

1.06.02 – Química Inorgânica

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE VERMICULITA EXPANDIDA–QUITOSANA BETA POR FTIR E DR-X

Moises da Costa Soares^{1*}, Francisco Ferreira Dantas Filho², Maristela Alves da Silva³, Ilauro de Souza Lima⁴

1. Estudante do Curso de Química Industrial da Universidade Estadual da Paraíba (UEPB)
2. Pesquisador da Universidade Estadual da Paraíba (UEPB)
3. Pesquisadora da Universidade Estadual da Paraíba (UEPB)
4. Professor da Universidade Estadual da Paraíba – Departamento de Química/Orientador.

Resumo

A argila natural vermiculita foi utilizada já expandida como matéria prima, tendo suas aplicações industriais potencializadas a partir da interação mútua com o biopolímero quitosana do tipo beta na formação do produto final. A caracterização das matérias primas e do compósito foram realizadas por Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier e Difratomia de Raios-X. A finalidade do trabalho foi buscada a partir dos seguintes objetivos específicos: a) o estudo da solubilidade das matérias primas, b) a caracterização de cada matéria prima, c) o estudo das propriedades físico-químicas, como hidrofobicidade e cristalinidade do produto formado pelo uso das técnicas e d) uso método Scherrer para a determinação de padrão de cristalinidade.

A determinação do valor da largura a meia altura pelo método Scherrer a partir do plano de reflexão d_{200} forneceu o valor igual a 0,23 para a vermiculite expandida, apresentou o valor 1,51 para a quitosana beta e 0,93 para o sistema quitosana beta-vermiculita expandida, totalmente condizente com os padrões de cristalinidade esperados.

Palavras-chave: Método Scherrer; Pseudo- gel; nanocomposito esfoliado.

Introdução

Nos últimos anos, a investigação sobre biocompósitos [1-4] tem recebido a atenção de muitos pesquisadores em diversas áreas de concentração, por outro lado, as pesquisas sobre a vermiculita [5-7] e outras argilas minerais também fez progressos consideráveis. A vermiculita que além de apresentar propriedades de material adsorvente, tem suas propriedades adsorventes acrescidas quando é expandida, seja por agentes surfactanes ou por aquecimento térmico. Aditivamente, ainda pode ter suas propriedades potencializadas quando é tornada hidrófoba. Estruturalmente, a vermiculita é formada por duas camadas tetraédricas e uma octaédrica, caracterizando a família 2:1 de filossilicatos lamelares [8,9], apresentado como impurezas principais a mica, illita e hidrobiotita [10]. Tratamento físicos e/ou químicos [11], como troca catiônica, intercalação de compostos orgânicos e/ou sais de complexos, acidificação, lixiviação, pilarização, dentre outros, e mais recentemente a hidrofobização com a quitosana [12].

A vermiculita é uma argila muito abundante e muito barata em comparação a montmorilonita, saponite e hectorita. Por outro lado, a quitosana, que geralmente é utilizada como substrato, é um biopolímero de aplicações vastas e obtida de exoesqueletos dos artrópodes e algas marinhas [13]. Pesquisas recentes mostram a riqueza de novos produtos quando o objetivo é a interação mútua entre polímeros, seja como compósito convencional, nanocompósito intercalado ou como nanocompósito esfoliado [14,15], com o intuito de obter produtos que privilegiem as propriedades hidrofóbicas, com aplicações na área farmacêutica, biomédica, cosmética, industrial e de agricultura. A hidrofobicidade também é importante para a quitosana, pois apresenta aplicações nos setores industriais, farmacêuticos, cosméticos e agricultura [16].

Este trabalho é concentrado na síntese e caracterização de vermiculita expandida sob a forma de pó com quitosana do tipo beta em estado gel por espectroscopia na região do infravermelho e difratometria de raios X. Tendo como objetivos específicos o estudo da solubilidade das matérias primas, a caracterização de cada matéria prima, o estudo das propriedades físico-químicas, como hidrofobicidade e cristalinidade do produto formado e constatar o ganho nas propriedades relevantes do produto obtido.

Metodologia

Preliminarmente foi realizado testes de solubilidade com a quitosana beta e vermiculita expandida com os seguintes solventes: éter etílico, trietil amina, ácido acético, álcool metílico, clorofórmio, ácido nítrico, tetracloreto de carbono e água. Seguidamente, a síntese do produto de interação da vermiculita expandida com o substrato quitosana beta foi realizada: 1) Preparação do pseudo-gel de quitosana β , consistindo, inicialmente 0,50g de quitosana tipo β em pó foi adicionada a 20,0 mL de uma solução de 10 % de HNO_3 , que permaneceu sob agitação mecânica, com rotação de 6 rpm por um período de 2 horas. O produto foi denominado CHITGEL; 2) Interação do gel de quitosana β com a vermiculita expandida em pó: num Becker de 250 mL foi adicionado 1,00g de vermiculita expandida ao pseudo-gel de quitosana β , ao qual permaneceu sob agitação mecânica, com

rotação de 6 rpm por 2 horas. Transcorrido o processo, o produto foi lavado com éter etílico no sistema de filtração a vácuo e seco em rotaevaporador sob temperatura de 343,15 K por período de 2h. O produto final foi denominado CHIVIREX.

As análises de espectroscopia vibracional na região do infravermelho médio por transformada de Fourier foram realizadas utilizando um espectrofotômetro Shimadzu modelo IR Prestige-21, com acessório de reflectância total atenuada acoplado, com as seguintes condições de análise: Região 4000 - 600 cm^{-1} ; Resolução: 4 cm^{-1} ; N° acumulações: 20; Modo: transmitância. Os difratogramas de raios X foram obtidos em um Difratorômetro de Raios-X, modelo D5000 SIEMENS-BRUKER, com fonte de radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,5406$). As varreduras foram feitas no intervalo de $2\theta = 5-80^\circ$, passo $0,02^\circ \text{ s}^{-1}$ e velocidade de $0,5^\circ \text{ min}^{-1}$.

A realização das análises de Difratorimetria de Raios-X, Espectroscopia vibracional e Espectrofotometria de Absorção Atômica das matérias primas e produto formado, no Laboratório de Combustíveis e Materiais (LACOM), foram realizados cálculos simples para obter o padrão de cristalinidade pelo método Scherrer [17], pelo uso do programa gráfico microcal origin 5.0.

Resultados e discussão

Os testes de solubilidade demonstraram que havia incompatibilidade na interação da vermiculita expandida e quitosana, relativamente ao uso de solvente único na síntese. A vermiculite foi parcialmente solúvel em água, mas nos demais foi insolúvel. A quitosana apresentou solubilidade na água, entretanto, ela não deve ser solubilizada neste solvente para não formar um polieletrólito, e sim transformada em pseudo-gel por meio do uso de solução de ácido nítrico 10 %. Com o uso da quitosana no estado de pseudo-gel, a formação de uma nanoestrutura esfoliada foi possível para esses dois componentes, conforme difratogramas dos produtos formados. A partir da técnica da espectroscopia de Infravermelho com Transformadas de Fourier (FTIR) foram identificadas as matérias primas (quitosana beta e vermiculita expandida) e o nanocompósito esfoliado obtido após a síntese. A Difratorimetria de Raios-X (DR-X) mostrou os picos característicos da vermiculita expandida que indetectáveis após o produto formado. Tal fato foi identificado pelo método da medida da largura à altura média [17]. As técnicas instrumentais em conjunto demonstram o sucesso da síntese.

No espectro da quitosana com grau de desacetilação 80 %, utilizada como material de partida, as bandas denominadas de amida I, na faixa de 1650 e 1670 cm^{-1} e amida II, que entre 1550 e 1600 cm^{-1} são bandas características da quitosana. As bandas de absorção de amida II tendem a se deslocar para comprimentos de ondas maiores para quitosana com alto grau de desacetilação. No espectro da quitosana utilizada na síntese as bandas de amida I e amida II, são próximas aos valores 1385 e 1584 cm^{-1} , respectivamente. Sendo que a banda que ocorre próximo a 3370 cm^{-1} engloba os grupos OH e N-H do grupo acetilado. Assim, as absorções em 1584 cm^{-1} e 3370 cm^{-1} estão associadas à carbonila dos grupos N-acetil e hidroxila, respectivamente, para o cálculo do grau de desacetilação. Por outro lado, a vermiculita expandida apresenta pico intenso em 988 cm^{-1} relativo ao estiramento assimétrico Si-O-Si / Si-O-Al [18,19], ainda apresentando estiramento OH em 3356 cm^{-1} , banda de deformação OH em 1649 cm^{-1} , além de importante estiramento em 665 cm^{-1} , relativo à Al-O ou Mg-O.

A Difratorimetria de Raios-X mostra a presença de mica, illita e hidrobotita [10] e expõe a incompatibilidade do sistema vermiculita expandida e quitosana beta, no que se refere ao padrão cristalográfico. No entanto, o pseudo-gel de quitosana confere maior grau de hidrofobicidade ao filossilicato, ou seja, o produto CHIVIREX (quitosana beta + vermiculita expandida) é um produto tornado amorfo ou com moléculas do biopolímero dispersas entre lamelas, bordas e espaço basal, indistintamente. A vermiculita que possui dois planos de reflexões principais: d_{110} , referente a parte tetraédrica e d_{200} , que identifica a porção octaédrica do filossilicato, tem padrão de cristalinidade igual a 0,23, calculado pelo método da largura a meia altura (método Scherrer), diferenciando do valor encontrado 1,51 para a quitosana beta, característico do polimorfismo desse tipo de polímero. Da interação entre os dois polímeros é obtido um sistema com padrão de cristalinidade, cujo valor é 0,93, determinado pelo método Scherrer.

Conclusões

O sucesso da síntese quitosana beta-vermiculita expandida somente é possível com a utilização de quantidade inferior de quitosana e no seu estado de pseudo-gel, como também a escolha criteriosa do solvente água a partir dos testes de solubilidade.

Na espectroscopia vibracional na região do infravermelho, as principais absorções dos dois polímeros foram identificadas, sendo que para a quitosana, por apresentar grau de desacetilação 80 % tem as bandas referentes a amida II deslocadas para valores maiores. Sendo que as absorções são as 1584 cm^{-1} e 3370 cm^{-1} estão associadas à carbonila dos grupos N-acetil e hidroxila, respectivamente, para o cálculo do grau de desacetilação. Na vermiculita, são identificados estiramentos em 988 cm^{-1} , 3356 cm^{-1} e 665 cm^{-1} relativos a Si-O-Si ou Si-O-Al, OH e Al-O ou Mg-O, respectivamente, além da banda de deformação OH em 1649 cm^{-1} . No DR-X foi caracterizado na vermiculite os dois planos de reflexões principais: d_{110} , referente a parte tetraédrica e d_{200} , que identifica a porção octaédrica do filossilicato. Enfim, as duas técnicas instrumentais permitem caracterizar o produto final, embora, eles não tenham sido levados a linha de secagem a vácuo, mas a um rotaevaporador com rotação e aquecimentos adequados.

A determinação do valor da largura a meia altura pelo método Scherrer a partir do plano de reflexão d_{200}

forneceu o valor igual a 0,23 para a vermiculite expandida 1,51 para a quitosana beta e 0,93 para o sistema quitosana beta-vermiculita expandida, totalmente condizente com os padrões de cristalinidade esperados.

Referências bibliográficas

- HANKEN, R. B. L., ARIMATEIA, R. R., FARIAS, G. M. G., AGRAWAL, P., SANTANA, L. N. L., FREITAS, D. M. G., MÉLO, T. J. A. **Effect of natural and expanded vermiculite clays on the properties of eco-friendly biopolyethylene-vermiculite clay biocomposites.** *Composites Part B*, 175 (2019) 107184.
- MALEKI, A., MOVAHED, H., RAVAGHI, P. **Magnetic cellulose/Ag as a novel eco-friendly nanobiocomposite to catalyze synthesis of chromene-linked nicotinonitriles.** *Carbohydr. Polym.* 156 (2017) 259.
- AGRAWAL, P., ALVES, A. M., BRITO, G. F. CAVALCANTI, S. N., ARAÚJO, A. P. M., MÉLO, T. J. A. **Effect of ethylene-methyl acrylate compatibilizer on the thermo-mechanical, rheological and morphological, properties of poly(lactic acid) byopolyethylene/clay biocomposites.** *Polym. Compos.* 39 (2018) E164.
- CHUAYJULJIT, S., WONGWAIWATTANAKUL, C., CHAIWULTTHINAN, P., PRASASSARAKICH, P. **Biodegradable poly(lactic acid) / poly(butylene succinate) / wood flour composites: physical and morphological properties.** *Polym. Compos.* 38 (12) (2017) 2841.
- YU, X., WEI, C., KE, L., HU, Y., XIE, X., WU, H. **Development of organovermiculite-based adsorbent for removing anionic dye from aqueous solution.** *J. Hazard. Mater.* 180 (2010) 499.
- DUMAN, O., TUNÇ., S., KANCI., B. **Spectrophotometric studies on the interactions of C.I. Basic Red 9 and C.I. Acid Blue 25 with hexadecyltrimethylammonium bromide in cationic surfactant micelles.** *Fluid Phase Equilib.* 301 (2011) 56.
- ZANG, H., YU, J. KUANG, D. **Effect of expanded vermiculite on aging properties of bitumen.** *Constr. Build. Mater.* 26 (2012) 244.
- HOWE-GRANT, M. **Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology.** 4ª edition. Vol.6. John Wiley & Sons, New York. (1992).
- FONSECA, M. G., OLIVEIRA, M. M. A. F., ARAKAKI, L. N. H.. **Removal of Cadmium, zinc, manganese and chromium cations from aqueous solution by clay mineral.** *J. Hazard. Mater.* 137 (2006) 288.
- DUMAN, O., TUNÇ., S., POLAT, T. G. **Determination of adsorptive properties of expanded vermiculite for the removal of C. I. Basic Red 9 from aqueous solution: kinetic, isotherm and thermodynamic studies.** *Applied Clay Sci.* 109 (2015) 22.
- CUONG, N. D., HUE, Vu Thi, KIM, Y. S. **Thermally expanded vermiculite as a risk-free and general-purpose sorbent for hazardous chemical spillages.** *Clay Minerals.* 54 (2019) 235.
- PHILIPPOVA, E., KORCHAGINA, E. V. **Chitosan and its hydrophobic derivatives: preparation and aggregation dilute in aqueous solution.** *Polymer Science Series A.* 54(7) (2012) 1130.
- ZARGAR, V.; ASGHARI, M.; DASHTI, A. **A Review on Chitin and Chitosan Polymers: Structure, Chemistry, Solubility, Derivatives, and Applications.** *ChemBioEng. Reviews.* 2, (2015) 204.
- WU, Tm, CY, Wu. **Biodegradable poly (lactic acid) chitosan-modified montmorillonite nanocomposites: preparation and characterization.** *Polym. Degrad. Stab.* 91(9) (2006) 2198.
- ZANG, K., XU, J., WANG, K. Y., CHENG, L. WANG, B. Liu. **Preparation and characterization of chitosan nanocomposites with vermiculite of diferente modification.** *Polym. Degrad. Stab.* 94 (2009) 2121.
- MUXIKA, A.; ETXABIDE, A.; URANGA, J.; GUERRERO, P.; CABA, K. DE LA. **Chitosan as a bioactive polymer: Processing, properties and applications.** *Inter.I J. of Biol. Macromol.* 105 (2017) 1358.
- FOCHER, C., BELTRAME, P. L., NAGGI, A., TORRI, G. **Alkaline N-deacetylation of chitin enhanced by flash Trataments. Reaction Kinetics and Structure modifications.** *Carbohydr. Polym.* 12 (1990) 405.
- FONSECA, M. G., WANDERLEY, A. F., ARAKAKI, L. N. H., ESPÍNOLA, J. G. P. **Interaction of aliphatic diamines with vermiculite in aqueous solution.** *Appl. Clay Sci.* 32 (2006) 94.
- TURIANICOVÁ, E., OBUT, A. TUCEK, L., ZORKOVSKA, A., GIRGIN, L., BALAZ, P., NÉMETH, Z., MATIK, M., KUPKA, D. **Interaction of natural and themally processed vermiculites with gaseous carbon dioxide during mechanical activation.** *Appl. Clay Sci.* 88 (2014) 86.