

CARACTERIZAÇÃO DE BENTONITAS MODIFICADAS COM SAL QUATERNÁRIO DE QUITOSANA USANDO DOIS DIFERENTES MÉTODOS

M. J. Araújo¹, D.D. Siqueira², E. S. Medeiros³, S.L. Silva⁴, L. H. Carvalho⁵, I. F. Leite⁶
^{1,3,6} Universidade Federal da Paraíba, Cidade Universitária, Castelo Branco, CEP 58051-900, João Pessoa-PB, ^{2,4,5} Universidade Federal de Campina Grande
maria.quimicaindustrial@yahoo.com.br

RESUMO

A bentonita é um silicato composta principalmente pelo argilomineral montmorilonita pertencente à classe das esmectitas dioctaédricas 2:1. Muito utilizada na preparação de argilas organofílicas devido as suas propriedades como elevada capacidade de troca catiônica. Este trabalho tem como objetivo sintetizar e caracterizar a bentonita modificada quimicamente com o sal quaternário de quitosana, usando dois diferentes métodos. Para modificação da bentonita, fez-se primeiramente a síntese do sal quaternário de quitosana, usando o brometo de cetil trimetil amônio, por dois diferentes métodos, evaporação e precipitação. Em seguida, o sal quaternário de quitosana foi empregado para modificação química da bentonita. Por fim, os materiais sob a forma de pós foram caracterizados por espectroscopia no infravermelho (FTIR), difratometria de raios X (DRX) e termogravimetria (TG). Os resultados de FTIR e DRX mostraram que o sal quaternário de quitosana foi intercalado nas galerias da bentonita, confirmando a modificação química da bentonita pelos dois métodos.

PALAVRAS CHAVE: bentonita, quitosana, brometo de cetil trimetil amônio.

INTRODUÇÃO

Bentonita pode ser definida como uma rocha constituída principalmente por um argilomineral montmorilonita pertencente ao grupo das esmectitas dioctaédricas 2:1, constituída por duas folhas tetraédricas de sílica e uma folha central octaédrica de alumina, que são ligadas entre si por átomos de oxigênio comuns a ambas as folhas. Entre essas folhas existem camadas intermediárias chamadas de lamelas ou galerias, nas quais se localizam os cátions trocáveis (Na^+ , Ca^{2+} , Li^+ entre outros) fixos eletrostaticamente, cuja função é de compensar carga, originadas por substituição isomórfica ⁽¹⁾.

Devido à presença desses cátions trocáveis entre as lamelas essas argilas possuem propriedades de troca catiônica, ou seja, os cátions existentes nas lamelas podem ser trocados por outros por compostos orgânicos ou inorgânicos conferindo propriedades diferenciadas para uma gama de aplicações. Outras propriedades interessantes da bentonita como pequenas dimensões dos cristais, capacidade de inchamento em água, fazem com que a bentonita seja muito utilizada na preparação de argilas organofílicas, pois tais propriedades fazem com que a intercalação de compostos orgânicos (sais quaternários de amônio) usados na síntese seja rápida e eficiente ^(2,3).

As argilas organofílicas possuem variadas aplicações, como por exemplo, produtos farmacêuticos, agentes adsorventes, agentes de controle reológico, cosméticos e etc ⁽²⁾.

Este trabalho tem como finalidade preparar e caracterizar bentonitas modificadas quimicamente por sal quaternário de quitosana, usando dois diferentes métodos.

MATERIAIS E MÉTODOS

Materiais

A argila bentonita (AN) com capacidade de troca catiônica de 92 meq/100g de argila, foi fornecida pela Bentonit União Nordeste/Paraíba/Brasil. A quitosana (CS) com 95% grau de desacetilação, foi fornecida pela Polymar/Fortaleza e, o sal orgânico, Brometo de cetil trimetil amônio ($C_{16}H_{33}(CH_3)_3N^+Br^-$), fornecido pela Vetec/São Paulo foi utilizado para modificação química da quitosana.

Preparação das amostras

Quartenização da quitosana

Inicialmente, 3g de quitosana foi dissolvida em 300 mL de solução aquosa de ácido acético a 1% (v/v) usando um aquecimento de 45°C. Foi adicionado um teor de sal orgânico, brometo de cetil trimetil amônio, para reagir com 100% dos grupos amino disponíveis. A mistura permaneceu sob agitação mecânica por 2h, sendo mantida em repouso por 24h a temperatura ambiente. Em seguida, foram adotados dois diferentes métodos para obtenção dos pós: evaporação e precipitação. No

primeiro método, a solução de quitosana/sal orgânico foi seca em estufa a 50°C por 96 horas. Pelo método de precipitação, após 24h de repouso, a quitosana quartenizada, foi precipitada adicionando 130mL de solução NaOH a 1%. Em seguida, esta solução foi centrifugada a 3800 rpm por 5min a temperatura ambiente. Por fim, o material precipitado foi coletado, sendo então, seco em estufa a 50°C por 96 horas.

Organofilização da argila

Uma dispersão aquosa contendo 2g de argila foi preparada em 100 mL de água à 70°C sob agitação mecânica. Em seguida, foi adicionado um teor de sal quaternário de quitosana preparado pelos dois diferentes métodos baseado em 100% de troca catiônica da argila. Esta dispersão foi mantida sob agitação mecânica por 30 min e em seguida mantida em repouso por 24h a temperatura ambiente. Depois foi realizada a filtração e o material coletado foi levado para secar em estufa a temperatura de 60°C por 48h ⁽⁴⁾.

Caracterização das amostras

Difratometria de raio X

As análises de difratometria de raio X foram realizadas num equipamento X-Ray Diffractometer Siemens, modelo D5000, utilizando radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$), tensão de 40 KV, corrente de 30 mA. As amostras foram analisadas sob a forma de pó, em um intervalo de 2θ entre 2 e 30° e velocidade de varredura de 0,02°/s.

Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

Um espectrofotômetro FTIR, foi usado para obtenção dos espectros de infravermelho. Para análise de infravermelho as amostras foram usadas como recebidas, sob a forma de pó.

Termogravimetria TG

As análises termogravimétricas foram realizadas num equipamento DTG - 60H Shimadzu, usando uma taxa de aquecimento de 10°C/min, atmosfera de argônio com um fluxo de gás de 50 mL/min, em um intervalo de temperatura de 22 a 900 °C.

As amostras sob a forma de pó foram analisadas em cadinhos de platina com massa de aproximadamente 10mg.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

A Figura 1 apresenta a análise de espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) da quitosana pura (CS), do sal quaternário de quitosana (CS+MA) pelos dois diferentes métodos. A quitosana pura (CS) (Figura 1) apresenta bandas em torno de 3400 cm^{-1} e 3300 cm^{-1} referente à deformação axial do grupo O-H e alongamento N-H do grupo amino, respectivamente (5,6). A banda em torno de 1640 cm^{-1} é devida a deformação axial do grupamento C=O (amida I) e as bandas em 1150 , 1059 e 1027 cm^{-1} são características da deformação axial da ligação C-O ligação éter (3,6,7).

Comparando com os sais quaternário de quitosana, é possível ver deslocamentos da banda de 1585 cm^{-1} (deformação angular NH_2) para menores comprimentos de onda 1546 cm^{-1} , 1555 cm^{-1} observado para o sal, obtido pelo método de evaporação e precipitação respectivamente, sugere uma interação do sal quaternário de amônio na quitosana⁽⁸⁾. Para o sal obtido pelo método da precipitação observar-se o aparecimento de uma banda em 1460 cm^{-1} , o qual foi atribuído ao C-H dos grupos metil do sal quaternário de amônio^(8, 9, 10). Sugere que a mesma banda exista no sal obtido pelo método de evaporação, mas a visualização é dificultada pela existência de sobreposição de bandas na região, características do sal quaternário de amônio. Isso provavelmente ocorre devido um excesso de sal amônio proveniente do processo de obtenção do sal quaternário de quitosana ser por evaporação.

Na Tabela 1 encontram-se as bandas de absorção característica da quitosana pura (CS) e do sal quaternário de quitosana (CS+MA), preparados pelos dois métodos, evaporação e precipitação.

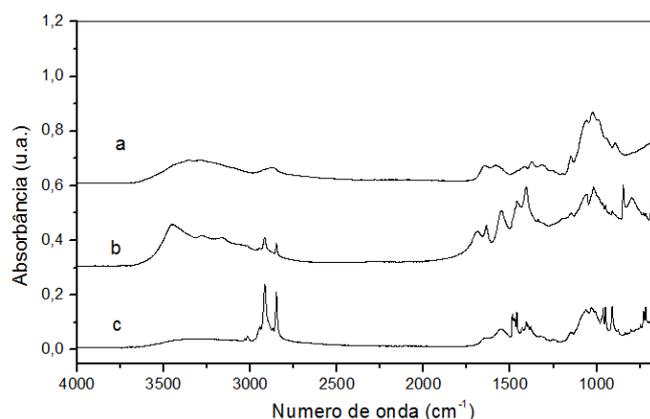
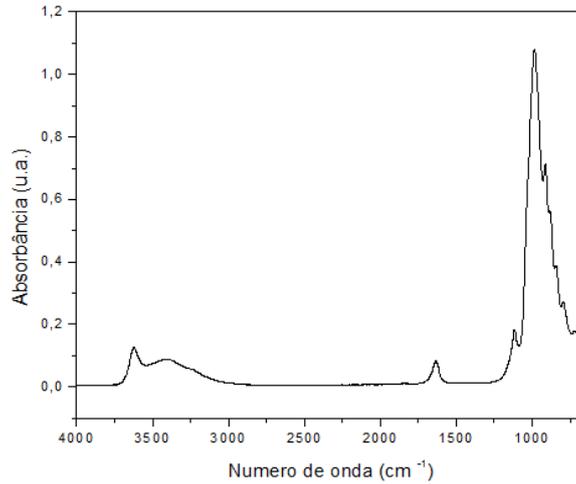


Figura 1: Espectros no infravermelho da quitosana pura (CS) (a), sal quaternário de quitosana evaporado (CS+MA)evap (b) e precipitado (CS+MA)prec (c).

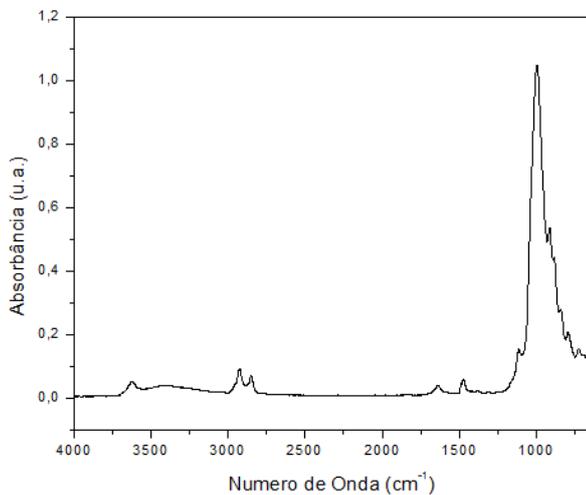
Tabela 1: Bandas de absorção da quitosana pura (CS), do sal quaternário de quitosana (CS+MA), preparados pelos dois métodos e da argila modificada quimicamente pelos sais quaternário de quitosana precipitado e evaporado AN(CS+MA).

Amostra	Número de onda (cm ⁻¹)	Atribuição
CS pura	3400	Deformação axial de O-H
	3300	Alongamento N-H do grupo amino
	2930-2880	Deformação axial de C-H de grupos CH ₂ e CH ₃
	1640	Deformação axial de C=O (amida I)
	1585	Deformação angular N-H do grupo NH ₂
	1420 e 1320	Deformação angular do O-H e deformação angular do C-H do anel glicosídico
	1378	Deformação angular de C-H de CH ₃
	1150, 1059 e 1027	Deformação axial da ligação C-O ligação éter
(CS+MA)evap e prec		Bandas de adsorção característica da quitosana pura
(CS+MA)evap e prec	1460	Flexão de C-H do grupo trimetil amônio

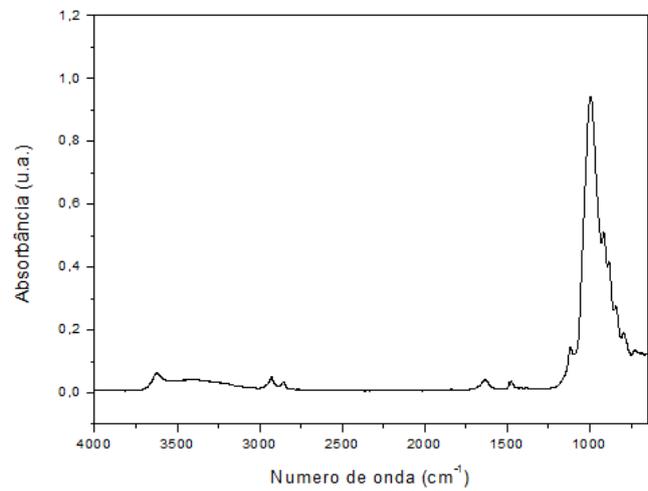
A figura 2 mostra os espectros de FTIR da argila modificada quimicamente com o sal quaternário de quitosana (CS+MA), usando os dois diferentes métodos de precipitação e evaporação. Pode-se identificar a presença de bandas em torno de 2930 e 2850 cm⁻¹ referentes aos estiramentos assimétricos e simétricos do grupo CH₂ do sal orgânico ⁽²⁾. Em 1600 cm⁻¹ observa-se a presença de uma banda associada à presença de água adsorvida na argila e outra na região de 1500 cm⁻¹ característica do grupo CH₃ presente no sal orgânico ⁽³⁾.



A



B



C

Figura 2: Espectros no infravermelho da argila natural (AN) (A) argila modificada quimicamente com o sal quaternário de quitosana evaporado AN(CS+MA)evap (B) e precipitado AN(CS+MA)prec (C).

Difratometria de raio x

Na Figura 1 estão apresentados os difratogramas da quitosana pura (CS), argila natural (AN), quitosana modificada quimicamente com o sal quaternário de amônio, Cetremide amônio (CS+MA) e da argila AN modificada com o respectivo sal quaternário de quitosana (CS+MA), preparada por dois diferentes métodos, evaporação e pelo o método de precipitação através do processo de troca iônica. No difratograma da quitosana pura (CS) observa-se um ombro na faixa de 9 a 13° que corresponde à fase amorfa da quitosana (ocasionada pela presença aleatória dos

grupos amino – NH₂)⁽¹¹⁾. Verifica-se ainda a presença de dois picos em torno de 19, 26, referentes aos planos (110), (130), que caracteriza a fase cristalina da quitosana (devido às interações intra e intermoleculares, caracterizado pelas pontes de hidrogênio formadas entre os grupos amina, outros grupos funcionais presentes na molécula de quitosana), respectivamente^(12,13,14).

Na argila natural (AN) (Figura 1) observam-se várias reflexões basais nos ângulos em torno de 7, 20, 26 e 28° pertencente ao argilomineral montmorilonita, presente em maior quantidade nesta argila. Além dessas reflexões, observam-se ainda outros picos nos ângulos 12, 21, 27 e 29° característicos de impurezas como caulinita e quartzo^(2,15,16).

Os sais quaternários de quitosana obtidos pelos dois métodos foram usados na modificação orgânica da argila AN conforme mostrados na Figura 1. Através desses difratogramas pode-se verificar que os espaçamentos basais (001) da argila modificada organicamente com os dois sais quaternário de quitosana AN(CS+MA) evaporado e precipitado foram deslocados para ângulos menores de 7° para 4,89 e 6,22°, respectivamente. Isto sugere que os sais quaternários de quitosana independente dos métodos foram incorporados nas lamelas da argila AN, especialmente o sal quaternário de quitosana obtido por evaporação que provavelmente deve ser pelo excesso de sal quaternário de amônio favoreceu uma maior abertura nas camadas da argila AN^(3,16,17).

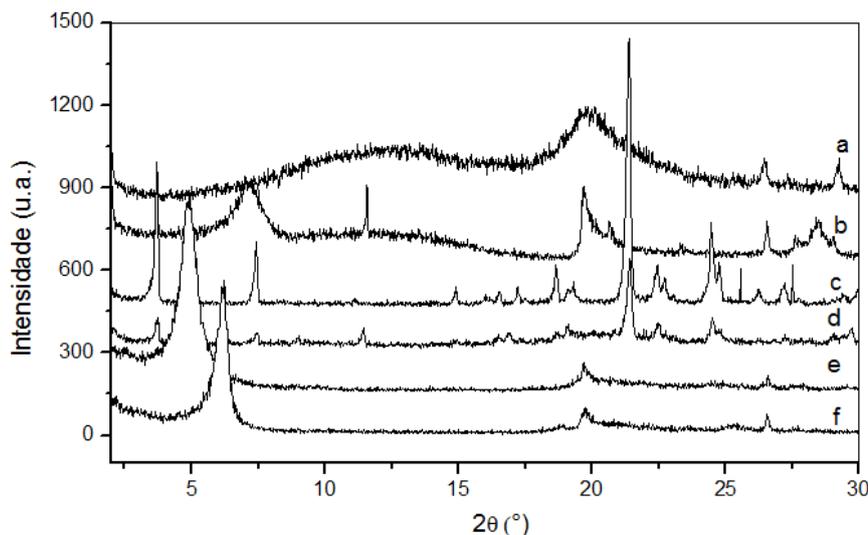


Figura 3: Difratogramas de raios X da quitosana pura (CS) (a), da argila natural (AN) (b), sal quaternário de quitosana evaporado (CS+MA)evap (c) e precipitado

(CS+MA)prec (d), argila modificada quimicamente com o sal quaternário de quitosana evaporado AN(CS+MA)evap (e) e precipitado AN(CS+MA)prec (f).

Análise Termogravimétrica TG

A quitosana pura (Figura 4- A)) apresenta três eventos de perda de massa. O primeiro evento ocorre em aproximadamente 100°C, referente à água associada aos grupos aminos na estrutura do polissacarídeo. O segundo evento acontece em 300°C, caracterizado pela degradação da matéria orgânica, associada à desacetilação e descopolimerização do polímero, e o terceiro evento ocorre em temperaturas acima de 400° C, decorrente da decomposição dos resíduos do polímero ^(6,12).

Na argila pura (Figura 4- A)) é observado um evento de perda de massa na faixa de 100°C, devido à água presente na superfície da argila ⁽⁴⁾.

Os sais quaternário de quitosana obtidos pelos métodos de evaporação e precipitação (Figura 4- A) e C)) pode-se observar três eventos de perda de massa; na faixa de 60° C, referente ao ácido acético presente em ambas as amostras, o segundo evento acontece em torno de 200°C e estar associado ao sal orgânico (Brometo de cetil trimetil amônio). No sal quaternário de quitosana preparado pelo método de evaporação nota-se uma perda de massa referente ao segundo evento em torno de 60%. Tal perda pode estar associada ao excesso de sal orgânico (Brometo de cetil trimetil amônio) presente na amostra, proveniente do próprio método de evaporação. Por outro lado, no sal quaternário de quitosana obtido por precipitação observa-se uma perda de massa referente ao segundo evento de apenas 29%, muito inferior ao apresentado pelo método de evaporação. O terceiro evento ocorre acima de 400° C, decorrente da decomposição do sal orgânico e resíduos do polímero ^(4, 18).

Na Figura 4 podemos observar as curvas de TG/DTG das argilas organofilizadas com os sais quaternários de quitosana pelos dois diferentes métodos, observar-se em 10% de perda de massa, que a argila organofilizada com sal quaternário de quitosana pelo método de evaporação apresenta uma maior estabilidade térmica do que o método de precipitação, sugere que tenha ocorrido interações mais fortes entre o sal e a quitosana, proporcionando dessa forma uma

decomposição da argila organofilizada com o sal quaternário de quitosana por evaporação a temperatura mais elevadas, o que é confirmado pela FTIR.

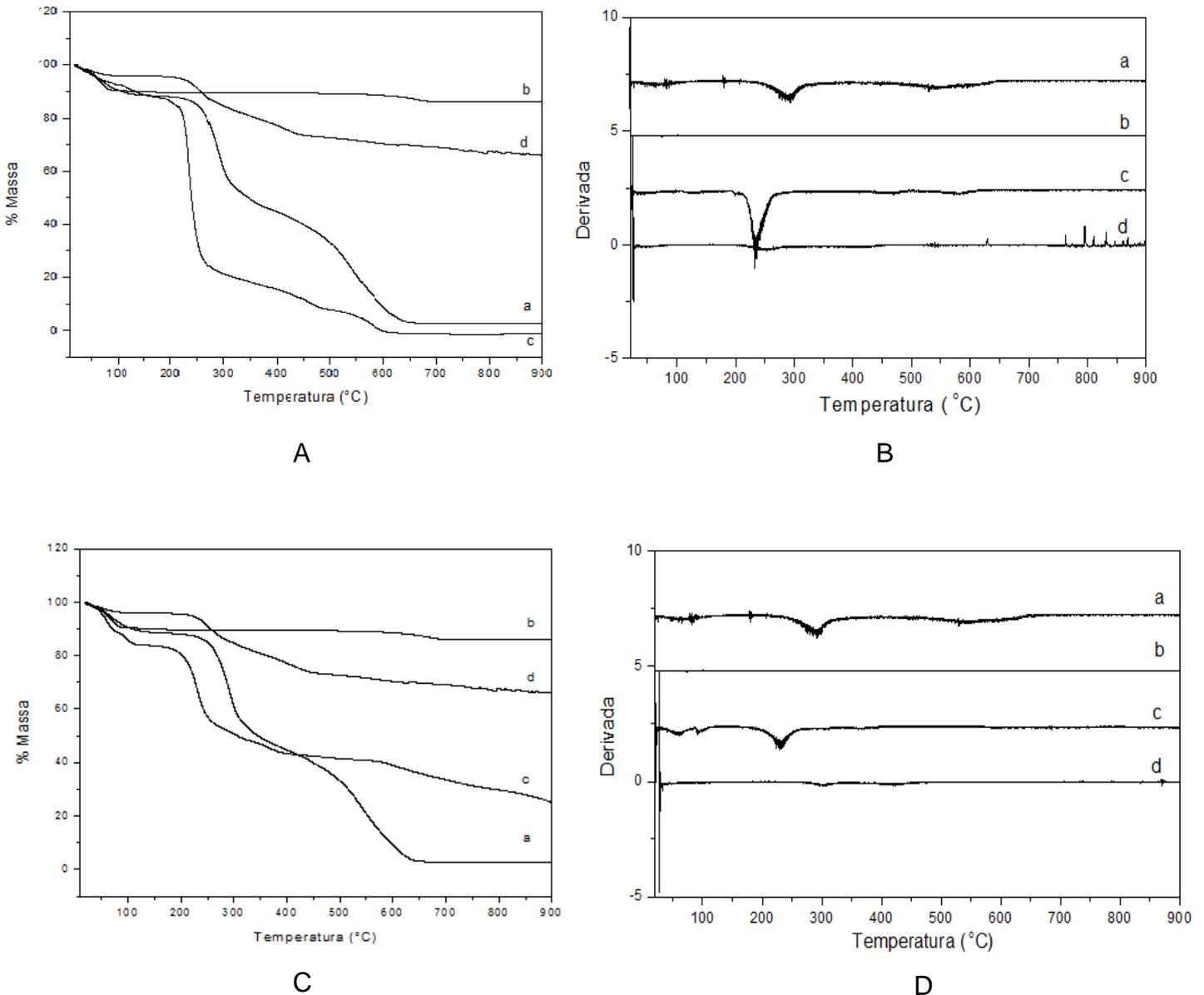


Figura 4: Curvas de TG (A) DTG (B), da quitosana pura (CS) (a), da argila natural (AN) (b), sal quaternário de quitosana evaporado (CS+MA)evap (c), argila modificada quimicamente com o sal quaternário de quitosana evaporado AN(CS+MA)evap (d), nas curvas (C) e (D), da quitosana pura (CS) (a), da argila natural (AN) (b), sal quaternário de quitosana precipitado (CS+MA)prec (c), argila modificada quimicamente com o sal quaternário de quitosana precipitado AN(CS+MA)prec (d).

CONCLUSÃO

A modificação química da bentonita com o sal quartenário de quitosana utilizando dois métodos distintos foi eficiente, os resultados de FTIR para as argilas organofílicas mostram absorção em frequências características do sal quartenário de quitosana, confirmando assim a organofilização da argila. As análises de DRX confirmam que o sal quartenário de quitosana foi intercalado nas lamelas da argila essa confirmação é evidenciada pela variação do espaçamento basal d_{001} .

As curvas termogravimétricas mostram que a argila modificada com o sal quartenário de quitosana usando o método de evaporação apresenta uma maior estabilidade térmica quando comparada com a argila modificada com o sal quartenário de quitosana preparada pelo método de precipitação.

REFERENCIAS

1. A. R. V. Silva¹; H. C. Ferreira - *Argilas bentoníticas: conceitos, estruturas, propriedades, usos industriais, reservas, produção e produtores/fornecedores nacionais e internacionais*, Revista Eletrônica de Materiais e Processos, v.3.2 (2008) 26-35;
2. L. B. de Paiva et al. - *Argilas organofílicas: características, metodologias de preparação, compostos de intercalação e técnicas de caracterização*, cerâmica 54 (2008) 213-226;
3. Christian Wittee Lopes, Fábio G. Penha - *síntese e caracterização de argilas organofílicas contendo diferentes teores do surfactante catiônico brometo de hexadeciltrimetilamônio*, química nova, vol.34, nº 7, 1152-1156, 2011;
4. Leite, Itamara Farias - *Estudo experimental e teórico sobre o comportamento de intercalação de sais orgânicos em argilas e seu efeito nas propriedades de nanocompósitos à base de pet*, 2010, Tese (Doutorado em Ciências dos Materiais) – Universidade Federal de Pernambuco.
5. Antônio Jedson Caldeira Brant – *Preparação e Caracterização de hidrogéis a partir de misturas de soluções de quitosana e poli(N-vinil-pirrolidona)* 2008, Tese (Doutorado em Química orgânica) - Universidade de São Paulo, Instituto de Química;

6. Lima, Maria do Socorro Pereira de – *Preparo e Caracterização de membranas de quitosana modificadas com poli (ácido acrílico)* 2006, Dissertações (Mestre em Química) – UFRN, Natal;
7. Antonio, Nilton de Andrade – *Otimização do processo de obtenção de quitina e quitosana de exoesqueletos de camarões oriundos da indústria pesqueira paraibana* 2007, Dissertação (Mestre em Química Inorgânica) - UFPB, João Pessoa;
8. L. Fan et al. - *Synthesis and anticoagulant activity of the quaternary ammonium chitosan sulfates*, International Journal of Biological Macromolecules 50 (2012) 31– 37;
9. H. Deng et al. - *Quaternized chitosan-layered silicate intercalated composites based nanofibrous mats and their antibacterial activity*, Carbohydrate Polymer 89 (2012) 307-313.
10. W. Sajomsang et al. - *Antibacterial activity of quaternary ammonium chitosan containing mono or disaccharide moieties: Preparation and characterization*, International Journal of Biological Macromolecules 44 (2009) 419–427;
11. Franco, A.N. - *Caracterização estrutural e adsorção de íons metálicos por carboximetilcelulose e quitosana in natura e impregnada com zeólita* 2009, Tese (Doutorado em Química) – Universidade Federal do Paraná.
12. G. L. Lucena, A. S. Maia, I. M. G Santos, A. G. Souza, A. L. Souza, V. D. Santos, A. G. Silva - *caracterização térmica da quitosana quaternizada para aplicação na adsorção de metais pesados*, VIII Congresso Brasileiro e III Congresso Pan-Americano de Análise Térmica e Calorimetria, Campos do Jordão – SP - 2012;
13. José Alberto Pestana Chaves et al. – *Caracterização e aplicação do biopolímero quitosana como removedor de corante têxtil presente em meio aquoso*, cad. Pesq., são luís, v. 16, n. 2, abr./jul, 2009;
14. Imarally V.S.R. Nascimento; Rita de Cássia A. Leal; Marcus Vinicius L. Fook; Roberta C.Meira - *Esterilização de membranas de quitosana para utilização como biomaterial*, Congresso Latino Americano de órgãos Artificiais e Biomateriais, Natal 2012;
15. International Center for Diffraction Data (ICDD) Powder Diffraction File (PDF - 02), release 2000;

16. Ray, S. S. & Okamoto, M. – *Biopolymer chitosan/montmorillonite nanocompositers: Preparation and characterization*, Prog. Polym. Sci., 28, p.1539, 2003;
17. Ferreira, K. R. M. et al. - *Uso de argila organofílica na compatibilização de misturas PP/EPDM*, polímeros, vol.21, nº 5, p. 421-428, 2011;
18. MRRAS, S. I.; TSIMPLIARAKI, A.; ZUBURTIKUDIS, I.; PANAYIOTOU, C. Thermal and colloidal behavior of amine-treated clays: the role of amphiphilic organic cation concentration, Journal of Colloid Interface Science , v. 315, p. 520-527, 2007.

CHARACTERIZATION OF MODIFIED WITH BENTONITE QUATERNARY CHITOSAN SALT USING TWO DIFFERENT METHODS

Abstract

Bentonite is a silicate composed mainly of montmorillonite clay mineral belonging to the class of smectite 2:1 dioctaédricas. Widely used in the preparation of organophilic clays due to its properties as high cation exchange capacity. This work has as objective synthesize and characterize the bentonite chemically modified with the quaternary chitosan salt, using two different methods. For modification of bentonite, it was primarily the synthesis of quaternary chitosan salt, using cetyl trimethyl ammonium bromide, by two different methods, evaporation and precipitation. Then, the quaternary salt of chitosan was used for chemical modification of the bentonite. Finally, the materials in the form of powders were characterized by infrared spectroscopy (FTIR), X-ray diffraction (XRD) and thermogravimetric analysis (TG). The FTIR and XRD results showed that the quaternary chitosan salt is interspersed in the galleries of the bentonite, confirming the chemical modification of bentonite by two methods.

KEY- WORDS: bentonite, chitosan, cetyl trimethyl ammonium bromide.