

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE BENTONITAS E QUITOSANA POR FTIR E DR-X

Kátia Maria Arruda Vianna dos Santos^{1*}, Francisco Ferreira Dantas Filho², Ilauro de Souza Lima³

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

Resumo

A partir de menor quantidade de quitosana no estado pseudo gel com relação ao argilominerais foram obtidos os nanocompósitos quitosana-argilominerais, sendo caracterizados por espectroscopia de infravermelho e difratometria de raios-X.

As medidas das larguras à meia altura dos picos de maior intensidade nos difratogramas foram: 1,51; 0,39 e 0,26, respectivamente para quitosana, bentonita sódica e bentonita cálcica e para os compósitos formados: 0,49 e 0,36, respectivamente para (quitosana + bentonita sódica) e (quitosana + bentonita cálcica). Assim, os valores seguem a sequência: bentonita cálcica > bentonita sódica > quitosana beta e para os compósitos: quitosana + bentonita cálcica > quitosana + bentonita sódica.

Provavelmente, a quitosana interagiu, a partir de ligações de hidrogênio, com as bordas e outras regiões do espaçamento basal, que não a galeria. Por outro lado, a presença da quitosana nos argilominerais, promoveu a diminuição da hidrofobicidade, verificado pelo aumento nos valores de largura à meia altura, no entanto, os padrões de cristalinidade ficaram próximos dos valores originais das bentonitas, indicando a formação dos produtos.

Palavras-chave: hidrofobicidade; cristalinidade relativa; Método Scherrer

Introdução

Bentonita é uma rocha formada essencialmente por argilomineral montmorilonítico (esmectito). Sendo a montmorilonita um grupo pertencente aos filosilicatos, constituídos por duas folhas tetraédricas de sílica com uma folha octaédrica de alumínio e unidas por átomos de oxigênio, comuns as ambas estruturas cristalográficas (1). Sem a necessidade de recorrer as técnicas de raios-X (2), como a Fluorescência de raios-X (FRX) nem espectroscopia de raios-X por energia dispersiva (EDX), pode-se utilizar a análise de difratogramas, principalmente para valores de angulação com $2\theta > 10^\circ$, para determinar o padrão de cristalinidade relativa de argilas bentoníticas, que contém muitas fases cristalinas – destacadamente, com a presença de esmectita e quartzo (3-6) – como também de polímeros ou biopolímeros, como a quitosana. E ainda em conjunto, para assim entender o comportamento do sistema quitosana-bentonita. Isoladamente, por outro lado, a quitosana tem várias aplicações (7-11) por ser atóxica, biodegradável, biocompatível e permite ainda ser moldável. 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 (12), 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 (13).

A finalidade deste trabalho é a síntese dos produtos quitosana-bentonita sódica e quitosana-bentonita cálcica e suas caracterizações por espectroscopia de infravermelho e difratometria de raios-X. Tendo como objetivos específicos: a) partir do pseudo gel de quitosana para a formação dos produtos, b) buscar a utilização de uma quantidade adequada de quitosana e bentonita nas sínteses, c) obter a bentonita cálcica a partir da bentonita sódica e d) determinar a capacidade de troca catiônica (CTC).

Metodologia

Inicialmente, testes de solubilidade foram realizados com a quitosana beta e bentonita sódica, e posteriormente, após sua síntese, com a bentonita cálcica, utilizando os seguintes solventes: água, éter etílico, trietilamina, ácido acético, álcool metílico, clorofórmio, ácido nítrico e tetracloreto de carbono. E em seguida procedemos com a síntese dos compósitos propriamente dita. As etapas foram: 1) Preparação do pseudogel de quitosana β : 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 bentonita sódica em pó: num Becker de 250 mL foi adicionado 1,0000g de bentonita sódica ao CHITGEL, ao qual ficou sob agitação de 6 rpm por 2 horas. Transcorrido o tempo necessário, o produto foi seco em rotaevaporador sob temperatura de 343,15K por período de 2 horas. O produto final foi denominado CHIBENA. c) Reação de troca iônica para obter bentonita cálcica: em

concordância com a reação proposta por Laranjeira (14), 10,0000g de bentonita sódica foi introduzida num Becker contendo 200 mL de CaCl_2 2M e em seguida a mistura foi aquecida a 323,15K sob agitação mecânica de 20 rpm por 3 horas. Durante o processo, alíquotas de 5 mL são retiradas a cada 30 minutos, num total de 6 alíquotas para análise no fotômetro de chama. O produto final foi denominado BENCA2 e seco à 343,15K por 2 horas no rotaevaporador. 3) Interação do gel de quitosana β com bentonita cálcica em pó: num Becker de 250 mL foi adicionado 1,0000g de bentonita cálcica em pó ao gel de quitosana (CHITGEL), ao qual ficou sob agitação de 6 rpm por 2 horas. O produto final denominado CHIBENCA foi seco em rotaevaporador à temperatura de 343,15K por 2 horas.

As análises dos conteúdos metálicos do cátion cálcio foram realizadas num fotômetro de chama Analiser, modelo 910 do Departamento de Química da Universidade Estadual da Paraíba.

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 Difrátômetro 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 $0,5^\circ \text{ min}^{-1}$.

As análises de Difractometria de Raios-X e Espectroscopia vibracional das matérias primas e produto formado foram realizadas no Laboratório de Combustíveis e Materiais (LACOM).

Resultados e Discussão

A quitosana foi transformada em pseudo-gel (16) por meio do uso de solução de ácido nítrico 10% e seu uso em menor quantidade foi utilizada no estado de pseudo gel, promovendo uma interação deste substrato com os argilominerais, conforme difratogramas dos produtos formados e espectros vibracionais na região do infravermelho.

Nos espectros de infravermelho das bentonitas sódica e cálcica são observadas as principais bandas correspondentes às vibrações das unidades constituintes esperadas em silicatos aluminosos. No caso da esmectita envolvem os grupos hidroxilas, tetraédricos SiO_4 e octaédricos AlO_6 . As frequências mais prováveis para os grupos hidroxilas e unidades tetraédricas já são bem definidas pela literatura: vibrações de estiramentos de grupamentos OH situados na região 3400-3700 cm^{-1} e outros tipos de vibrações dos grupos OH situadas na região 600-900 cm^{-1} , vibrações Si-O entre 700-1200 cm^{-1} (vibrações de estiramento) e entre 150 a 600 cm^{-1} . As vibrações de estiramento dos grupos OH da bentonita estão na faixa de 3448 a 3621 cm^{-1} e em muitos trabalhos da literatura encontram-se superpostas com as vibrações de estiramento simétricas e assimétricas da molécula da água. A banda em 1632 cm^{-1} na bentonita sódica e em 1620 cm^{-1} na bentonita cálcica são referentes à deformação angular e confirma a presença de água na região interlamelar e adsorvida por ligação de hidrogênio [17], sendo que para a bentonita cálcica, o processo de troca iônica propiciou uma maior intensidade desta absorção, porém, o fato não prejudicou a síntese. A absorção referente ao grupamento C-H da quitosana, que ocorre aproximadamente em 1381 cm^{-1} , teve sua intensidade aumentada nos nanocompósitos formados. E a presença das bandas de deformação do grupo amino NH_2 da quitosana (1584 e 1602 cm^{-1}), que não somente retira o próton do íon hidroxônio do meio reacional, mas devido a presença de grupos hidroxílicos nos argilominerais, há a formação de ligações de hidrogênio, desmostrado pelo aumento da intensidade dos picos e ainda ainda o deslocamento para comprimentos de onda maiores na formação dos nanocompósitos de bentonita sódica e cálcica.

Nos difratogramas das bentonitas sódica e cálcica, os principais picos desses argilominerais estão em 20 (ângulo 2θ) referente a distância interplanar próximo aos 15 Ångstrons da esmectita (18) e em 28 (ângulo 2θ) referente a impureza quartzo. Enquanto que, a interação da quitosana com a bentonita sódica e também com a bentonita cálcica, produz uma similaridade entre os difratogramas que é indicativa de hidrofobicidade promovida pelo substrato pseudo gel de quitosana. As medidas do padrão de cristalinidade relativa para a bentonita sódica e bentonita cálcica, foram 30,27 e 26,15%, respectivamente, demonstrando que a troca iônica aumenta o caráter cristalino da bentonita sódica, considerada mais hidrofílica do que a cálcica. Outro parâmetro importante que foi determinado mediu a cristalinidade relativa dos materiais isoladamente e dos compósitos formados. O método de Scherrer consiste em medir a largura à meia altura do pico de maior intensidade pelo uso do programa gráfico microcal origin 5.0, tendo apresentados os seguintes valores para os materiais isolados: 1,51; 0,39 e 0,26, respectivamente para quitosana beta, bentonita sódica e bentonita cálcica e para os compósitos formados: 0,49 e 0,36, respectivamente para (quitosan beta + bentonita sódica) e (quitosan beta + bentonita cálcica).

Conclusões

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 à 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 (16). A banda em 1632 cm^{-1} na bentonita sódica e em 1622 cm^{-1} na bentonita cálcica são referentes

à deformação angular e confirma a presença de água na região interlamelar e adsorvida por ligação de hidrogênio (17), sendo que para a bentonita cálcica, o processo de troca iônica propiciou uma maior intensidade desta absorção, porém, o fato não prejudicou a síntese.

Os valores das medidas das larguras à meia altura dos picos de maior intensidade nos difratogramas, obtidos a partir programa gráfico microcal origin 5.0 foram: 1,51; 0,39 e 0,26, respectivamente para quitosana beta, bentonita sódica e bentonita cálcica e para os compósitos formados: 0,49 e 0,36, respectivamente para (quitosana beta + bentonita sódica) e (quitosana beta + bentonita cálcica). Assim, há aumento do padrão de cristalinidade relativa pela diminuição dos valores encontrados pela medida da largura a meia altura, tanto na formação do produto final, quanto na comparação das matérias primas, isoladamente, ou seja, o padrão de cristalinidade decresce na sequência: bentonita cálcica > bentonita sódica > quitosana beta e para os sistemas compósitos: quitosana beta + bentonita cálcica > quitosana beta + bentonita sódica.

Provavelmente a quitosana interagiu, a partir de ligações de hidrogênio, com as bordas e outras regiões do espaçamento basal, que não a galeria. Por outro lado, a presença do gel de quitosana nos argilominerais, promoveu certa hidrofobicidade ao elevar os valores de largura à meia altura, no entanto, os padrões de cristalinidade ficaram próximos dos valores originais das bentonitas, indicando a formação dos produtos.

Referências bibliográficas

1. PAIVA, L. B.; MORALES, A. R.; DÍAZ, F. R. V. **An overview on organophilic clays: properties, routes of preparation and applications.** *Applied Clay Sci.*, 2007.
2. FILHO, H. D. F.; LOPES, G. A. C. **Avanços em Caracterização de Amostras Sólidas Cristalinas Através de Difractometria de Raios-X.** Estação Ciência (UNIFAP) – ISSN 2179-1902, Macapá, jan-jun, 3 (2013) 31.
3. SANTOS, P. S. **Tecnologia de Argilas**, 3ª Ed, vol 3, Edgard Blücher, São Paulo, SP (1992).
4. AMORIM, L. V.; GOMES, C. M.; LIRA, H. L.; FRANÇA, K. B.; FERREIRA, H. C. **Estudo do Comportamento Reológico das Argilas Bentoníticas de Cubati, PB, Brasil.** *Mater. Res.* n.47 (2004) 583.
5. MENEZES, R. R.; SOUTO, P. M.; SANTANA, L. N. L.; NEVES, G. A.; KIMINAMI, R. H. G. A.; FERREIRA, H. C. **Estudo de Caracterização de Novos Depósitos de Argilas Esméctitas no Município de Sossego-PB.** *Cerâmica*, n.334, 55 (2009) 163.
6. SILVA, I. A.; COSTA, J. M. R.; FERREIRA, H. S.; MENEZES, R. R.; NEVES, G. A.; FERREIRA, H. C. **Organofilização de Argilas Bentoníticas com Tensoativos Não-iônicos Visando seu Uso em Fluidos de Perfuração a Base de Óleo.** *Cerâmica* 58 (2012) 317.
7. SILVA, H. S. R. C.; SANTOS, K. S. C. R.; FERREIRA, E. I. **Quitosana: derivados hidrossolúveis, aplicações farmacêuticas e avanços.** *Química Nova*, São Paulo, n. 4, 29 (2006) 776.
8. MENDES, A. A.; OLIVEIRA, P. C.; CASTRO, H. F.; GIORDANO, R. L. C. **Aplicação de quitosana como suporte para a imobilização de enzimas de interesse industrial.** *Química Nova*, São Paulo, n.5, 34 (2011) 831.
9. LOREVICE, M. V.; MOURA, M. R.; MATTOSO, L. H. C. **Nanocompósito de polpa de mamão e nanopartículas de quitosana para aplicação em embalagens.** *Química Nova*, São Paulo, n.6, 37 (2014) 931.
10. AZEVEDO, V. V. C.; CHAVES, S. A.; BEZERRA, D. C.; FOOK, M. V. L.; COSTA, A. C. F. M. **Quitina e Quitosana: aplicações como biomateriais.** *Revista Eletrônica de Materiais e Processos*, n.3, 3 (2007) 27.
11. JANEGITZ, B. C.; LOURENÇÃO, B. C.; LUPETTI, K. O.; FATIBELLO-FILHO, O. **Desenvolvimento de um método empregando quitosana para remoção de íons metálicos de águas residuárias.** *Química Nova*, São Paulo, n. 4, 30 (2007) 879.
12. WU, Tm, CY, Wu. **Biodegradable poly (lactic acid) chitosan-modified montmorillonite nanocomposites: preparation and characterization.** *Polym. Degrad. Stab.* 91(9) (2006) 2198.
13. 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.
14. LARANJEIRA, E.; COSTA, B. P.; PINTO, M. R. O.; SOUZA, A. A. P.; OLIVEIRA, D. F.; BRITO, R. L. **Uso de Argilas Organofílicas na Purificação de Efluentes.** Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciências de Materiais – 20º CBECIMAT, Joinville, SC – Brasil, (2012).
15. FOCHER, C., BELTRAME, P. L., NAGGI, A., TORRI, G. **Alkaline N-deacetylation of chitin enhanced by flash Treatments. Reaction Kinetics and Structure modifications.** *Carbohydr. Polym.* 12 (1990) 405.
16. LIMA, I. S. **Quitosanas e Quitosanas Química e Morfologicamente Modificadas com Anidrido Succínico – Propriedades, Adsorção e Termoquímica**, Tese de Doutorado em Química Inorgânica – Instituto de Química (IQ), Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP) - Campinas/SP (2005).

17. SANTOS, C. P. F., MELO, D. M. A., MELO, M. A. F., SOBRINHO, E.V. **Characterization and Uses of Bentonite and Vermiculite Clays form Adsorption of Copper (II) in Solution.** *Cerâmica*, 48 (2002)178.
18. FAVERO, J. S.; SANTOS, V.; WEIS-ANGELIA, V.; GOMES, L. B.; VERAS, D. G.; DANIB, N.; MEXIAS, A. S.; BERGMANN, C. P. **Evaluation and characterization of Melo Bentonite clay for cosmetic applications.** *Applied Clay Sci.* 175 (2019) 40.