

## SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE COMPÓSITOS POROSOS A BASE DE ALGINATO HIDROXÂMICO/NANOTUBOS DE CARBONO.

(Aline Margarete Furuyama Lima<sup>a\*</sup>, Marcelo de Freitas Lima<sup>a</sup>, Odílio Benedito Garrido Assis<sup>b</sup>, Alice Raabe<sup>b</sup>, Hemelen Caroline Amoroso<sup>a</sup>, Vera Aparecida de Oliveira Tiera<sup>a</sup>, Marcio José Tiera<sup>a</sup>)

<sup>a</sup>Instituto de Biociências, Letra e Ciências Exatas, UNESP- Univ Estadual Paulista, Campus São José do Rio Preto, Departamento de Química e Ciências Ambientais

<sup>b</sup> Embrapa Instrumentação, Rua XV de Novembro, 1452, C.P. 741, 13560-970 São Carlos, Brasil.)  
amflima@gmail.com

**Classificação:** Desenvolvimentos de nanocompósitos a partir de fontes renováveis.

### Resumo

Os nanotubos de carbono apresentam excelentes propriedades térmicas e elétricas, aliado a sua boa estabilidade química e resistência mecânica. Entretanto, a melhora nas propriedades físico-química de compósitos com a introdução de nanotubos de carbono, depende da dispersão e da interação química dessas nanopartículas com a matriz polimérica. Este estudo teve como objetivo a preparação e caracterização de novos compósitos a base de alginato hidroxâmico (HXA) e nanotubos de carbono de paredes múltiplas (MWCNT) e avaliar a melhora nas propriedades destes compósitos em relação ao polímero puro. Os compósitos foram preparados após a dispersão de diferentes concentrações de nanotubos de carbono (1, 2, 4 e 6% em massa) na solução polimérica, seguido do congelamento e liofilização. A interação e a dispersão das nanopartículas com a matriz polimérica foram confirmadas por espectroscopia no infravermelho, calorimetria exploratória diferencial e microscopia eletrônica de varredura. Além disso, o aumento da concentração de nanotubos de carbono promoveu o aumento do módulo de elasticidade e a diminuição da razão de intumescimento.

**Palavras-chave:** Alginato de sódio; Nanotubos de carbono; Derivatização química; Compósitos.

### SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF POROUS NANOCOMPOSITES BASED ON HYDROXAMIC ALGINATE/CARBON NANOTUBES

#### Abstract

Carbon nanotubes exhibit excellent thermal and electrical properties, as well as their good chemical stability and mechanical resistance. However, the improvement in the physicochemical properties of nanocomposites with the introduction of carbon nanotubes depends on the dispersion and chemical interaction of these nanoparticles with the polymer matrix. The aim of this study was to develop new composites scaffolds based on hydroxamic alginate (HXA) and multi-walled carbon nanotubes (MWCNT) and to evaluate the improvement in the properties of these composites as compared to pure polymer. The composites scaffolds were prepared after the dispersion of different concentrations of carbon nanotubes (1, 2, 4 and 6% wt) in the polymer solution, followed by freezing and lyophilization. The interaction and dispersion of nanoparticles in the polymer matrix were confirmed by infrared spectroscopy, differential scanning calorimetry and scanning electron microscopy. The incorporation of increase amount of carbon nanotube resulted in nanocomposites with higher Young's modulus and decreased swelling ratio.

**Keywords:** Sodium alginate; Carbon nanotubes; Chemical derivatization; Composites.

**Publicações relacionadas:** Resumo apresentado no XVI Brazil MRS Meeting-Gramado-RS, 10-14 Setembro de 2017.

## 1 INTRODUÇÃO

O interesse e o desenvolvimento de novos materiais de baixa toxicidade, biodegradável e de fonte renovável tem sido crescente pela indústria e centros de pesquisas. Entre os polímeros de origem

natural, o alginato de sódio é um polissacarídeo aniônico obtido principalmente de alga marrom. Quimicamente, o alginato é um copolímero composto pelas unidades de ácido  $\beta$ -D- manurônico (M) e ácido  $\alpha$ -L- gularônico (G) unidas por ligações glicosídicas 1  $\rightarrow$ 4 (SMIDSRÖD;SKJAKBRAEK, 1990). Uma das maneiras de alterar as propriedades físico-químicas mantendo as propriedades desejáveis, como a baixa toxicidade e biodegradabilidade, é modificar a estrutura química do polissacarídeo. Nesse contexto, o alginato de sódio apresenta grupos funcionais em sua cadeia polimérica que podem ser quimicamente modificados. Dentre as metodologias para derivatização química do alginato, a síntese do derivado hidroxâmico de alginato origina derivados com atividades biológicas interessantes, como por exemplo, derivados com atividade antioxidante (LIU et al.,2007).

Com o intuito de melhorar as propriedades do derivado de alginato de sódio, principalmente as propriedade mecânicas, compósitos porosos de alginato hidroxâmico com a adição de diferentes concentrações de nanotubos de carbono de parede múltipla (0, 1, 2, 4 e 6% massa) serão preparados pelo método de liofilização. Os compósitos porosos foram caracterizados por espectroscopia na região do infravermelho (FTIR), microscopia eletrônica de varredura (MEV), análise elementar, além do valor do módulo de elasticidade obtido por medidas no texturômetro.

## 2 MATERIAL E MÉTODOS

Os compósitos porosos foram preparados utilizando alginato de sódio (Sigma-Aldrich) e N,N'-diciclohexilcarbodiimida (DCC) foram adquiridos da Sigma-Aldrich e nanotubos de carbono de parede múltipla foi adquirido da empresa cheaptubes.com (Cambridgeport, VT, USA).

### 2.1 Síntese do derivado hidroxâmico de alginato (HXA)

Alginato hidroxâmico (HXA) foi preparado de acordo com a literatura (ALKHATIB, 2006) com algumas modificações. Solução de alginato de sódio (5g) foi preparada pela dissolução em água deionizada (250mL) durante 12h sob agitação magnética. O pH foi ajustado para 3-4 com adição de algumas gotas de solução de ácido clorídrico (1M). DCC (4,96 g) foi adicionado a solução polimérica para ativar 100% dos grupos carboxílicos. A seguir, excesso de cloridrato de hidroxilamina foi adicionado (7g) na solução polimérica e o pH foi elevado para 6. Após 2h, o pH foi ajustado para 9, e a reação foi mantida sob agitação durante 24h. O derivado foi obtido por filtração e precipitação com adição de 10mL de ácido clorídrico e 250mL de acetona. A seguir, o derivado foi dialisado (MWCO12-14,000g.mol<sup>-1</sup>) contra água deionizada durante 7 dias e liofilizado.

### 2.2 Preparação dos compósitos porosos de HXA/MWCNT

Os compósitos de alginato hidroxâmico com nanotubos de carbono de camada múltipla, denominados de HXA/MWCNT, foram preparados com a adição de diferentes concentrações de MWCNT (0, 1, 2, 4 e 6 % em massa) na solução polimérica previamente preparada (3g/L). Os nanotubos de carbono foram dispersos na solução polimérica com o auxílio de um banho ultrassônico (Unique) durante 1h. A seguir, a solução de HXA/MWCNT foi transferida para uma placa de 96 poços, congelados e liofilizados. Os compósitos com diferentes concentrações de MWCNT foram designados de: 1%HXA/MWCNT, 2%HXA/MWCNT, 4%HXA/MWCNT e 6% HXA/MWCNT, sendo a concentração de nanotubos de carbono especificada pelo número. Os compósitos porosos foram reticulados em solução de CaCl<sub>2</sub> (5g/L), lavadas várias vezes com água deionizada, novamente congelados e liofilizados.

### 2.3 Caracterização dos compósitos porosos

Os compósitos porosos de HXA/MWCNT, além do alginato de sódio e o derivado hidroxâmico foram caracterizados utilizando um espectrofotômetro de infravermelho ATR-FTIR (VERTEX 70 FT-IR). Os espectros foram recordados entre 4000-400 cm<sup>-1</sup>, com resolução de 4 cm<sup>-1</sup> e 32 scans para cada amostra. O alginato de sódio e o derivado hidroxâmico foram submetidos a análise elementar em um analisador elementar CHN Perkin-Elmer modelo 2400 (Perkin-Elmer, UK). Para observar os MWCNT dispersos nos compósitos porosos, os mesmos foram analisados em um

microscópio eletrônico de varredura, MEV-FEG (FEG-SEM JEOL JSM-6701F). A razão de intumescimento foi medida utilizando 3 amostras previamente secas para determinara a massa inicial ( $M_I$ ). A seguir, os compósitos foram imersos um frasco contendo 5mL de solução tamponada pH 7,4 em mantido sob agitação em uma banho termostatizado a 37°C e 120 revoluções por minuto durante diferentes períodos de tempo. Após período de tempo pré-determinado, os compósitos foram removidos da solução tamponada e o excesso de solução na superfície foi removida com papel de filtro para obtenção da massa final ( $M_F$ ). A RI foi calculada utilizando a Equação 1, sendo  $M_F$  a massa do compósito poroso no tempo t e  $M_I$  a massa do filme no tempo inicial.

$$RI = \frac{M_F - M_I}{M_I} \times 100 \quad (1)$$

As medidas para determinação do módulo de elasticidade foram realizadas em um texturômetro TA.XT.Plus/50 (Stable Micro Systems Godalming) previamente calibrado com peso padrão de 5 kg. Foi utilizada uma probe de alumínio de 19 mm, com velocidade de 1mm/s, que comprimiu axialmente 30% da amostra, à temperatura de 25° C. A coleta dos dados e a construção das curvas de tensão versus deformação foram realizadas pelo programa Texture Exponent 32 (Stable Micro Systems Godalming, England). Os valores do módulo de compressão dos compósitos porosos foram obtidos da curva de tensão versus deformação. Amostras cilíndricas foram preparadas nas mesmas condições com diâmetro de 6 mm e altura de 8 mm foram utilizadas na avaliação.

### 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A derivatização química do alginato de sódio foi confirmada utilizando análise elementar e o grau de substituição de 9%, foi calculado de acordo com a porcentagem de nitrogênio obtida do derivado. Os resultados de FTIR também confirmaram a modificação química da estrutura do alginato de sódio, com a presença no espectro do alginato hidroxâmico da banda em 1638 $\text{cm}^{-1}$  relacionada ao grupo hidroxâmico (ALKHATIB, 2006). Além disso, a presença da banda a 1741 $\text{cm}^{-1}$  está relacionada a deformação da carbonila de ácido carboxílico. Nos compósitos, o aumento da concentração de nanotubos de carbono promove a diminuição da intensidade da banda relacionada a deformação da carbonila de ácido carboxílico a 1741 $\text{cm}^{-1}$  e o deslocamento da banda da carbonila do grupo hidroxâmico para menor comprimento de onda de 1638  $\text{cm}^{-1}$  para 1604 $\text{cm}^{-1}$  (dados não apresentados). A Figura 1 apresenta a dispersão do nanotubos de carbono na matriz polimérica, bem como sua interação. A Figura 1a mostra que a dispersão dos nanotubos de carbono na solução de alginato hidroxâmico foi homogênea se mantém estável sem agitação após 24h.

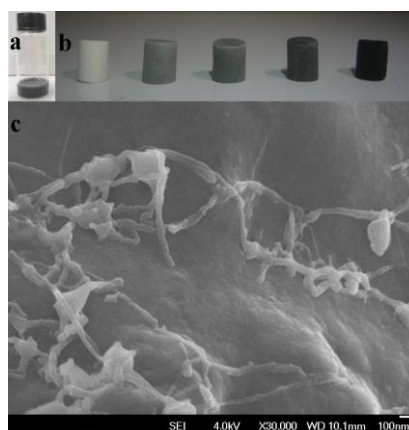


Figure 1. Fotografia da dispersão dos nanotubos de carbono em solução de alginato hidroxâmico (a) e dos compósitos porosos com diferentes concentrações de nanotubos de carbono (b) e micrografia em alta resolução do compósito poroso 2% HXA/MWNCT (c).

Como pode ser visualizado na Figura 1b, a medida que a concentração dos nanotubos de carbono aumenta, a coloração dos compósito torna-se mais escura, Na Figura 1c, os nanotubos de carbono se apresentam dispersos e com nítida interação interfacial com a matriz polimérica.

Os compósitos apresentaram razão de intumescimento menor que os polissacarídeos puros e diminui com o aumento da concentração de nanotubos de carbono (Figura 2a). Esse resultado sugere a interação das nanopartículas com o alginato hidroxâmico que resulta na limitação da mobilidade da cadeia polimérica (KAWAGUCHI, 2006). A Figura 2b mostra que o módulo de elasticidade é dependente da concentração de nanotubos de carbono no compósito.

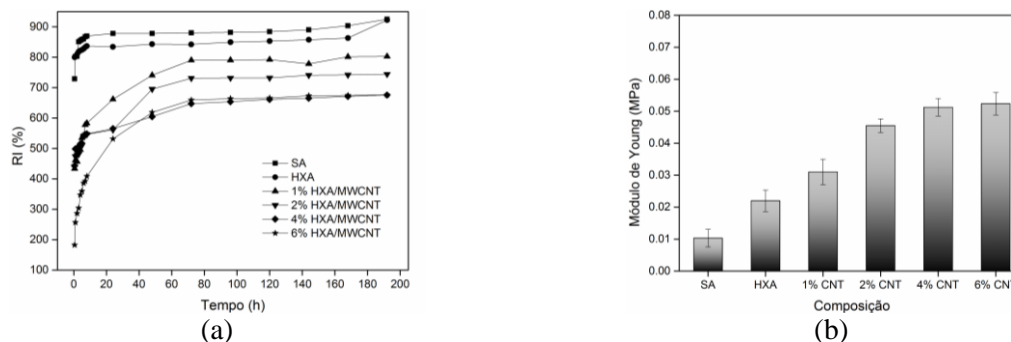


Figure 2. Razão de intumescimento (a) e módulo de elasticidade (b) dos compósitos porosos.

O valor do módulo de elasticidade do compósito com 2% em massa de nanotubos de carbono é cerca de duas vezes maior que a matriz do alginato hidroxâmico puro. O mesmo comportamento foi observado para outros compósitos (ZILI, 2016; HAIDER, 2007).

#### 4 CONCLUSÃO

A derivatização do alginato de sódio foi realizada com a obtenção do alginato hidroxâmico com grau de substituição de 9%, de acordo com resultados de análise elementar. Os resultados obtidos por espectroscopia na região do infravermelho, microscopia eletrônica de varredura e razão de intumescimento confirmaram a interação dos nanotubos de carbono com a matriz polimérica, além do aumento do módulo de elasticidade dos compósitos.

#### AGRADECIMENTOS

CAPES, CNPq, Rede AgroNano (Embrapa) e MCTI/SisNANO.

#### REFERÊNCIAS

- SMIDSRØD, O.; SKJAKBRAEK, G. Alginate as immobilization matrix for cells. *Trends Biotechnology*, v.8, n.3, p.71-78, 1990.
- LIU, Y.-H.; CHUANG, M.T.; HOU, W.-C. Methanol-soluble,  $\beta$ -elimination products from preparations of alginic acid hydroxamate exhibited DPPH scavenging and angiotensin converting enzyme inhibitory activities. *Botanical Studies*, v. 48, p.141-146, 2007.
- ALKHATIB, H.S. et al. Synthesis and in vitro behavior of iron-crosslinked N-methyl and N-benzyl hydroxamate, derivatives of alginic acid as controlled release carriers. *European Polymer Journal*, v. 42, n.10, p. 2464–2474, 2006.
- KAWAGUCHI, M. et al. Preparation of carbon nanotube-alginate nanocomposite gel for tissue engineering. *Dental Materials Journal*, v. 25, n.4, p. 719-725, 2006.
- ZILI, L. et al. Effect of multiwalled carbon nanotube-grafted polymer brushes on the mechanical and swelling properties of polyacrylamide composite hydrogels. *Polymer*, v.85, n.24, p. 67-76, 2016.
- Haider, S. et al. Swelling and electroresponsive characteristics of gelatin immobilized onto multi-walled carbon nanotubes. *Sensors and Actuators B: Chemical*, v.124, n.2, p.517-528, 2007.