

# PREPARAÇÃO DE ARGILOMINERAIS ORGANOFILIZADOS COM QUITOSANA

Preparation of clay minerals organophilized with chitosan

SILVA, A. P. O.  
PERGHER, S. B. C.  
PENHA, F. G.  
MELO, J. V.

Recebimento: 12/07/2013 - Aceite: 02/09/2013

**RESUMO:** Os argilominerais vermiculita e a bentonita como também o biopolímero quitosana vêm sendo utilizados como materiais adsorventes de baixo custo, por apresentarem boas características para remoção de metais pesados. Este trabalho trata do estudo de caracterização em argilominerais recobertos com quitosana. Para caracterização do material obtido foram usadas as técnicas, difração de raios-X (DRX), espectroscopia na região do infravermelho (IV) e microscopia eletrônica de varredura (MEV). A análise de DRX revelou uma diminuição na intensidade da reflexão da bentonita após recobrimento com o polímero. O MEV mostrou que a incorporação do polímero na bentonita ocorreu na superfície da argila. No IV observou-se a incorporação do polímero na vermiculita e bentonita através de estiramentos característicos da quitosana. Pode-se concluir através dos resultados obtidos que ocorreu a inserção do polímero nos argilominerais estudados.

**Palavras-chave:** Bentonita. Vermiculita. Quitosana. Caracterização.

**ABSTRACT:** The bentonite clays and vermiculite as well as the chitosan biopolymer have been used as low cost adsorbent materials because they have good characteristics for the removal of heavy metals. This work deals with the characterization study on clay coated with chitosan. For the characterization of the material obtained techniques, X-ray diffraction (XRD), infrared spectroscopy (IR) and scanning electron microscopy (SEM) were used. The XRD analysis showed a decrease in the intensity of reflection after coating the bentonite with the polymer. The SEM showed that the incorporation of the polymer on bentonite occurred on the surface of clay. In the IR the incorporation of polymer and bentonite vermicu-

litethroughstretchescharacteristicof chitosanwas observed. It can be conclude-dfrom the resultsobtainedthatthe insertionoccurredinthe polymerclaystudied.  
**Keywords:** Bentonite. Vermiculite. Chitosan. Characterization.

## 1 Introdução

Nos últimos anos, o aumento das atividades industriais tem se tornado um sério problema ambiental devido à descarga indiscriminada de poluentes oriundos de subprodutos industriais, diretamente em corpos hídricos e no solo. Dentre as indústrias, as de galvanoplastia, pilhas, baterias e tintas estão entre as que mais contribuem para o agravamento desse problema. Os principais poluentes emitidos por estas indústrias são os íons metálicos, que podem estar presentes, em elevado grau de toxicidade, para os animais e seres humanos, podendo ser disseminados via cadeia alimentar (JANEGITZ et al., 2007; AGUIAR e NOVAES, 2002). Dentro deste contexto, imobilizar/inertizar elementos e compostos químicos nocivos à saúde humana e ao meio ambiente é uma importante atividade a ser desenvolvida, a fim de preservar os ecossistemas e reduzir a poluição das grandes fontes emissoras de poluentes tóxicos, como por exemplo, os metais pesados.

Diversos métodos de tratamento de efluentes industriais têm sido estudados visando atender às exigências ambientais já existentes, no que se refere a essas substâncias. Dentre os métodos, o processo de adsorção com carvão ativado, demonstra-se uma alternativa eficaz para a redução da disponibilidade dos metais nesses efluentes. No entanto, a sua utilização acarreta um alto custo que inviabiliza o tratamento de efluentes gerados pelas indústrias (ABDEL-HALIM, S. H. et al., 2003).

Em razão disto, atualmente, vêm sendo desenvolvidos estudos envolvendo a busca de novos adsorventes que combinem baixo custo de produção, fácil regeneração e maior seletividade com íons de metais pesados, para gerar alternativas racionais para minimizar os problemas ambientais, causados pelo descarte desses efluentes no meio ambiente (FONSECA et al., 2005). A vermiculita, a bentonita e a quitosana vem sendo investigados como adsorventes naturais de metais por apresentarem alta capacidade adsortiva e custo baixo.

A vermiculita e a bentonita pertencem ao grupo de argilominerais, possuem estrutura lamelar, tendo estrutura em camadas 2:1. A vermiculita possui um espaçamento entre as camadas estruturais sucessivas que pode variar entre 10 e 15 Å. Quando em sua forma expandida, apresenta alta porosidade e baixa densidade, potencializando certas propriedades características das argilas, dentre as quais a alta capacidade de troca iônica e a facilidade de formar complexos com substâncias orgânicas. A bentonita consiste principalmente de montmorilonita (cerca de 60 %) e traços de outros minerais, tais como quartzo e feldspato. Possui um espaçamento entre as camadas estruturais que pode variar de 10 a 17,5 Å. Uma característica importante de bentonita é sua grande capacidade de adsorção catiônica que pode chegar a 200 meq/100g de argila (SANTOS, 1989; DING et al., 2006).

A quitosana é um poliaminossacarídeo, obtido pelo processo de desacetilação da quitina, polímero natural presente na carapaça de crustáceos e insetos e na parede celular de algas verdes, alguns fungos e leveduras (JANEGITZ et al., 2007; DING et al., 2006).

A quitosana possui uma estrutura molecular quimicamente similar à fibra vegetal chamada celulose, diferenciando-se somente nos grupos funcionais. É um excelente adsorvente de metais pesados, já que possui a capacidade de formar complexos com íons de metais de transição. Sua capacidade adsorviva advém da grande quantidade de grupamentos funcionais amino e hidroxila presente em sua estrutura, uma vez que os grupos amino servem como sítios de coordenação, no caso dos íons metálicos, o nitrogênio do grupo amino age como doador de elétrons, geralmente em pH elevado formando um complexo com íon metálico (BARROS, 2005).

O objetivo deste trabalho foi um estudo comparativo da funcionalidade dos materiais organofilizados obtidos a partir da interação dos argilominerais, vermiculita e bentonita, com a quitosana para utilização em ensaios de adsorção.

## 2 Metodologia

### 2.1 Processo de organofilização dos argilominerais

Os materiais adsorventes utilizados neste trabalho foram a vermiculita expandida Eucatex Agro, Bentonita sódica natural Vulgel e a quitosana com grau de desacetilação igual a 86,5% obtido da indústria Polymar Ltda (Brasil). Soluções de quitosana em diferentes concentrações na faixa de 1,5 a 3% (m/v) foram obtidas através da dissolução do polímero em 500 mL de ácido acético 0,1 mol.L<sup>-1</sup>. A dissolução da quitosana na solução ácida foi realizada num intervalo de 24 horas sob agitação a temperatura ambiente. Em seguida, adicionou-se 10 g de argilomineral (bentonita ou vermiculita) em 50 mL de solução de quitosana com diferentes concentrações, sendo mantidos sob agitação e aquecimento para secagem do material. Em seguida, o

material foi mantido em uma temperatura de 100 °C para retirada da umidade por 24 horas.

### 2.2 Caracterização dos materiais

#### 2.2.1 Difração de Raios - X (DRX)

A identificação da estrutura cristalina dos materiais foi realizada por difração de raios-X (DRX) em aparelho DRX, modelo Mini Flex 2, marca Rigaku, utilizando filtro de cobre, operando com a voltagem de 40 kVe uma corrente de 20 mA, em uma faixa de 1,5° até 70° a temperatura ambiente. Este método foi utilizado para a identificação da estrutura cristalina dos materiais.

#### 2.2.2 Análise de espectroscopia na região do infravermelho (IV)

As amostras foram caracterizadas por IV no Laboratório de Coloídes no Instituto de Química da UFRN. As análises foram efetuadas através de pastilhas autosuportadas diluídas em KBr, no espectrofotômetro FTIR Thermo Nicolet Neku 470, na região de 4000-400 cm<sup>-1</sup> com resolução de 4 cm<sup>-1</sup>. Os espectros foram obtidos em 30 repetições. Esta técnica foi usada para observar mudanças espectroscópicas no sólido antes e após a modificação.

#### 2.2.3 Análise de microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A caracterização da superfície do material foi realizada através de microscopia eletrônica de varredura (MEV) no Laboratório do NEPGN em um microscópio da Philips modelo XL 30-SEM, utilizando elétrons secundários com velocidade de aceleração de 20 kV e cobertura de Au.

### 2.3 Ensaios de adsorção

Para estudo comparativo com os argilominerais revestidos com quitosana, foram

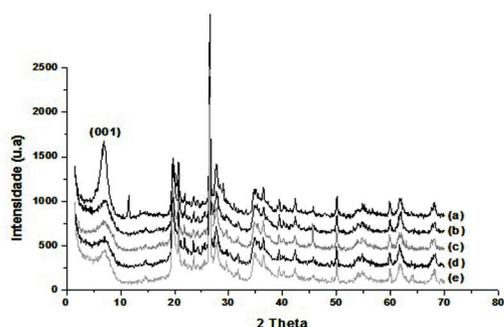
realizados ensaios com os argilominerais vermiculita e bentonita na sua forma natural e com a quitosana, para observar a influência da modificação para o estudo da remoção de íons metálicos de cobre. Os ensaios foram conduzidos através da adição de 0,5 g do material, sob agitação, durante uma hora em 50 mL da solução do metal em estudo. Em seguida, passado o tempo de agitação, foram retiradas alíquotas do sobrenadante para análise de espectrofotometria absorção atômica.

### 3 Resultados e Discussão

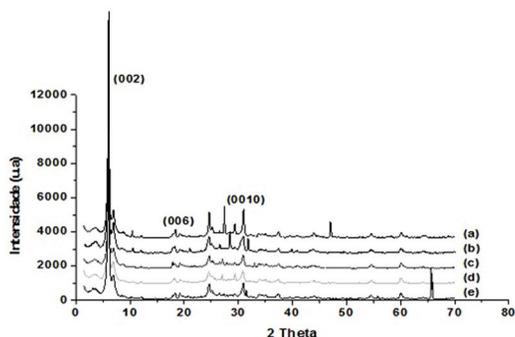
#### 3.1 Difração de raios-X

A análise de difração de raios-X demonstra que os materiais estudados possuem uma alta pureza e cristalinidade. Os resultados mostraram que ocorreu uma diminuição da intensidade da reflexão 001 ao incorporar a quitosana na bentonita, isto pode estar relacionado com uma certa desordem no empilhamento das lamelas, conforme mostrado na Figura 1. Na análise da vermiculita não ocorreu mudança significativa após incorporação do polímero (Figura 2). Observa-se também que não houve uma mudança significativa da estrutura em relação aos materiais estudados, vermiculita e bentonita, antes do recobrimento com a quitosana (Figuras 1-2).

**Figura 1** - Análise de DRX das amostras de bentonita. (a) natural, (b) com solução de quitosana 1,5 %, (c) com solução de quitosana 2%, (d) com solução de quitosana 2,5 % e (e) com solução de quitosana 3%.



**Figura 2** - Análise de DRX das amostras de vermiculita. (a) natural, (b) com solução de quitosana 1,5 %, (c) com solução de quitosana 2%, (d) com solução de quitosana 2,5 % e (e) com solução de quitosana 3%.



#### 3.2 Análise de infravermelho

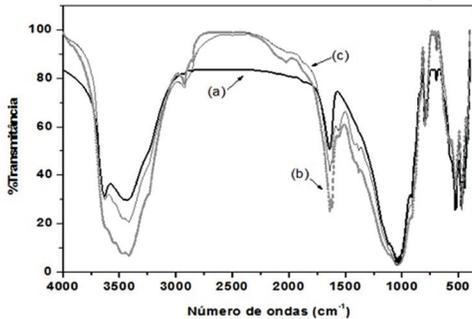
Foram realizadas as análises das amostras dos argilominerais (bentonita e vermiculita) na sua forma natural e modificadas com quitosana. As amostras modificadas com solução com quitosana 1,5% e 3% foram escolhidas para análise com propósito de observar a influência da quantidade do polímero em relação à incorporação na argila, o qual avaliou-se os limites inferior e superior não sendo necessário efetuar a análise das proporções intermediárias.

##### 3.2.1 Bentonita natural e revestida com quitosana 1,5% e 3%.

A análise de infravermelho da bentonita está apresentada na Figura 3. Na amostra da bentonita natural observa-se bandas em 3624 e 3421  $\text{cm}^{-1}$  resultante do estiramento H-O-H da água e em 1635  $\text{cm}^{-1}$  sugere a possibilidade de água de hidratação. Em 1640, deformação angular simétrica da água. A banda forte em 1040 é devido à ligação Si-O-Si característico da montmorilonita. Em 780  $\text{cm}^{-1}$  frequência vibracional Mg-Al-OH. Em 524 e 470,27  $\text{cm}^{-1}$  mostram a presença de quartzo. Na bentonita com quitosana 1,5 %, apresenta-se um aumento da intensidade das bandas que está associado à deformação

axial O-H e N-H. Na bentonita com quitosana 3%, observa-se uma diminuição da intensidade da banda em relação às demais amostras que pode estar relacionado com o excesso de quitosana na argila.

**Figura 3** - Infravermelho das amostras de bentonita. (a) natural, (b) com solução de quitosana 1,5 % e (c) com solução de quitosana 3%.



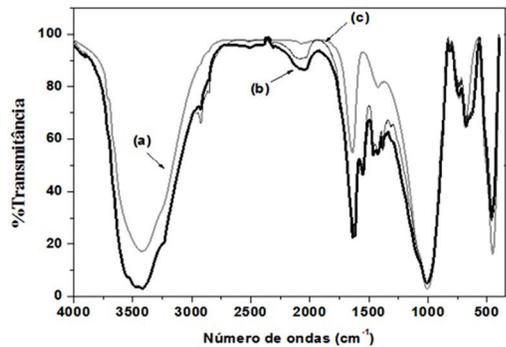
### 3.2.2 Vermiculita natural e revestida com quitosana 1,5 % e 3%.

A análise de infravermelho da vermiculita está demonstrada na Figura 4. A amostra de vermiculita natural exibe bandas na região de  $3422,19\text{cm}^{-1}$  característico dos estiramentos O-H. Apresenta vibrações na região de  $1642,54\text{cm}^{-1}$  atribuído a presença de água de hidratação. Foi observado vibrações moleculares simétricas em  $1008\text{cm}^{-1}$  devido aos estiramentos das ligações Si-O, vibrações Al-O em  $684\text{cm}^{-1}$  e na região de  $465\text{cm}^{-1}$  observa-se uma banda característica da impressão digital da amostra analisada, ou seja, referente a deformação do grupo Si-O.

Nas amostras de vermiculita com quitosana nas concentrações de 1,5% e 3%, observa-se bandas de maior intensidade em  $3423\text{cm}^{-1}$  atribuída à deformação axial de O-H de associação polimérica e a presença do grupamento N-H. Também exibem transições relativas da deformação angular da água na região em  $1648,69\text{cm}^{-1}$ , ressaltando a presença de moléculas de água na região interlamelar e águas adsorvidas por ligações de hidrogênio. Neste espectro podem ser ob-

servadas bandas de absorção características do material orgânico na região de  $1544,12\text{cm}^{-1}$  decorrente da deformação angular simétrica ao plano de N-H ( $\text{NH}_2$ ), na região de  $1473\text{cm}^{-1}$  devido à deformação angular de  $\text{CH}_3$ , ( $\text{CH}_2$ ), em  $1006\text{cm}^{-1}$  das vibrações moleculares simétricas devido às ligações Si-O, em  $684\text{cm}^{-1}$  em função das vibrações Al-O, demonstrando a obtenção do material organofilizado.

**Figura 4** - Infravermelho das amostras de vermiculita. (a) natural, (b) com solução de quitosana 1,5 % e (c) com solução de quitosana 3%.



### 3.3 Análise do MEV

Foram realizadas as análises dos argilominerais bentonita, vermiculita e quitosana. Na Figura 5, pode-se observar a estrutura fibrosa do polímero. As micrografias após a modificação com a quitosana, não apresentaram mudanças significativas na estrutura dos argilominerais conforme mostrado nas Figuras 6 e 7. Nas amostras de vermiculita, foi observado que mesmo após da incorporação do polímero, a morfologia do material permaneceu inalterada em relação ao material em sua forma natural (Figura 6 b- e). Em relação às amostras de bentonita, foi observado que a incorporação do polímero ocorreu na superfície da argila, que à medida que aumenta a concentração do polímero aumenta-se o aglomeramento do material conforme mostrado na Figura 7 (a-e).

Figura 5 - Micrografia da amostra de quitosana. (a) 50  $\mu\text{m}$ , (b) 20  $\mu\text{m}$ , (c) 10  $\mu\text{m}$  e (d) 5  $\mu\text{m}$ .

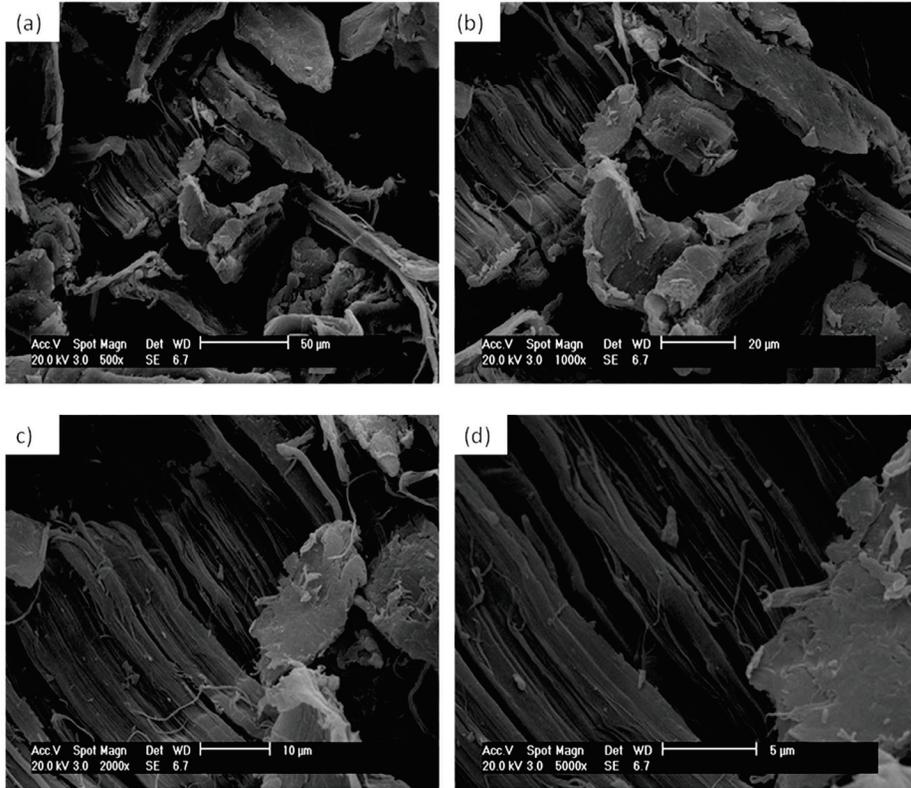
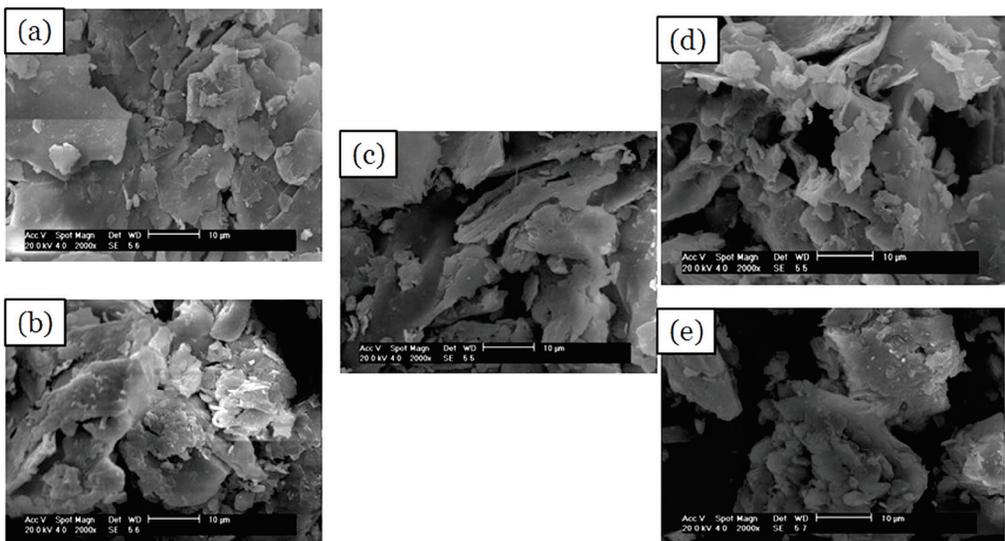
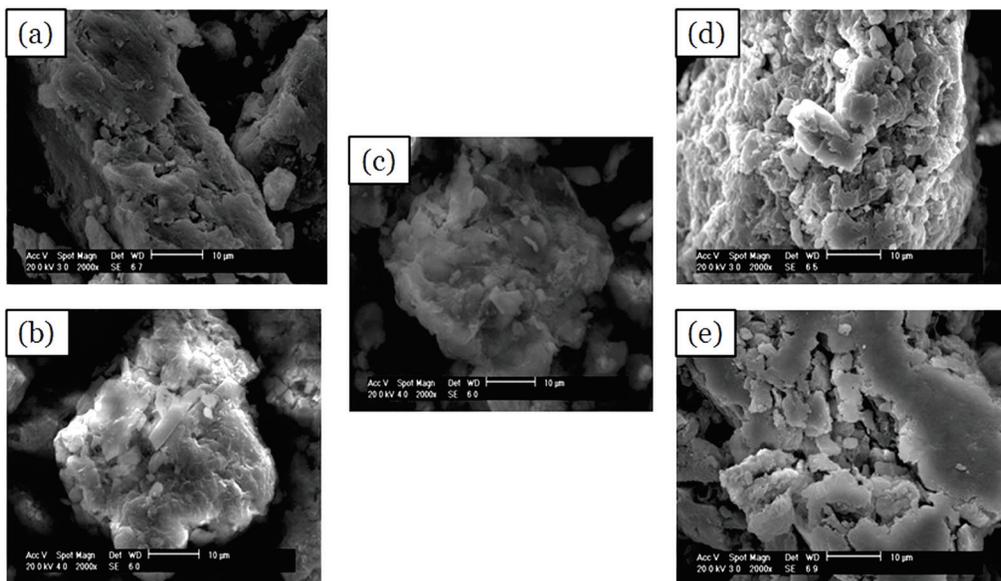


Figura 6 - Micrografia das amostras de vermiculita. (a) natural, (b) com solução de quitosana 1,5 %, (c) com solução de quitosana 2%, (d) com solução de quitosana 2,5 % e (e) com solução de quitosana 3%.



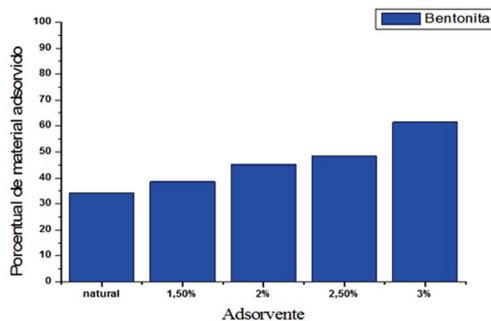
**Figura 7** - Micrografia das amostras de bentonita. (a) natural, (b) com solução de quitosana 1,5 %, (c) com solução de quitosana 2%, (d) com solução de quitosana 2,5 % e (e) com solução de quitosana 3%.



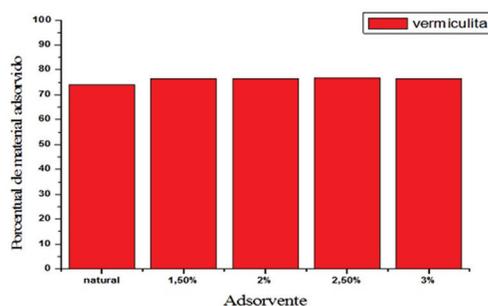
### 3.4 Ensaios de adsorção

Na análise de absorção atômica, foi observado uma redução do metal estudado, conforme mostra as Figuras 8 e 9. Os resultados demonstram uma maior remoção de íons de cobre em relação aos ensaios realizados com a vermiculita e também indicam que os sítios ativos do material não estão completamente saturados e que representam cerca de 76,6 % de adsorção do referido metal. Em relação aos resultados dos ensaios da bentonita foi observado que o aumento da quantidade de quitosana propicia uma melhor remoção do metal em estudo, isto pode estar relacionado a interação quitosana/argila em função da superfície de contato. A capacidade máxima de adsorção obtida foi 61,5 %. Em relação a vermiculita pode se observar que o aumento da incorporação de quitosana não influenciou na capacidade adsorviva da argila.

**Figura 8** - Quantidade de material adsorvido na bentonita para Cu<sup>++</sup>.



**Figura 9** - Quantidade de material adsorvido na vermiculita para Cu<sup>++</sup>.



## Conclusão

Nesse trabalho de recobrimento dos argilominerais com quitosana pode-se concluir através das caracterizações analíticas realizadas que:

Os resultados do MEV e do DRX não demonstraram uma mudança significativa na estrutura dos argilominerais revestidos com quitosana em comparação aos materiais na sua forma natural, porém no caso da bentonita observa-se, através das micrografias, o surgimento do agregamento das lamelas após a incorporação do polímero.

Na análise de infravermelho, observa-se a presença da quitosana na superfície dos argilominerais, devido o aumento da intensidade das bandas de absorção características do material orgânico, tal como, na região de  $3423\text{ cm}^{-1}$  atribuída à deformação axial de O-H de associação polimérica e a presença

do grupamento N-H. Na amostra de bentonita com solução de quitosana 3%, foi observado uma diminuição da intensidade da banda de absorção em relação às demais amostras que pode está relacionado com o excesso de quitosana na argila.

Em relação aos ensaios de adsorção, foi observado uma maior remoção de íons de cobre com a vermiculita com cerca de 76,6%, no entanto, a incorporação da quitosana no argilomineral não influenciou na sua capacidade adsortiva. Já os resultados dos ensaios da bentonita demonstraram que o aumento da quantidade de quitosana propicia uma melhor remoção do metal em estudo.

Através dos resultados obtidos, pode-se concluir que os argilominerais estudados podem ser utilizados como materiais de baixo custo, capazes de promover uma redução da concentração dos poluentes contendo ions metálicos, tornando uma alternativa para atender as legislações ambientais em vigor.

## AGRADECIMENTOS

Ao PRHPB-22 e pelo auxílio financeiro e ao CTPETRO pelas análises de microscopia.

## AUTORES

Anne Priscila Oliveira da Silva - Doutoranda da Pós-Graduação em Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Instituto de Química, Laboratório de Peneiras Moleculares. E-mail: annemariaeq@gmail.com

Sibebe Berenice Castellã Pergher - Professora adjunta do Instituto de Química, Coordenadora da Pós-Graduação em Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Laboratório de Peneiras Moleculares.

Fábio Garcia Penha - Professor do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Rio Grande do Norte, Campus Pau dos Ferros.

Jailson Vieira de Melo - Professor adjunto do Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Laboratório de Química Analítica.

## REFERÊNCIAS

- AGUIAR, M. R. M. P.; NOVAES, A. C. Remoção de metais pesados de efluentes por aluminossilicatos. **Química Nova**, v. 25, n.6, p. 1145-1154, 2002.
- ABDEL-HALIM, S. H.; SHEHATA, A. M. A.; EL-SHAHAT, M. F. **Removal of lead ions from industrial waste water by different types of natural materials** **Water Research**, v. 37, p.1678-1683, 2003.
- BARROS, F. C. F. **Adsorção dos íons Cu(II), Ni(II), Cd(II) e Zn(II) por esferas de quitosana funcionalizada com 8-hidroxiquinolina**. 2005. 87f. Dissertação (Mestrado em Química Inorgânica), Departamento de Química Orgânica e Inorgânica. Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2005.
- DING, P.; HUANG, K.-L.; LI, G.-Y.; LIU, Y.-F.; ZENG, W.-W. Kinetics of adsorption of Zn (II) ion on chitosan derivatives International. **Journal of Biological Macromolecules**, 39, 222-227, 2006.
- FONSECA, M. G.; OLIVEIRA, M. M.; ARAKAKI, L.N.H.; ESPINOLA, J. G.P., AIROLDI, C. Natural vermiculite as an exchanger support for heavy cations in aqueous solution. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 285, 50-55, 2005.
- 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**, v. 30, n.4, p.879-884, 2007.
- SANTOS, P. S. **Ciência e Tecnologia de Argilas**. São Paulo: Edgard Blucher, 1989.

