

FILMES DE NANOFIBRAS DE TiO₂-QUITOSANA E AVALIAÇÃO DA ESTABILIDADE TÉRMICA

THAÍS PIRES DOS SANTOS¹; ISADORA ATRIB GARCIA²; ALINE JOANA ROLINA WOHLMUTH ALVES DOS SANTOS³

¹Universidade Federal de Pelotas, CCQFA, curso de Bacharelado em Química -
thaissantos01844@gmail.com

² Universidade Federal de Pelotas, PPGQ - isadoraatrib@hotmail.com

³Universidade Federal de Pelotas, CCQFA - alinejoana@gmail.com

1. INTRODUÇÃO

A quitosana (QUI) é um biopolímero sintetizado a partir da quitina, que é abundante na natureza e encontrada em crustáceos, algas, fungos, entre outros. A purificação da quitina e síntese de quitosana é feita em etapas: desmineralização, desproteíntização e desacetilação. A quitosana é um polímero não tóxico e versátil, pois apresenta diversos grupos funcionais. (BLANK et al., 2022)

O grau de desacetilação (%GD) da quitosana é caracterizado pelo número de grupos amino na cadeia polimérica (INOUE et al., 2021) e isso tem relação com sua solubilidade em meio ácido e versatilidade que possibilita sua modificação estrutural, capacidade de formação de géis, fibras e filmes com propriedades antimicrobianas (GIACOMINI et al., 2023). Na forma de filme, a quitosana pode atuar como suporte para compostos orgânicos e inorgânicos, a exemplo do dióxido de titânio (TiO₂). Esse óxido é encontrado na forma de pó branco, inodoro, pouco solúvel em água apresentando solubilidade de 0,001 g/L à 20 °C e não possui toxicidade à saúde (SIGMA ALDRICH).

A pureza do TiO₂ e sua forma cristalina são fatores importantes na demonstração de suas propriedades. O processo de calcinação serve para remover impurezas indesejáveis e favorecer a estrutura cristalina do polimorfo anatase, que evidencia maior atividade fotocatalítica (WU et al., 2017). O TiO₂ é utilizado em processos oxidativos avançados, por apresentar alta área superficial, pois tem a capacidade de produzir a degradação de poluentes orgânicos e não possui toxicidade (ALMEIDA, 2011), sendo utilizado como catalisador em processos industriais, auxiliando no desenvolvimento de tecnologias mais sustentáveis (ETSHINDO et al., 2021). Ao expor TiO₂ à radiação, em fotocatalise, a área superficial, deslocamento e velocidade dos elétrons são alterados (INOUE, 2022). As propriedades citadas podem ser ampliadas pelo emprego de nanomateriais, como nanotubos e nanofibras (CHEN; MAO, 2006). Segundo SUZUKI; YOSHIKAWA (2004), o método hidrotérmico, pode ser empregado para a síntese de nanofibras de TiO₂, que, por sua vez, quando aplicados nos filmes de quitosana proporcionam boa estabilidade térmica. A literatura relata filmes de quitosana com TiO₂ no tratamento de efluentes, implantes médicos, indústria alimentícia, entre outros (ETSHINDO et al., 2021).

A adição de reticulantes à quitosana, tais como glutaraldeído (GA), podem favorecer a formação de filmes com propriedades de estabilidade desejadas (GONSALVES et al., 2011). O pó de TiO₂ suportado ou imobilizado em quitosana, quando na forma de filme, beneficia a utilização do material e sua reutilização (ETSHINDO et al., 2021).

Com base nisso, o objetivo deste trabalho foi avaliar a estabilidade térmica por meio de análise termogravimétrica (TGA), até 500° C, de filmes previamente sintetizados no Laboratório de Sólidos Inorgânicos (LASIR – UFPEL), contendo quitosana, reticulante glutaraldeído e fazendo uso de TiO_2 calcinado e na forma de nanofibras (NTiO_2).

2. METODOLOGIA

A quitosana (QUI) utilizada neste trabalho foi sintetizada no LASIR – UFPEL, apresenta grau de desacetilação entre 75-85% (INOUE et al., 2021) e massa molar viscosimétrica entre 10^4 e 10^6 g/mol (GARCIA et al, 2020).

A metodologia da formação de nanofibras de TiO_2 , calcinação de TiO_2 e síntese dos filmes foi realizada segundo INOUE (2022). Os filmes foram preparados com a proporção em massa de 1:2,7 (Qui: TiO_2) com e sem a presença de glutaraldeído (GA) e variando a amostra de TiO_2 (calcinado ou NTiO_2). Ao total foram sintetizados 4 filmes: 2.3, 2.6, 4.3 e 4.6. Os filmes 2.3 e 4.3 contêm GA. Os filmes 4.3 e 4.6 contêm NTiO_2 .

A análise de estabilidade térmica dos biofilmes foi realizada por meio de análise termogravimétrica (TGA), com equipamento DTG-60, marca Shimadzu, na faixa de temperatura de 30-500° C, com fluxo de nitrogênio a 50 mL/min e razão de aquecimento de 10° C/min, sendo que a massa utilizada das amostras foi de 3-5 mg. A análise foi realizada na Central Analítica (CA – CCQFA/UFPEL). Foram utilizados os programas TA60 para análise quantitativa de perda de massa e Origin Pro 8.2 para plotar os termogramas.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os filmes apresentaram coloração branca, ficaram aderidos à lâmina de vidro depois de secos, mas podem ser removidos do vidro, conforme a necessidade de uso (Figura 1A).

A análise termogravimétrica avaliou a estabilidade de cada filme, registrando as perdas de massa em cada estágio térmico, até 500° C (Figura 1B e Tabela 1). Os termogramas dos filmes apresentam perfil térmico semelhante entre si, independente da presença ou não de GA e do tipo de TiO_2 empregado. No entanto, pelos dados da Tabela 1 e comparando-se os filmes com GA (2.3 e 4.3) com os filmes sem GA (2.6 e 4.6), observa-se que a presença de reticulante resulta em filmes com menor hidratação, indicado pela menor perda de massa no primeiro estágio térmico (30-250° C) e, conseqüentemente, formação de maior porcentagem de resíduo nesses filmes 2.3 e 4.3 à 500° C. Os filmes contendo NTiO_2 (4.3 e 4.6) mostram maior hidratação que os filmes 2.3 e 2.6 (calcinado) observado pela maior perda de massa na faixa entre 30-250° C, o que está de acordo com a literatura (SUZUKI; YOSHIKAWA, 2004) e ocorre devido à forma nano do óxido agregar mais água em decorrência de sua maior área superficial e disponibilidade de grupos hidroxila para ligações de hidrogênio com a água.

O segundo estágio térmico (250-500° C) refere-se à decomposição da parte orgânica dos filmes, constituída por QUI e GA, sendo que os filmes com GA (2.3 e 4.3) mostraram-se um pouco mais estáveis nessa faixa de temperatura, devido à menor perda de massa nessa faixa de temperatura. No geral, todos os filmes evidenciaram alta estabilidade térmica, o que está de acordo com a literatura (MAHMOUD et al., 2017), refletido pela porcentagem residual superior a 75% (75,65 - 87,60%). O filme que evidenciou mais estabilidade térmica foi o filme 2.3

com TiO_2 calcinado e GA, já que sua perda de massa no segundo estágio térmico foi de 12,40% e o resíduo à 500° C foi de 87,60%, no entanto os dados se aproximam do filme 4.3, demonstrando assim, que a presença de GA é importante à estabilidade térmica dos filmes.

Figura 1- (A) Fotografia dos filmes. (B) Termogramas para os filmes 2.3 (vermelho), 4.3 (amarelo), 2.6 (azul) e 4.6 (preto). Fonte: Autor

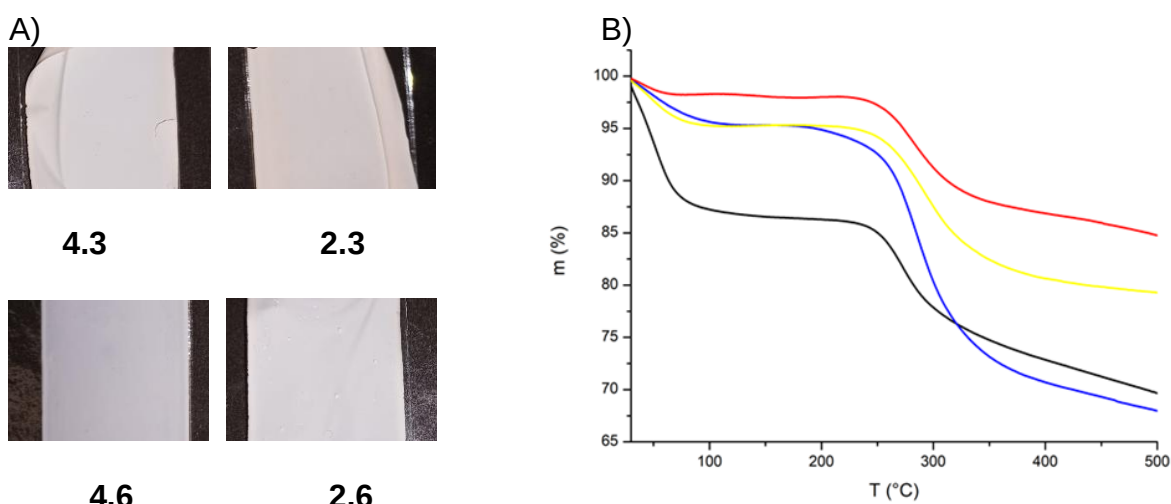


Tabela 1 – Dados das análises termogravimétricas.

Filme	Massa inicial (mg)	Massa final (mg)	Resíduo à 500 °C (%)	1° estágio térmico (30-250°) (%)*	2° estágio térmico (250-500°C) (%)*
2.3 - vermelho	5,345	4,682	87,596	2,526	12,404
4.3 - amarelo	4,035	3,441	85,279	5,328	14,721
2.6 - azul	4,904	3,500	75,653	7,055	24,347
4.6 - preto	6,727	5,718	85,001	13,706	14,999

*Perda de massa

4.CONCLUSÕES

Concluiu-se que a presença de nanofibras de TiO_2 garantiu mais hidratação aos filmes, resultando em maior perda de massa no primeiro estágio térmico de 30-250° C. Já a presença de reticulante (glutaraldeído) garantiu maior estabilidade térmica da matéria orgânica dos filmes, no segundo estágio térmico de 250- 500° C, bem como presença maior porcentagem residual à 500° C. Dessa forma, os filmes 2.3 e 4.3, com presença de TiO_2 calcinado e nanofibras de TiO_2 , respectivamente, ambos com a presença de glutaraldeído mostraram-se os mais estáveis termicamente na faixa de temperatura analisada.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALMEIDA, M. F. DE. **Avaliação do processo de adsorção-fotodegradação com esferas de TiO_2 -quitosana para o tratamento de efluentes de indústria têxtil.** 2011.114f. Dissertação de mestrado (Agroquímica) – Universidade Federal de Viçosa.

BLANK, H; ÁVILA, I.D; HIRDES, A.R; SANTOS, A.J.R.W.A. Reaproveitamento de resíduos de pesca para síntese de quitosana com uso de metodologias diversas e aplicação de princípios de química verde. **Energias renováveis e valorização de resíduos: o caminho para a sustentabilidade**. Rio de Janeiro: Editora e-publicar, 2022. Cap. 7. p. 82-98. <https://dx.doi.org/10.47402/ed.ep.c202215577634>

CHEN, X.; MAO, S.S. Synthesis of titanium dioxide (TiO₂) nanomaterials. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, v. 6, n. 4, p. 906–925, 2006. <https://doi.org/10.1166/jnn.2006.160>

ETSHINDO, L. A; MARTINHON, P.A; SOUSA, C; ARAÚJO, L.R.R; ROCHA, A.S. Influence of substrate on the activity of composite film of TiO₂ and chitosan for photodecolorization of a reactive dye solution. **Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis**, v. 132, n. 1, p. 547–562, 2021. <https://doi.org/10.1007/s11144-020-01906-5>

GARCIA, I.A; HIRDES, A.R; INOUE, M.D; SANTOS, A.J.R.W.A. Avaliação de métodos titulométricos para determinação do grau de desacetilação em quitosana. **Brazilian Journal of Development**, v. 6, n. 1, p.4066-4084, 2020. <http://dx.doi.org/10.34117/bjdv6n1-289>.

GIACOMINI, G. X.; NACHTIGAL, G. F.; MARTINS, C. R.; HIRDES, A. R.; VALGAS, R. A.; SANTOS, A. J. R. W. A. dos. Eco-friendly fungicide based on chitosan and pecan nut oil: development and evaluation in anthracnose control. **Acta Scientiarum: Biological Sciences**, v. 25, e62090, p. 1–11, 2023. <https://doi.org/10.4025/actascibiols.v45i1.62090>

GONSALVES, A.A; ARAÚJO, C.R.M; SOARES, N.A; GOULART, M.O.F; ABREU, F.C D. Diferentes estratégias para a reticulação de quitosana. **Química Nova**, v. 34, n. 7, p. 1215–1223, 2011. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422011000700021>

INOUE, M.D. **Síntese de filmes de quitosana/TiO₂ dopados com ZnO e SiO₂**. 2022. 74 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Bacharelado em Química), Universidade Federal de Pelotas.

INOUE, M.D; GARCIA, I.A; HIRDES, A.R; SANTOS, A.J.R.W.A; SANTOS. Caracterizações físico-químicas das etapas de obtenção da quitosana a partir de cascas de camarão. **Brazilian Journal of Development**, v. 7, n. 10, p. 98634-98652, 2021. <http://dx.doi.org/10.34117/bjdv7n10-268>

MAHMOUD, M. E; ABOUALI, A, A, S; NASSAR, G, M, A; ELWESHAY, T, M, S; AHMED, B, S. Immobilization of chitosan nanolayers on the surface of nano-titanium oxide as a novel nanocomposite for efficient removal of La(III) from water. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 101, p. 230–240, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2017.03.049>

SIGMA ALDRICH. Ficha técnica de Dióxido de Titânio - TiO₂. Acesso em 30 jun 2023. <https://www.sigmaaldrich.com/BR/pt/product/sial/nistrm8988>

SUZUKI, Y.; YOSHIKAWA, S. Synthesis and thermal analyses of TiO₂-derived nanotubes prepared by the hydrothermal method. **Journal of Materials Research**, v. 19, n. 4, p. 982– 985, 2004. <https://doi.org/10.1557/JMR.2004.0128>

WU, L; YANG, X; LI, J; HUANG, Y; LI, X. Fabrication of titanium dioxide nanotubes with good morphology at high calcination temperature and their photocatalytic activity. **Materials Chemistry and Physics**, v. 202, p. 136–142, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2017.09.022>