃) da marca Nuclear. Para a síntese dos filmes poliméricos foi utilizada quitosana com grau de desacetilação 82% produzida pela empresa Polymar (Fortaleza, Brasil), sem purificação prévia.

2.1 Procedimento de Troca iônica

As trocas iônicas foram realizadas com o objetivo de se obter zeólita NaY trocada com prata na forma metálica. A troca foi realizada em batelada segundo o procedimento proposto por Silva e Fernandes-Machado (1994).

Solubilizou-se o nitrato de prata em quantidade necessária para produzir o catalisador no teor desejado de fase ativa de 5% em água deionizada, na qual a razão Ag⁺/Na⁺ foi igual a 2. O teor de sólidos no interior do reator, tomando a

razão massa seca de zeólita/massa total da suspensão, foi de 15%.

A zeólita foi colocada dentro do reator de teflon, dissolvida em uma quantidade conhecida de água e ajustada o pH entre 5 e 6 com o auxílio de uma solução de ácido nítrico 1 M (Vetec). O reator era então colocado em um banho termostático sobre agitação mecânica a uma temperatura de 80°C. Após a estabilização da temperatura no interior do reator em 75°C adicionou-se lentamente a solução de sal de prata. Após 30 minutos de agitação a solução foi filtrada e lavada 3 vezes. A primeira lavagem consistiu de 70% do volume da suspensão em água deionizada com a mesma quantidade de sal utilizada na troca. A segunda e a terceira lavagens foram realizadas com 70% do volume da suspensão em água deionizada. Todas as lavagens foram realizadas a 75°C. Em seguida, a torta foi seca em estufa a 100°C por 12 horas. A troca iônica foi realizada no escuro a fim de que se reduzam os efeitos da luz sobre as amostras.

2.2 Preparo dos filmes poliméricos

A solução de Quitosana 2% (m/m) foi preparada segundo a metodologia proposta por YOSHIDA *et al.* (2009). A quitosana foi solubilizada em solução aquosa contendo ácido acético adicionado em quantidade estequiométrica mais 50% em excesso, baseado no grau de desacetilação e massa de amostra, visando garantir a total protonação dos grupos amino da molécula de quitosana a fim de torná-la solúvel. A solução foi mantida sobre agitação magnética durante 2 horas para a solubilização total da mesma. Como agente plastificante foi adicionado glicerol 25% (g de glicerol/massa seca de quitosana).

A solução de quitosana contendo zeólita foi preparada de maneira similar à apresentada anteriormente, porém, deve-se adicionar 0,2% de zeólita em relação à massa total de solução (m/m) juntamente com o glicerol e homogeneizar a solução resultante sob agitação mecânica vigorosa à 1500 rpm por 2 hora. Em seguida, a suspensão obtida foi transferida para um kitassato e desaerada em bomba de vácuo.

Os filmes foram preparados dispersando a solução de quitosana com e sem zeólitas em placas de petri de polietileno na proporção constante de 0,21 g/cm². As placas foram submetidas à secagem em estufa com circulação forçada de ar à 37°C por 24 horas (Tecnal, Brasil).



2.3 Ressonância magnética nuclear

Para a determinação da razão Si/Al estrutural da zeólita NaY foi realizada a análise de ressonância magnética nuclear (RMN). Os experimentos de RMN no estado sólido foram realizados em um Varian, modelo Mercury plus 300, na qual operou a 59,6132 MHz para a frequência do núcleo de ^{29}Si e 78,186 MHz para o núcleo de ^{27}Al , equipado com sonda de sólidos CP/MAS 7 mm.

2.4 Análise textural

A análise textural foi realizada utilizando o equipamento QuantaChrome NOVA, por meio de isotermas de equilíbrio de adsorção física de N_2 . A temperatura de ativação das amostras foi de 300°C para todas as zeólitas e de 70°C para os filmes compósitos, sendo estas, temperaturas adequadas para a secagem do material e para a remoção de quaisquer espécies adsorvidas.

2.5 Microscopia eletrônica de varredura

Para a visualização da superfície das amostras trocadas com prata bem como dos filmes poliméricos foi realizada a análise de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). Foi utilizado um microscópio eletrônico de varredura da marca Shimadzu SS-550. Para verificar a distribuição da prata (Mapeamento por elemento) sobre as zeólitas e sobre os filmes poliméricos e também para quantificar a prata presente superficial, foi realizado conjuntamente com o MEV a Espectroscopia de Emissão de Raios - X por Dispersão de Energia (EDX).

2.6 Espectroscopia de absorção atômica

As análises de absorção atômica foram realizadas para a determinação da composição química real de prata trocada nas zeólitas. As análises foram realizadas em um espectrofotômetro de absorção atômica de chama SpectrAA modelo 50B- VARIAN.

2.7 Ponto de Carga zero (PCZ)

O ponto de carga zero (PCZ) é definido como o pH em que a superfície do adsorvente possui carga neutra. Neste procedimento, 0,02 gramas de zeólita ou 0,02 g de amostras de filmes delicadamente cortados em pedaços de 2 mm x 2

mm aproximadamente, foram colocadas em contato com 20 ml de solução aquosa com diferentes valores de pH (1, 2, 3, 4, 5, 6, 8, 9, 10, 11 e 12). O pH destas soluções foi medido após 24 horas sob agitação em banho termostático. Plotando-se o pH final *versus* pH inicial, o PCZ corresponde à faixa onde o pH final se mantém constante independentemente do pH inicial.

2.8 Permeação ao vapor d'água

Para a determinação da PVA utilizou-se o método padronizado ASTM E96-95 (ASTM, 1995). O filme foi fixado em frascos contendo sílica e acondicionados em dessecador com UR controlada igual à 75%.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Figura 01, o espectro de RMN de ^{29}Si da zeólita NaY revelou a presença dos ambientes Si(3Al), Si(2Al), Si(1Al) e Si(0Al), referentes a -89,27; -93,77; -99,10; e -104,61 ppm respectivamente, como encontrado na literatura (GIANNETTO, 1990; GUINET, 2004). A razão molar de Si/Al estrutural determinada foi de 2,54. Este valor está coerente com o relatado por WEITKAMP E PUPPE (1999) na qual a razão Si/Al deve estar compreendida na faixa de 1,5 à 3.

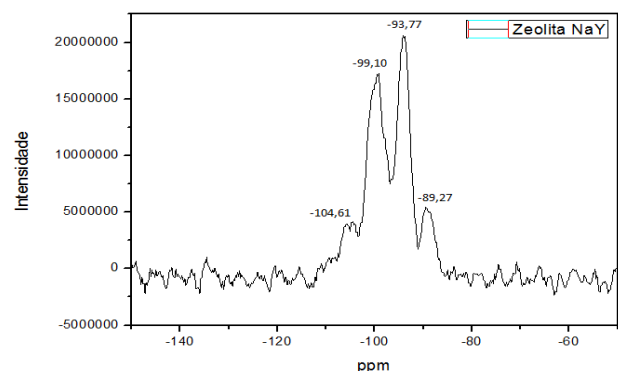


Figura 1. Espectro de RMN de ^{29}Si da NaY

A figura 2 ilustra as micrografias da zeólita NaY antes e após o procedimento de troca iônica com nitrato de prata. Pode-se observar que o procedimento de troca iônica não modifica a morfologia da zeólita de partida. Outros autores também observaram que zeólitas com e sem prata apresentam formas poliédricas regulares e o mesmo tamanho de partícula (KWAKYE-AWUAH *et al.*, 2008; BOSCHETTO *et al.* 2012; LIN *et al.*, 2011).

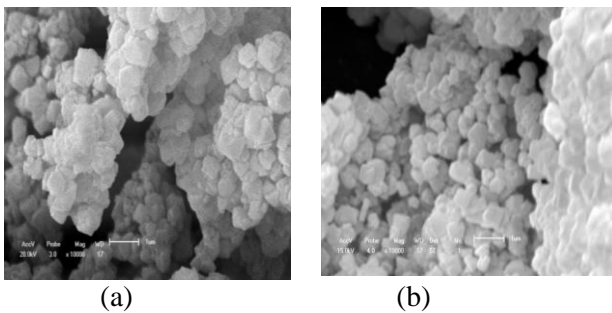


Figura 2. Micrografias das zeólita (a) NaY e (b) Ag-NaY (10.000x)

A figura 3 ilustra o mapeamento por elemento da zeólita Ag-NaY realizado através da análise de espectroscopia de emissão de raios-X por dispersão de energia para o mapeamento dos elementos alumínio (b), silício (c), oxigênio (d), sódio (e) e prata (f).

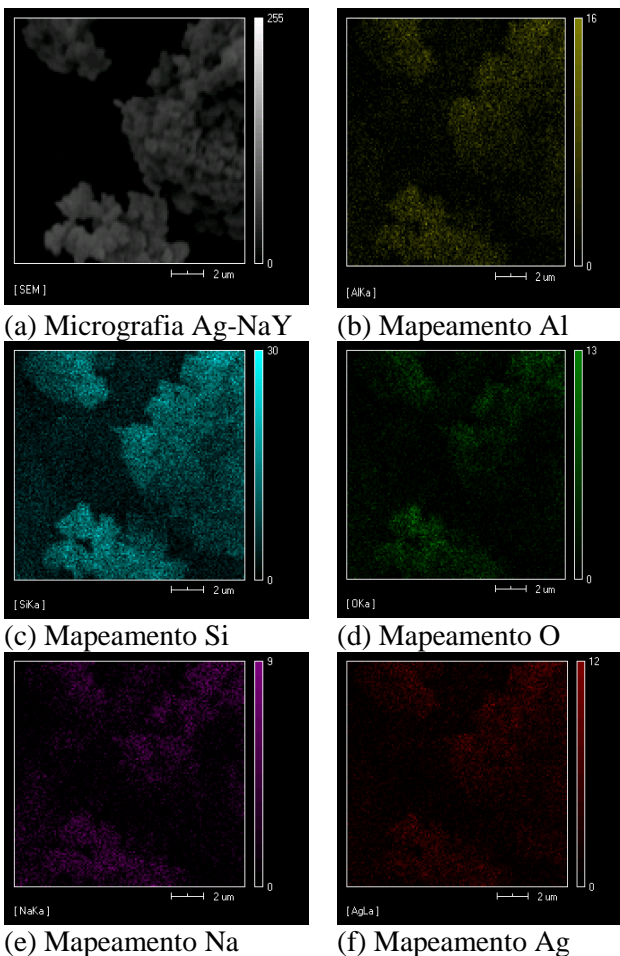


Figura 3. Mapeamento por elemento da zeólita Ag-NaY.

Observa-se que o procedimento de troca iônica foi efetivo na dispersão e na homogeneização do conteúdo de prata superficialmente. A zeólita apresenta ainda grande quantidade de sódio disperso superficialmente devido à troca iônica não ter atingido o equilíbrio, ou seja, só foram trocadas 5% de prata por sódio, enquanto que o equilíbrio seria atingido quando o teor de prata atingisse 39% (BOSCHETTO *et al.* 2012).

Foram identificados no espectro de EDX (Figura 04) os elementos Na, Al, Si, Ag, O e C além do Au. A porcentagem atômica encontrada é dada pela Tabela 01 juntamente com os dados de espectroscopia de absorção atômica (AA).

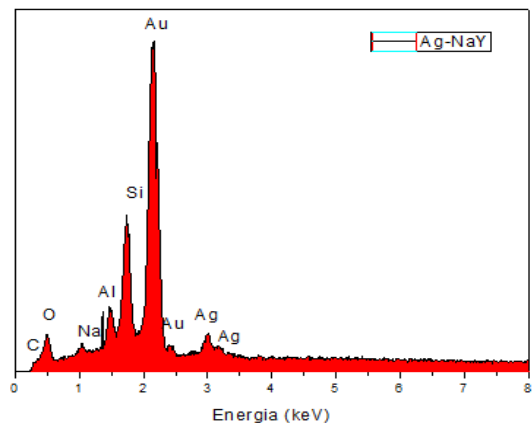


Figura 4. Espectro de EDX da zeólita Ag-NaY

Tabela 01- Composição química elementar

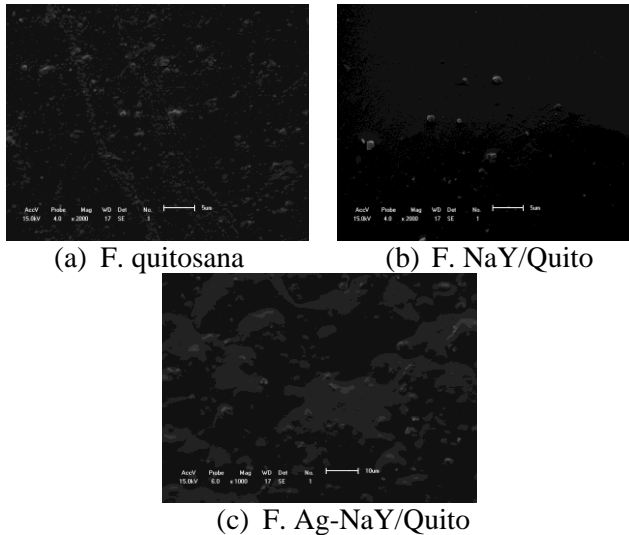
Elemento	EDX	AA
Si	30	59
Al	28	27
Na	27	9,7
Ag	15	4,3

Verifica-se que o teor de prata dado por AA se aproxima do valor esperado ou teórico (5% de prata) justo que este valor é obtido a partir da solubilização total da zeólita, ou seja, obtêm-se o valor mássico de prata estando esta dentro dos poros da zeólita e também sob sua superfície. Já, os valores de prata obtidos por EDX são significativamente maiores que os obtidos por AA devido a técnica de EDX quantificar somente a prata que se encontra na superfície da zeólita.

A figura 5 apresenta as micrografias obtidas por MEV dos filmes poliméricos de quitosana pura (a), quitosana com zeólita NaY (b) e filme de quitosana com Ag-NaY. Os filmes de quitosana pura apresentaram-se com coloração amarelada,



resistentes e flexíveis. Já os filmes de quitosana com zeólita Ag-NaX apresentaram-se opacos e menos flexíveis.



(a) F. quitosana

(b) F. NaY/Quito

(c) F. Ag-NaY/Quito

Figura 5. Micrografias das dos filmes poliméricos de (a) Quitosana pura, (b) quitosana com NaY e (c) Quitosana Ag-NaY (1.000x)

Os filmes apresentaram algumas bolhas, decorrência da ineficiência da etapa de desaeração no preparo dos filmes poliméricos. Nos filmes contendo zeólita, observou-se um aumento da rugosidade devido à presença de cristais de zeólita, resultado também obtido por Santos *et al.*, (2012) nos filmes de quitosana com zeólita Ag-ZSM-5 e nos filmes de poliestireno com zeólita ZSM-5 ou zeólita Y obtidos por SALES *et al.*, 2005.

Os dados das análises texturais das zeólitas e dos filmes são dados pelas Tabelas 2 e 3.

Tabela 2. Dados de BET e área externa

Amostra	BET (m ² /g)	Área externa (m ² /g)
NaY	655,81	18,08
Ag-NaY	507,21	17,28
F. Quitosana pura	26,03	26,03
F. NaY/Quitosana	12,35	12,35
F. Ag-NaY/Quitosana	29,22	29,22

Comparando as amostras de zeólita NaY pura com a zeólita trocada com prata Ag-NaY, observa-se que ocorreu uma redução na área específica e aumento do diâmetro de poros, resultante principalmente pela obstrução parcial dos poros por pequenos aglomerados de prata gerados durante a secagem final da zeólita,

resultado também obtido por Boschetto *et al.* (2012) que realizou a troca de Na⁺ por Ag⁺ em zeólita Y para incorporá-la em filmes de polietileno.

Tabela 3. Dados de diâmetro e volume de poros.

Amostra	Diâmetro médio do poro (Å)	Volume de microporos (cm ³ /g)
NaY	21,64	0,33
Ag-NaY	23,49	0,26
F. Quitosana pura	44,92	0,02
F. NaY/Quitosana	45,24	0,02
F. Ag-NaY/Quitosana	45,18	0,03

Observa-se que para os filmes poliméricos, as propriedades texturais são afetadas pela adição de zeólita. A adição de NaY, promoveu uma redução na área BET quando comparados com os filmes de quitosana sem zeólitas. Já, com a adição de zeólita trocada com prata, Ag-NaY aos filmes poliméricos, observou-se um aumento da área BET e do volume de microporos dos filmes. Como a quitosana é um polieletrólito de carga positiva, é provável que por repulsão de cargas, o íon prata (Ag⁺) promova a expulsão das cadeias poliméricas do interior dos canais e cavidades da zeólita, disponibilizando assim uma maior área BET dos filmes com Ag-NaY quando comparado com os filmes de quitosana pura. A adição de zeólitas, de maneira geral, não produziram alterações no diâmetro médio de microporos e no diâmetro médio dos poros.

As isotermas de adsorção/dessorção de N₂ da zeólita pura NaY e da zeólita trocada com prata Ag-NaY é dado pela Figura 6. Pode-se observar que ambas zeólitas apresentam isoterma tipo I, típica de sólidos microporosos, onde a quantidade adsorvida tende a um limite quando P/P₀ tende a 1 (FIGUEIREDO e RIBEIRO, 1989). Adicionalmente, a Figura 6 mostra que a troca iônica com prata não promoveu alterações significativas na isoterma de adsorção/dessorção de N₂.

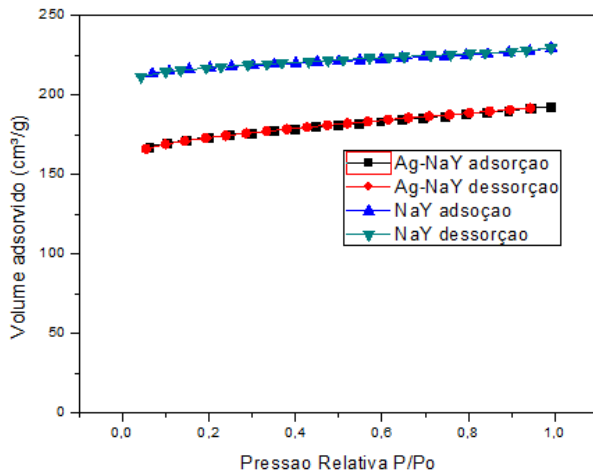


Figura 6-Isoterma de adsorção/dessorção de N₂ das zeólitas NaY e Ag-NaY.

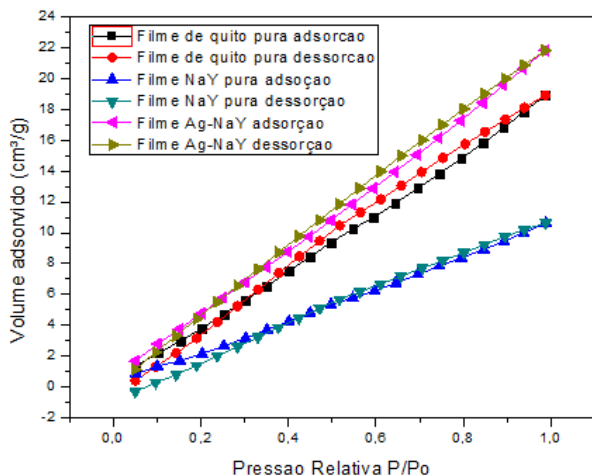


Figura 7-Isoterma de adsorção/dessorção de N₂ dos filmes de quitosana pura, com NaY e Ag-NaY.

A Figura 7 ilustra as isotermas de adsorção/dessorção dos filmes. Observa-se que os filmes contendo Ag-NaY apresentam um maior volume quando comparado com os demais filmes. Este aumento de volume ao adicionar uma zeólita contendo prata em filmes de quitosana proporciona uma maior permeabilidade ao vapor d'água (PVA) (SANTOS et al., 2012), o que pode ser observado na Tabela 04.

A taxa de permeação ao vapor d'água (TPVA), dados pela Tabela 4, não apresentou variação significativa dos filmes contendo zeólitas NaY e Ag-NaY quando comparados com os filmes de quitosana pura, indicando que a presença dos cristais não influenciou as propriedades de barreira ao vapor d'água dos filmes. Já a permeabilidade ao vapor d'água aumentou significativamente com a adição das zeólitas.

Tabela 4. Propriedades de permeação e ponto de carga zero.

Amostra	TPVA*	PVA**	PCZ
NaY	----	----	7,1
Ag-NaY	----	----	7,3
F. Quito pura	0,45±0,05 ^a	7,70±0,70 ^a	6,09
F. NaY/Quito	0,50±0,03 ^a	8,19±0,50 ^b	6,20
F. Ag-NaY/Quito	0,49±0,03 ^a	8,24±0,60 ^c	6,22

*(g/10cm²/24h) ***(g/m²hPa); Diferentes sobrescritos na mesma coluna indicam diferenças significativas (P < 0.01).

A Tabela 4 também apresenta os resultados de ponto de carga zero das zeólitas e dos filmes. O procedimento de troca iônica de Na⁺ por Ag⁺ não promoveu alteração significativa no ponto de carga zero da zeólita Y. Este comportamento também foi observado em todos os filmes poliméricos.

4. CONCLUSÕES

O procedimento de troca iônica não alterou as propriedades morfológicas das zeólitas após o procedimento de troca iônica, havendo apenas uma pequena redução da área BET das zeólitas com prata. Os filmes confeccionados apresentaram boas características para seu uso como curativos poliméricos ou como embalagens para alimentos.

5. AGRADECIMENTOS

À Capes- Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior pelo apoio financeiro.

6 REFERÊNCIAS

BOSCHETTO, D. L., LERIN, L., CANSIAN, R., PERGHER, S. B. C., LUCCIO, M. D., Preparation and antimicrobial activity of polyethylene composite films with silver exchanged zeolite-Y, *Chem. Eng. Journal*, v. 204–206, p. 210–216, 2012.

FERREIRA, L., FONSECA, A. M., BOTELHO, G., ALMEIDA-AGUIAR, C., NEVES, I. C., Antimicrobial activity of faujasite zeolites doped with silver, *Microp. and Mesop. Materials* v.160,p. 126–132, 2012.



FIGUEIREDO, J. L.; RIBEIRO, F. R.; *Catálise Heterogênea*. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian. 1989.

GIANNETTO, G., *Zeolitas Características, propiedades y aplicaciones industriales*, Innovación Tecnológica, 1990.

GUINET, M., RIBEIRO, F. R., *Zeólitos-um nanomundo ao serviço da catálise*, Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, 2004.

KWAKYE-AWUAH, B., WILLIAMS, C., KENWARD M. A., RADECKA, I., "Antimicrobial action and efficiency of silver-loaded zeolite X", *J. of Applied Microbiol.* v. p.1516–1524, 2008.

LALUEZA, P., MONZÓN, M., ARRUEBO, M., SANTAMARIA, J., Antibacterial action of Ag-containing MFI zeolite at low Ag loadings, *Chem. Communications*, v. 47, p. 680–682, 2011.

LIN, L., ZHANG, Y., ZHANG, H., LU, F., Adsorption and solvent desorption behavior of ion-exchanged modified Y zeolites for sulfur removal and for fuel cell applications, *J. of Colloid and Interf. Sci.* v. 360, p. 753–759, 2011.

PEHLIVAN, H., BALKÖSE, D., ÜLKÜ, S., TIHMINLIOGLU, F., Characterization of pure and silver exchanged natural zeolite filled polypropylene composite films, *Comp. Science and Technol.* v. 65, p. 2049–2058, 2005.

SALES, M. J. A., DIAS, S. C. K., PIMENTEL, T. A. P. F., Stability studies of ZSM-5/polystyrene and Y/polystyrene composites, *Polymer Degrad. and Stability*, v. 87, p. 153-160, 2005.

SANTOS, G. H., DEBONE, H., FELISBINO, R. F., YOSHIDA, C. M. P., SILVA, C. F., Filmes compósitos de quitosana e zeólitas ZSM-5: análise textural e propriedades de barreira ao vapor d'água

SILVA, C. F., FERNANDES-MACHADO, N. R. C., Estudo da troca iônica em zeólita Y, *Revista Unimar*, v.16, p. 463-479,1994.

URAGAMI, T.; TOKURA, S. *Materials Science of Chitin and Chitosan*. Japan: Kodansha Ltd., 2006.

WEITKAMP, J.; PUPPE, L., *Catalysis and Zeolites- Fundamentals and Applications*, Springer, New York, 1999.

YOSHIDA, C. M. P.; OLIVEIRA-JUNIOR, E. N.; FRANCO, T. T. Chitosan Films: additives effects on barrier and mechanical properties. *Packaging Science and Technol.*, v. 22, p. 161-170, 2009.

ZHANG, X.; YANG, D.; NIE, J. Chitosan/polyethylene glycol diacrylate films as potential wound dressing material. *Intern. J. of Biol. Macromolecules*, v. 43, p.458 -462, 2008.