



**UEPB**

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DA PARAÍBA  
CAMPUS I – CAMPINA GRANDE  
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA - CCT  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA - DQ  
CURSO DE QUÍMICA INDUSTRIAL**

**KÁTIA MARIA ARRUDA VIANNA DOS SANTOS**

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE COMPÓSITOS DE BENTONITA E  
QUITOSANA BETA: SOB A VISÃO DA QUÍMICA VERDE**

**CAMPINA GRANDE  
2020**

KÁTIA MARIA ARRUDA VIANNA DOS SANTOS

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE COMPÓSITOS DE BENTONITA E  
QUITOSANA BETA: SOB A VISÃO DA QUÍMICA VERDE**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao curso de graduação em Química Industrial da Universidade Estadual da Paraíba, como requisito parcial à obtenção do título de Bacharel em Química Industrial.

**Área de concentração:** Química Inorgânica.

**Orientador:** Prof. Dr. Ilauro de Souza Lima.

**CAMPINA GRANDE  
2020**

É expressamente proibido a comercialização deste documento, tanto na forma impressa como eletrônica. Sua reprodução total ou parcial é permitida exclusivamente para fins acadêmicos e científicos, desde que na reprodução figure a identificação do autor, título, instituição e ano do trabalho.

S237s Santos, Kátia Maria Arruda Vianna dos.  
Síntese e caracterização de compósitos de bentonita e quitosana beta [manuscrito] : sob a visão da Química verde / Katia Maria Arruda Vianna dos Santos. - 2020.  
42 p. : il. colorido.  
Digitado.  
Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Química Industrial) - Universidade Estadual da Paraíba, Centro de Ciências e Tecnologia , 2020.  
"Orientação : Prof. Dr. Ilauro de Souza Lima , Coordenação do Curso de Química Industrial - CCT."  
1. Bentonitas. 2. Cristalinidade relativa. 3. Método Scherrer. 4. Biopolímeros. I. Título  
21. ed. CDD 660

KÁTIA MARIA ARRUDA VIANNA DOS SANTOS

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE COMPÓSITOS DE BENTONITA E  
QUITOSANA BETA: SOB A VISÃO DA QUÍMICA VERDE**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao curso de Graduação em Química Industrial da Universidade Estadual da Paraíba, como requisito parcial à obtenção do título de bacharel em Química Industrial.

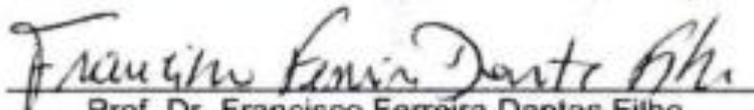
**Área de concentração: Química Inorgânica.**

Aprovada em: 26/11/2020

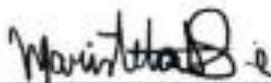
**BANCA EXAMINADORA**



Prof. Dr. Ilauro de Souza Lima (Orientador)  
Universidade Estadual da Paraíba (UEPB)



Prof. Dr. Francisco Ferreira Dantas Filho  
Universidade Estadual da Paraíba (UEPB)



Profa. Dra. Maristela Alves da Silva  
Universidade Estadual da Paraíba (UEPB)

A minha mãe, que sempre esteve comigo, incentivando na busca pela minha independência, ao meu marido que sempre me deu apoio e aos amigos que estiveram presentes durante essa caminhada, DEDICO.

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço primeiramente a Deus, por essa vitória, por ter me dado capacidade para evoluir na minha jornada acadêmica.

A minha Mãe, Mônica Arruda Vianna, por toda dedicação, me ensinando sempre a lutar pelos meus sonhos e que sem o seu apoio, nada seria concretizado.

Ao meu marido, Josibel de Oliveira Lins Junior, que sempre esteve presente, incentivando e dando força.

Ao meu professor, orientador, Ilauro de Souza Lima, por toda oportunidade, ensinamentos e dedicação durante a graduação.

Aos colegas de classe que sempre estiveram juntos, contribuindo durante toda a caminhada.

Obrigada.

## RESUMO

O uso da filosofia da química verde na pesquisa química é praticado na maioria das vezes, entretanto não é divulgado e valorizado. Neste trabalho, a química verde tem papel preponderante na síntese de nanocompósitos de bentonitas e quitosana beta. O termo bentonita é usado para designar uma argila com alto teor de montmorilonita, podendo ser cálcica, sódica, policatiônica, etc. Portanto, é uma rocha formada essencialmente por argilomineral montmorilonítico (esmectito). Por outro lado, a quitosana é um biopolímero obtido a partir da desacetilação da quitina, um dos polissacarídeos mais abundantes da natureza e constituinte do exoesqueleto de crustáceos, além de outras fontes e que possui uma estrutura molecular quimicamente similar à celulose, diferenciando-se somente nos grupos funcionais. O desenvolvimento de novos materiais a partir de quitosana vem se destacando como alternativa para ampliação da aplicação desse biopolímero em diferentes áreas. 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 dos valores das larguras à meia altura pelo método Scherrer 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 de acordo com a cristalinidade: bentonita cálcica > bentonita sódica > quitosana beta e para os compósitos: quitosana + bentonita cálcica > quitosana + bentonita sódica. Acerca do produto final, podemos inferir que, provavelmente, a quitosana interagiu a partir de ligações de hidrogênio, com as bordas e outras regiões do espaçamento basal das bentonitas, que não na galeria. Por outro lado, a presença da quitosana nos argilominerais, promoveu a diminuição do índice cristalinidade, verificado pelo aumento nos valores de largura à meia altura, no entanto, os índices de cristalinidade ficaram próximos dos valores originais das bentonitas, indicando a formação dos produtos.

**Palavras-Chave:** bentonitas; cristalinidade relativa; Método Scherrer; biopolímeros.

## ABSTRACT

The use of the philosophy of green chemistry in chemical research is practiced most of the time, however it is not disclosed and valued. In this work, green chemistry plays a major role in the synthesis of nanocomposites from bentonites and beta chitosan. The term bentonite is used to designate a clay with a high montmorillonite content, which can be calcium, sodium, polycationic, etc. Thereby, it is a rock formed essentially by clay mineral, montmorillonite (esmeectite). On the other hand, the chitosan is a biopolymer obtained from the desacetylating of the chitin, one of the most abundant polysaccharides of nature and a part of the crustacean exoskeleton, in addition to other sources and which has a molecular structure chemically similar to cellulose, differing only in the functional groups. The development of new materials chitosan has stood out as an alternative to expand the application of this biopolymer in different areas. From the lower amount of chitosan in the pseud state with respect to clay minerals, there were obtained nanocomposites chitosan-clay minerals, which are characterized by infrared spectrophotometry and X-ray diffractometry. The measures width value at half height by the Scherrer Method of the peak major intensity in the diffractograms were 1.51, 0.39 and 0.26, respectively for chitosan, sodium bentonite and calcium bentonite and for formed composites 0.49 and 0.36, respectively (chitosan + sodium bentonite) and (chitosan + calcium bentonite). Thus, the values follow the sequence according to crystallinity: calcium bentonite > sodium bentonite > chitosan and for the composites (chitosan + calcium bentonite) > chitosan + sodium bentonite). Concerning the final product, we can conclude that, probably, the chitosan interacted from the hydrogen bonds, with the boundary and other regions of the basal spacing of the bentonites, other than in the gallery. Other than hand, the presence of chitosan in the clay minerals, promoted decrease of the crystallinity index, verified by the increase in the width values at half height, however, the crystallinity index evaluated from the original values of the bentonites, indicating the formation of the products.

**Keywords:** bentonites. relative crystallinity. Scherrer method. biopolymers.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Estrutura da Montmorilonita .....	14
Figura 2 – Polímero quitina e Copolímero quitosana .....	15
Figura 3 – Obtenção da quitina e quitosana .....	16
Figura 4 – Célula unitária ortorrômbica de quitosana .....	17
Figura 5 – Esquema de troca de cátions em argila .....	20
Figura 6 – Solventes utilizados nos testes de solubilidade .....	25
Figura 7 – Sistema para obtenção do gel de quitosana .....	25
Figura 8 – Sistema para obtenção dos compósitos bentonita sódica/cálcica + quitosana.....	26
Figura 9 – Sistema de secagem no rotoevaporador.....	26
Figura 10 – Sistema para troca iônica bentonita sódica e bentonita cálcica (representação para um ponto).....	27
Figura 11 – Fotômetro de chama para a determinação quantitativa de íons.....	27
Figura 12 – Espectro vibracional da quitosana .....	29
Figura 13 - Espectro vibracional da bentonita sódica .....	30
Figura 14 - Espectro vibracional da bentonita cálcica .....	31
Figura 15 - Espectro vibracional da bentonita sódica e bentonita cálcica .....	32
Figura 16 - Espectro vibracional da quitosana, bentonita sódica e bentonita cálcica.....	33
Figura 17 – Difratoograma da bentonita sódica .....	34
Figura 18 - Difratoograma da bentonita cálcica .....	34
Figura 19 - Difratoograma da quitosana .....	35
Figura 20 - Difratoograma da bentonita sódica e bentonita cálcica .....	35
Figura 21 - Difratoograma dos produtos (quitosana + bentonita sódica) / (quitosana + bentonita cálcica) e da quitosana .....	36
Figura 22 – Difratoogramas da bentonita cálcica e sódica com a determinação do valor da largura a meia altura .....	36
Figura 23 – Difratoogramas da chitosana e dos produtos, Chibenca e Chibena com a determinação do valor da largura a meia altura.....	37

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Especificações de reagentes.....	23
Tabela 2 – Testes de solubilidade das matérias primas .....	25

## SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO .....	10
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA .....	12
2.1	Polímeros, Biopolímeros e Química Verde.....	12
2.2	A Montmorilonita .....	14
2.3	Quitina e Quitosana .....	15
2.3.1	<i>Obtenção da Quitosana</i> .....	15
2.4	Modificações na Bentonita.....	17
2.5	Capacidade de troca catiônica (CTC) das bentonitas.....	18
2.6	Estrutura Modificada da Bentonita.....	19
2.7	Usos e aplicações da quitosana.....	20
2.8	Usos e aplicações de bentonitas.....	21
2.9	Método Scherrer: medida da largura a meia altura.....	22
3	METODOLOGIA .....	23
3.1	Materiais, Vidrarias e Reagentes.....	23
3.1.1	<i>Vidraria</i> .....	23
3.1.2	<i>Equipamentos e acessórios</i> .....	23
3.1.3	<i>Instrumentos Especializados</i> .....	24
3.2	Testes de solubilidade.....	24
3.3	Sínteses.....	25
3.3.1	<i>Preparação do gel de quitosana beta (<math>\beta</math>)</i> .....	25
3.3.2	<i>Interação do gel de quitosana <math>\beta</math> com bentonita sódica em pó</i> .....	26
3.3.3	<i>Reação de troca iônica para obter bentonita cálcica</i> .....	26
3.3.4	<i>Interação do gel de quitosana <math>\beta</math> com bentonita cálcica em pó</i> .....	27
3.3.4.1	<i>Cristalização da bentonita cálcica</i> .....	27
3.3.4.2	<i>Interação da bentonita cálcica e quitosana <math>\beta</math> propriamente dita</i> .....	27
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	28
4.1	Troca Iônica na Bentonita.....	28
4.2	Espectroscopia Vibracional.....	29
4.3	Difratometria de Raios-X.....	33
5	CONCLUSÃO .....	38
	REFERÊNCIAS .....	40

## 1 INTRODUÇÃO

O termo bentonita é usado para designar uma argila com alto teor de montmorilonita, podendo ser cálcica, sódica, policatiônica, etc. Portanto, é uma rocha formada essencialmente por argilomineral montmorilonítico (esmectito). Sendo a montmorilonita um grupo pertencente aos filossilicatos, constituídos por duas folhas tetraédricas de sílica com uma folha octaédrica de alumínio e unidas por átomos de oxigênio, comuns a essas estruturas cristalográficas (PAIVA, 2007).

Como é crescente a preocupação com as questões ambientais, então temos cada vez mais estudos direcionados a fim de minimizar os impactos causados ao meio ambiente. De acordo com os 12 princípios da química verde (prevenção, eficiência atômica, síntese segura, desenvolvimento de produtos seguros, uso de solventes e auxiliares seguros, busca pela eficiência de energia, uso de fontes de matérias-primas renováveis, evitarem formação de derivados, catálise, produtos degradáveis, análise em tempo real para a produção de poluição, química intrinsecamente segura para a prevenção de acidentes), a bentonita também vem sendo utilizada com a finalidade de promoção da natureza, como adsorção de pesticidas, corantes, metais e compostos orgânicos.

Os avanços industriais e tecnológicos que sobrecarregam a natureza geram poluentes, assim é muito importante a utilização de meios para amenizar esses danos, como por exemplo, a utilização da bentonita para a remoção do azul de metileno no meio aquoso, onde o azul de metileno é um corante catiônico, orgânico, aromático, heterocíclico, solúvel em água e álcool e muito utilizado como composto modelo. Seu aquecimento pode gerar óxido de enxofre e óxido nítrico, além de causar efeitos toxicológicos em organismos aquáticos e na qualidade da água, já que diminui a quantidade de oxigênio dissolvido e modifica as propriedades e características dos cursos d'água (POGGERE, 2011).

O uso de fertilizantes minerais tradicionais ou de fontes alternativas, como alguns pesticidas e corretivos utilizados para a melhoria das condições químicas e físicas do solo tem incorporado muito desse elemento ao solo, contribuindo para a contaminação ambiental (LIMA, 2001). A bentonita por ser um argilo-mineral composto predominantemente de esmectita, com alta capacidade de troca catiônica, possuindo forte afinidade com metais pesados, havendo um aumento da adsorção destes com o aumento do teor de argila (KUMPIENE, 2008), e neste momento a

aplicação dos princípios da química verde é bem-vindo, com a incorporação de bentonita no solo para promover uma diminuição das concentrações de zinco nas diferentes partes da planta, provocando uma possível diminuição na disponibilidade deste elemento no solo, decorrente de sua adsorção pela bentonita.

Por outro lado, a quitosana é um biopolímero obtido a partir da desacetilação da quitina, um dos polissacarídeos mais abundantes da natureza e constituinte do exoesqueleto de crustáceos, além de outras fontes e que possui uma estrutura molecular quimicamente similar à celulose, diferenciando-se somente nos grupos funcionais. Grupos hidroxila (OH) estão dispostos na estrutura geral dos biopolímeros, mas a principal diferença entre eles é a presença de grupos amino (NH<sub>2</sub>) na estrutura da quitosana. Ela é solúvel em meio ácido diluído, formando um polímero catiônico, com a protonação do grupo amino (NH<sub>3</sub>)<sup>+</sup>, que confere propriedades especiais diferenciadas em relação às fibras vegetais (MENDES 2011).

O desenvolvimento de novos materiais a partir de quitosana vem se destacando como alternativa para ampliação da aplicação desse biopolímero em importantes áreas, tais como em tratamento de efluentes, cosméticos, alimentos, indústria farmacêutica e na produção de biomateriais. A importância da quitosana se deve, principalmente, às seguintes propriedades: biodegradabilidade, biocompatibilidade, não toxicidade, habilidade na formação de filmes, ser moldável, capacidade de quelação de metais (SANTOS, 2003; JANEGITZ, 2007) e ainda possui hidrofobicidade (MUXIKA, 2017).

Sem a necessidade de recorrer as técnicas de raios-X (4), 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 índice de cristalinidade relativa de argilas bentoníticas, que contém muitas fases cristalinas – destacadamente, com a presença de esmectita e quartzo (SILVA, 2008) – como também de polímeros ou biopolímeros, como a quitosana. E ainda em conjunto, para assim entender o comportamento do sistema quitosana-bentonita (SILVA, 2012).

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, adotando os critérios básicos da Química Verde.

## 2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

### 2.1 Polímeros, Biopolímeros e Química Verde

O consumo de produtos plásticos ou polímeros ao longo dos anos vem produzindo grande número de resíduos desse material os quais se acumulam pelos aterros gerando problemas ambientais consideráveis (KUMAR, 2010). Os biopolímeros são polímeros ou copolímeros produzidos a partir de matérias-primas de fontes renováveis, como: milho, cana-de-açúcar, celulose, quitina e outras (PRADELLA, 2006).

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 (WU, 2006).

Cada vez mais se intensifica a busca por produtos naturais com propriedades poliméricas que possam contribuir para a sustentabilidade, há uma tendência mundial por produtos que não causem impacto negativo ao meio ambiente. Os biopolímeros sustentáveis devem seguir os três pilares do desenvolvimento sustentável que são zelar pela harmonia da tríade: desenvolvimento econômico, social e a proteção ambiental (WU, 2006).

A quitosana é um dos principais biopolímeros no qual é muito utilizada como filmes, nanopartículas, nanocompósito. O aumento do interesse nas aplicações biomédicas da quitosana tem gerado oportunidades de produção de biomateriais especializados, principalmente com novas modificações químicas e físicas, as quais têm promovido novas atividades biológicas para fins específicos. Estas estratégias também têm envolvido a combinação da quitosana com outros polímeros e materiais inorgânicos na produção de materiais compósitos. A alta hidrofiliabilidade da quitosana, devida ao grande número de grupos hidroxila e grupos amino presentes na cadeia polimérica, permite sua utilização como biomaterial na forma de micropartículas, gel e membrana em diversas aplicações, como veículo de liberação de fármacos, bandagens, géis injetáveis, membranas periodontais etc (AZEVEDO, 2007; STREIT, 2004).

Química verde pode ser definida como o desenho, desenvolvimento e surgimento de produtos químicos e processos para reduzir ou eliminar o uso ou

geração de substâncias nocivas à saúde humana e ao ambiente. Este conceito, que pode também ser atribuído à tecnologia limpa, já é relativamente comum em aplicações industriais, especialmente em países com indústria química bastante desenvolvida e que apresentam controle rigoroso na emissão de poluentes e vem, gradativamente, sendo incorporado ao meio acadêmico, no ensino e pesquisa (ANASTAS, 1996; SHELDON, 2012).

Os produtos ou processo da química verde podem ser divididos em três grandes categorias: 1) o uso de fontes renováveis ou recicladas de matéria-prima; 2) aumento da eficiência de energia, ou a utilização de menos energia para produzir a mesma ou maior quantidade de produto; 3) evitar o uso de substâncias persistentes, bioacumulativas e tóxicas. E em doze tópicos que precisam ser perseguidos quando se pretende aplicar a química verde (ANASTAS, 1996).

Para promover a química verde, é necessário evitar a produção de resíduo e não apenas tratá-lo após sua geração, deve-se procurar desenhar metodologias sintéticas que possam maximizar a incorporação de todas as matérias primas de partida no produto final, é necessário sempre que realizar a síntese de um produto químico deve-se utilizar e gerar substâncias que possuam pouca ou nenhuma toxicidade à saúde humana e ao ambiente, os produtos químicos devem ser desenhados de tal modo que realizem a função desejada e ao mesmo tempo não sejam tóxicos, sempre que for necessário utilizar substâncias auxiliares como solventes, estas substâncias devem ser inócuas. A utilização de energia pelos processos químicos precisa ser reconhecida pelos seus impactos ambientais e econômicos e deve ser minimizada, sempre que possível os processos químicos devem ser conduzidos à temperatura e pressão ambientes, a utilização de matérias primas renováveis deve ser escolhida em detrimento de fontes não-renováveis. É de grande importância evitar a formação de derivados, reagentes catalíticos são melhores que reagentes estequiométricos. É necessário que os produtos químicos ao final de sua função, se fragmentem em produtos de degradação inócuos e não persistam no ambiente, sempre deve ser realizada a análise em tempo real para a prevenção da poluição e também das substâncias, bem como a maneira pela qual uma substância é utilizada em um processo químico, devem ser escolhidas a fim de minimizar o potencial para acidentes químicos, incluindo vazamentos, explosões e incêndios (ANASTAS, 1996).

## 2.2 A Montmorilonita

Montmorilonita é o argilomineral mais abundante do grupo das esmectitas, cuja fórmula química geral é dada pela  $Mx(Al_{4-x}Mgx)Si_8O_{20}(OH)_4$ . A Figura 1 apresenta a estrutura da montmorilonita.

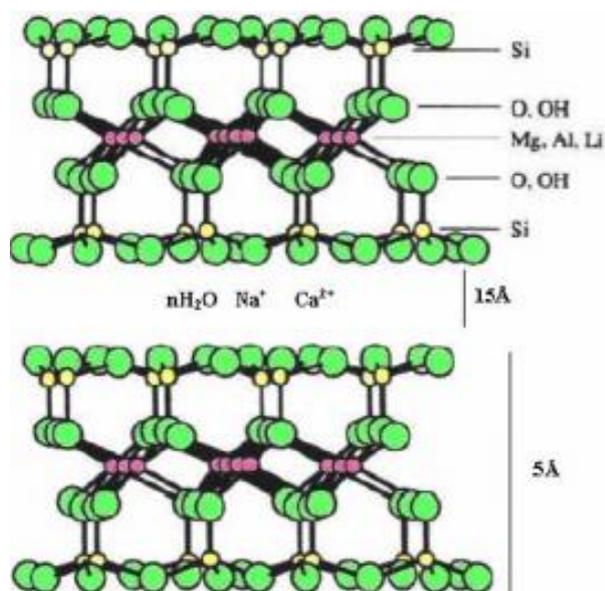


Figura 1 – Estrutura da montmorilonita

Fonte: PAIVA, 2007

As placas da montmorilonita apresentam perfil irregular, são muito finas, tem tendência a se agregarem no processo de secagem, e apresentam boa capacidade de delaminação quando colocada em contato com a água. O diâmetro é de aproximadamente 100 nm, a espessura pode chegar até 1 nm e as dimensões laterais podem variar de 30 nm a vários microns (PAIVA, 2007).

Quando as lamelas individuais de montmorilonita são expostas à água, ocorre um comportamento denominado inchamento interlamelar no qual é controlado pelo cátion associado a estrutura da argila (POGGERE, 2011). A diferença no inchamento das montmorilonitas sódicas e cálcicas deve-se a força de atração entre as camadas, que é acrescida pela presença do cálcio, reduzindo a quantidade de água que poderá ser adsorvida, enquanto que o cátion sódio provoca uma menor força atrativa, permitindo que uma maior quantidade de água penetre entre as camadas e seja então adsorvida (LIMA, 2001).

## 2.3 Quitina e Quitosana

A quitina é um polímero de ocorrência natural e o segundo polissacarídeo mais importante e abundante do planeta depois da celulose, mas supera esta última em termos de taxa de reposição, que chega a ser duas vezes maior. Por isso, se apresenta como um importante recurso renovável e sustentável (KUMAR, 2000). A quitina é o principal componente do exoesqueleto de crustáceos e insetos; sua presença ocorre também em nematóides e parede celular de fungos e leveduras (PRADELLA, 2006).

Quitina e quitosana são copolímeros constituídos por unidades *N*-acetil-*D*-glicosamina e *D*-glicosamina em proporções variáveis, sendo que o primeiro tipo dessas unidades predomina no caso de quitina, enquanto quitosana é composta predominantemente, por unidades *D*-glicosamina (PRADELLA, 2006).

A Figura 2 representa os biopolímeros quitina e quitosana, sendo que a quitina é um polímero e a quitosana um copolímero.

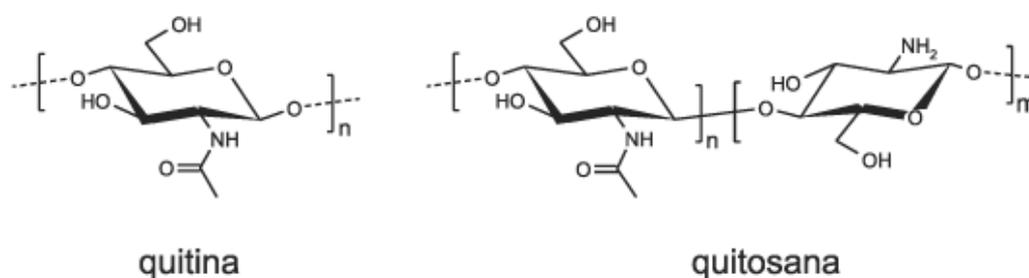


Figura 2 – polímero quitina e copolímero quitosana

Fonte: PRADELLA, 2006

### 2.3.1 Obtenção da quitosana

A quitosana pode ser obtida a partir da quitina por meio da desacetilação com álcalis, podendo também estar naturalmente presente em alguns fungos, como aqueles pertencentes aos gêneros *Mucor* e *Zygomycetes* (RINAUDO, 2006). Por se tratar de um produto natural, há variação na qualidade e quantidade da quitina encontrada nos organismos, pois alterando a espécie e o nível de desenvolvimento

dos organismos, varia-se o tamanho da cadeia polimérica e a localização dos grupos funcionais (AZEVEDO, 2007).

Para obter a quitosana é necessário desacetilar parcialmente a quitina, que é encontrada e extraída principalmente da carapaça de crustáceos, lagostas, camarões, caranguejos e siris. Geralmente, é difícil obter quitosana com elevado grau de desacetilação (GD), pois, à medida que este aumenta, a possibilidade de degradação do polímero também aumenta (LIMA, 2005; STREIT, 2004).

Com a desacetilação, os grupamentos acetamido ( $-\text{NHCOCH}_3$ ) da quitina são transformados em grupos amino ( $-\text{NH}_2$ ), em graus variados, dando origem a quitosana. Atribui-se o nome quitosana genericamente ao polímero cujo número de unidades monoméricas contendo o grupamento  $\text{NH}_2$  é suficiente para tornar o polímero solúvel em ácidos fracos. A quitosana é reativa e pode ser caracterizada como um polieletrólito catiônico, sendo geralmente purificada na forma neutra (STREIT, 2004). A Figura 3 apresenta um fluxograma simplificado do processo utilizado na obtenção da quitosana a partir de exoesqueleto de camarão.



Figura 3 – Obtenção da quitina e quitosana

Fonte: STREIT, 2004

Os principais fatores que afetam o grau de desacetilação (GD) e, conseqüentemente, as características da quitosana obtida são temperatura, tempo de reação, concentração da solução de álcali, razão quitina/álcali, tamanho das

partículas da quitina e presença de agentes que evitem a despolimerização (CAMPANA-FILHO, 2007).

No estado sólido, a quitosana é um polímero semicristalino, na difração de raios-X da quitosana, pode-se observar uma célula unitária ortorrômbica com parâmetros  $a = 0,807\text{nm}$ ,  $b = 0,844\text{ nm}$  e  $c = 1,034\text{ nm}$ , conforme Figura 4.

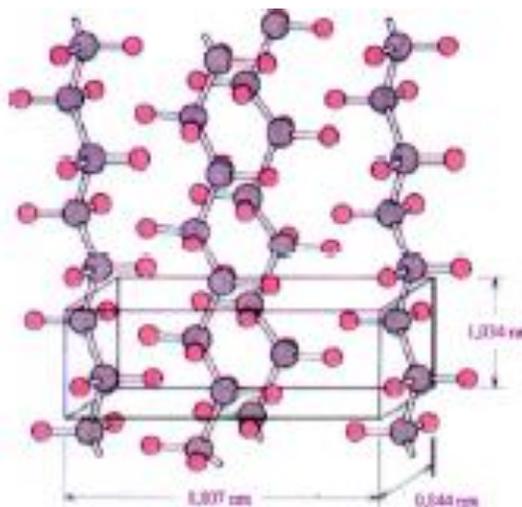


Figura 4: Célula unitária ortorrômbica de quitosana

Fonte: AZEVEDO, 2007

## 2.4 Modificações na bentonita

Bentonita pode ser definida como uma rocha constituída essencialmente por um argilomineral montmorilonítico(esmectítico), formado pela desvitrificação e subsequente alteração química de um material vítreo, de origem ígnea, usualmente um tufo ou cinza vulcânica em ambientes alcalinos de circulação restrita de água (MENDES, 2011).

Este argilomineral do grupo das esmectitas possui partículas de tamanhos que podem variar de 2  $\mu\text{m}$  a tamanhos bastante pequenos como 0,1  $\mu\text{m}$  em diâmetro, com tamanho médio de 0,5  $\mu\text{m}$  e formato de placas ou lâminas. Pertence ao grupo dos filossilicatos 2:1, cujas placas são caracterizadas por estruturas constituídas por duas folhas tetraédricas de sílica com uma folha central octaédrica de alumina, que são unidas entre si por átomos de oxigênio que são comuns a ambas as folhas. As folhas apresentam continuidade nas direções dos eixos a e b e

geralmente possui orientação aproximadamente paralela nos planos (001) dos cristais, o que confere a estrutura laminada (PAIVA, 2007).

Outras propriedades interessantes da bentonita incluem moderada carga negativa superficial, conhecida como capacidade de troca de cátions expressa em meq/100 g que varia de 80 a 150 meq/100 g de esmectita, elevada área específica (área da superfície externa das partículas), em torno de 800 m<sup>2</sup>/g, propriedades de intercalação de outros componentes entre as camadas e resistência à temperatura e a solventes (PAIVA, 2007).

Os nanocompósitos polímero-silicatos em camada podem ser preparados usando argilo minerais não modificadas, geralmente do tipo Montmorilonita (Bentonita) do grupo das esmectitas (FIORI, 2014), ou ainda a partir de argilo minerais cuja superfície é modificada pela troca dos íons Na<sup>+</sup> presentes entre as lamelas do silicato, por cátions orgânicos, como por exemplo, sais quaternários de amônio (ANDERSON, 2010). A intercalação de espécies orgânicas em esmectitas é um modo de se construir conjuntos inorgânico-orgânico com microestruturas diferenciadas, as quais são controladas por interações hospedeiro-hóspede e hóspede-hóspede (FIORI, 2014).

A modificação da argila a partir da introdução de cátions baseados em sais orgânicos é uma alternativa interessante quando se deseja aumentar o espaçamento basal entre as lamelas da argila e proporcionar uma maior interação argila-polímero (KORNMAN, 2001).

## **2.5 Capacidade de troca catiônica (CTC) das bentonitas**

Dentre o grande número de compostos “argilas + substâncias orgânicas” pesquisados, aqueles compostos com maior importância industrial são os provenientes das argilas organofílicas obtidas a partir de argilas bentoníticas sódicas, com alto grau de intumescimento (inchamento) em água, e sais quaternários de amônio (FIORI, 2014). A capacidade de troca de cátions das bentonitas policatiônicas “puras” varia de 70 a 130 meq/100 g. Cerca de oitenta por cento da CTC das esmectitas é devida às cargas resultantes da substituição isomórfica na estrutura cristalina e em torno de 20% devida às cargas resultantes das ligações quebradas nas arestas (ANDERSON, 2010).

A bentonita tem a capacidade de trocar esses cátions com outros presentes em soluções aquosas de sais orgânicos ou inorgânicos. Quando na troca catiônica são usadas soluções de cátions orgânicos, como os quaternários de amônio, a bentonita modificada é chamada de organobentonita ou bentonita organofílica (FIORI, 2014).

A CTC das argilas é de importância na preparação de argilas organofílicas porque determina a quantidade de íons alquil amônio que podem ser intercalados entre as camadas da mesma, expandindo-a (KORNMANN, 2001).

## 2.6 Estrutura Modificada da Bentonita

Argilas organofílicas são argilas que contêm moléculas orgânicas intercaladas entre as camadas estruturais. As pesquisas de intercalação de moléculas orgânicas em argilas tiveram início na década de 1920, após a introdução da técnica de difração de raios X em 1913 (MERINSKA, 2002). A inserção de moléculas orgânicas faz com que ocorra expansão entre os planos d(001) da argila, e muda sua natureza hidrofílica para hidrofóbica ou organofílica e com isso proporciona diversas possibilidades de aplicações para as argilas.

As argilas mais utilizadas na preparação de argilas organofílicas são as bentonitas, no qual, pertence ao grupo dos filossilicatos 2:1, cujas placas são caracterizadas por estruturas constituídas por duas folhas tetraédricas de sílica com uma folha central octaédrica de alumina, que são unidas entre si por átomos de oxigênio comuns a ambas folhas (DE SOUZA SANTOS, 1989). O empilhamento dessas placas é regido por forças polares relativamente fracas e por forças de van der Waals e entre essas placas existem lacunas denominadas galerias ou camadas intermediárias nas quais residem cátions trocáveis como  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Li}^+$ , fixos eletrostaticamente e com a função de compensar cargas negativas geradas por substituições isomórficas que ocorrem no reticulado, como por exemplo,  $\text{Al}^{3+}$  por  $\text{Mg}^{2+}$  ou  $\text{Fe}^{2+}$ , ou  $\text{Mg}^{2+}$  por  $\text{Li}^+$ . A Figura 5 mostra estrutura em camadas da montmorilonita.

Outras propriedades interessantes da bentonita incluem: moderada carga negativa superficial, elevada capacidade de troca de cátions expressa em meq/100 g que varia de 80 a 150 meq/100 g, elevada área específica (área da superfície externa das partículas), em torno de  $800 \text{ m}^2/\text{g}$ , elevada capacidade de inchamento

em contato com a água, que pode chegar a 20 vezes o seu volume inicial, propriedades de intercalação de outros componentes entre as camadas e resistência à temperatura e a solventes (UTRACKI, 2004).

A síntese de bentonitas organofílicas ou montmorilonitas propriamente ditas é geralmente feita com a técnica de troca de íons. A quantidade de intercalante ligado à superfície das lamelas da argila é limitada pela capacidade de troca de cátions da argila. Um esquema da síntese de argilas organofílicas pela técnica de troca de cátions está ilustrado na Figura 5.

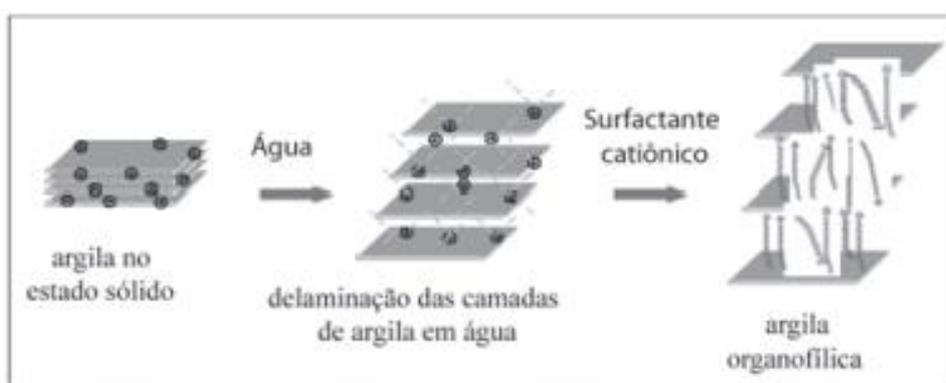


Figura 5 – Esquema de troca de cátions em argila

Fonte: Markarian, 2005

O procedimento de organofilização da argila é a etapa chave para que ocorra uma dispersão e esfoliação bem sucedida das partículas da argila na matriz polimérica. A natureza organofílica reduz a energia superficial e torna a argila, mais compatível com polímeros orgânicos e o aumento no espaçamento basal facilita a intercalação das cadeias poliméricas entre as camadas da argila. A adição de argilas organofílicas em matrizes poliméricas para preparação de nanocompósitos tem como objetivo a melhoria de propriedades mecânicas, físicas (térmicas e de barreira) e químicas das matrizes poliméricas, além da redução de peso e custo (XI, 2005).

## 2.7 Usos e aplicações da quitosana

Dentre as inúmeras características que distinguem quitina e quitosana dos demais polissacarídeos destaca-se a atividade antimicrobiana. Esses polímeros provocam a inibição do crescimento de microrganismos, como *E. coli*, *Fusarium*

dentre outras. Alguns pesquisadores explicam a atividade antimicrobiana da quitosana por seus grupos amínicos que, uma vez em contato com os fluidos fisiológicos, provavelmente são protonados e se ligam a grupos aniônicos desses microrganismos, resultando na aglutinação das células microbianas e inibição do crescimento (KUMAR, 2000). Estudos mais recentes, entretanto, revelam que o mecanismo da atividade antimicrobiana da quitosana está intimamente relacionado às propriedades físico-químicas do polímero e às características da membrana do microrganismo.

Quitina e quitosana desempenham, ainda, importante papel na hemóstase (SINGLA, 2001), porém de maneira independente ao sistema clássico da cascata de coagulação. Okamoto e colaboradores mostraram que esses polímeros reduzem o tempo de coagulação sanguínea, também é atribuída uma potente ação analgésica (DUMAN, 2004).

## **2.8 Usos e aplicações de bentonitas**

O termo bentonita, segundo a literatura, foi usado pela primeira vez num tipo de argila plástica e coloidal de uma rocha descoberta em Fort Benton, Wyoming-EUA., em função de suas propriedades tais como elevada capacidade de troca de cátions a bentonita possui diversas aplicações. O termo bentonita também é usado para designar um produto com alto teor de esmectita. A bentonita pode ser cálcica ou sódica, e apresenta uma característica física muito particular: expande várias vezes o seu volume, quando em contato com a água, formando géis tixotrópicos (CAENN, 2011).

Da bentonita consumida nos EUA, 25% é usada como pet litter (absorvente de dejetos de animais domésticos), 21% como agente tixotrópico de fluidos de perfuração de poços de petróleo e d'água, 21% como aglutinante de areias na indústria de fundição, 15% como aglomerante na pelletização de minério de ferro e 18% em outros usos. No Brasil, não se dispõe de estatística precisa dos diferentes usos da bentonita. Além das aplicações acima, podemos acrescentar o descoramento de óleos vegetais, minerais e animais, entre outras.

Dentre os principais usos da bentonita podemos destacar: agente tixotrópico de fluidos de perfuração de poços de petróleo e d'água; pelletização de minérios de ferro; aglomerante de areias de moldagem usadas em fundição; descoramento de

óleos vegetais, minerais e animais; impermeabilização de bacias; produtos de pet litter (CAENN, 2011; DA LUZ, 2005).

Atualmente, a aplicação de destaque das argilas organofílicas está na área de nanocompósitos poliméricos. Entre os nanomateriais utilizados na preparação de nanocompósitos, 70% do volume utilizado é de argilas organofílicas (MOCZO, 2008). A popularização e a eficácia comprovada de bentonitas organofílicas na preparação dos nanocompósitos poliméricos se deve ao fato das bentonitas serem de origem natural e terem baixo custo, a elevada razão de aspecto (relação entre as dimensões da partícula, comprimento versus largura), boa capacidade de delaminação (separação das camadas de argila na matriz polimérica), resistência das partículas a solventes, às temperaturas empregadas em polimerização e às temperaturas e atrito do processo de extrusão.

## **2.9 Método Scherrer: medida da largura a meia altura**

A equação de Scherrer é uma ferramenta amplamente utilizada para determinar o tamanho do cristalito de amostras policristalinas. Todavia, ela descreve uma relação simples entre a largura a meia altura do pico de difração (FWHM), o ângulo de Bragg ( $\theta_B$ ) e o comprimento de onda dos raios-X ( $\lambda$ ) (MIRANDA, 2017). A largura a meia altura dos picos de difração é a medida da largura de pico na metade de sua intensidade máxima.

Segundo a equação de Scherrer, a largura a meia altura (FWHM) de um pico de difração é inversamente proporcional ao tamanho médio dos cristais, ou seja, medidas feitas em cristais espessos, homogêneos e de baixa microdeformação produzirá picos estreitos, e conseqüentemente, a largura e perfis dos picos de difração estão associados a efeitos instrumentais como, por exemplo: divergência, fendas, dispersão espectral (BATISTA, 2013).

A equação de Scherrer tem uma limitação: é aplicável somente dentro da validade da teoria cinemática da difração de raios X. Quando o tamanho dos cristais começa a ser de ordem micrométrica, a equação perde sua validade, sendo necessário introduzir conceitos da teoria dinâmica da difração de raios X (BATISTA, 2013; MUNIZ, 2012). Por outro lado, os aspectos semi quantitativos da largura a meia altura (FWHM) são pouco ou nada explorados, como visto no trabalho de LIMA, 2005.

### 3 METODOLOGIA

#### 3.1 Materiais, vidraria e reagentes

Na tabela 1 relaciona os reagentes para a seleção do solvente/reagente a ser utilizado na síntese dos produtos.

Tabela 1 – Especificações de reagentes

Nome da Substância	Fórmula Molecular	Grau de Pureza	Marca
Ácido Acético	CH <sub>3</sub> COOH	99,70%	Chemco
Ácido Nítrico	HNO <sub>3</sub>	65,00%	Neon
Álcool Metílico	CH <sub>3</sub> OH	99,99%	Neon
Água Deionizada	H <sub>2</sub> O	-	-
Cloreto de Cálcio	CaCl <sub>2</sub>	96,00%	Dinâmica
Clorofórmio	CHCl <sub>3</sub>	99,80%	Fmaia
Éter Etilico	(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> O	99,99%	Vetec
Tetracloro de Carbono	CCl <sub>4</sub>	99,50%	Dinâmica
Trietilamina	C <sub>8</sub> H <sub>15</sub> N	99,00%	Vetec

Fonte: autoria própria.

##### 3.1.1 Vidraria:

Foi utilizado, Beckeres de 250 mL, bastão de vidro, balão volumétrico, funil de Buchner, Kitassato, balão de reação 125 mL, pipeta graduada, pipeta volumétrica de 10 e 5 mL, dessecador, proveta de 50 mL.

##### 3.1.2 Equipamentos e Acessórios:

Os equipamentos e acessórios, acessíveis ao desenvolvimento dos trabalhos, foram: pisseta; espátula; estufa / Marca: Quimis, evaporador rotativo (rotaevaporador); agitadores magnéticos / Marca: Nova técnica, Marca: Fisaton; Modelo: 752 A , fotômetro de chama / Modelo: Analyser; Spindorf; suporte universal de ferro; balança semi-analítica / Marca: Celta.

### **3.1.3 Instrumentos Especializados**

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

As análises de espectroscopia vibracional na região do infravermelho médio por transformada de Fourier (do inglês FTIR) foram realizadas utilizando um espectrofotômetro Shimadzu modelo IR Prestige-21, com acessório de reflectância total atenuada (do inglês, ATR) acoplado, com as seguintes condições de análise: Região  $4000 - 600 \text{ cm}^{-1}$ ; Resolução:  $4 \text{ cm}^{-1}$ ; N<sup>o</sup> acumulações: 20; Modo: transmitância.

A fotometria de chama é a mais simples das técnicas analíticas baseadas em espectroscopia atômica. Nesse caso, após a construção da curva de calibração, a amostra contendo cátions metálicos é inserida em uma chama e analisada pela quantidade de radiação emitida pelas espécies atômicas ou iônicas excitadas. Os elementos, ao receberem energia de uma chama, geram espécies excitadas que, ao retornarem para o estado fundamental, liberam parte da energia recebida na forma de radiação, em comprimentos de onda característicos para cada elemento químico.

As análises de Difratorimetria de Raios-X e Espectroscopia vibracional foram realizadas no Laboratório de Combustíveis e Materiais (LACOM) da Universidade Federal da Paraíba, no Campus de João Pessoa, enquanto que, a fotometria de chama foi realizada nas dependências do Campus I da Universidade Estadual da Paraíba.

## **3.2 Testes de Solubilidade**

Os testes de solubilidade foram realizados em tubos de ensaio sem aquecimento, onde se colocou 1 mg dos argilos minerais em 2 mL dos solventes da Figura 6, não sendo realizado com a quitosana beta, pois se sabe a partir de Lima (2005), que ela é solúvel em água e sua solubilização aumenta com o aumento do grau de desacetilação (GD) e ainda que, com solução de 10% de ácido acético ou ácido nítrico em água, a quitosana se torna pseudo-gel.

Tabela 2 – Testes de solubilidade das matérias primas

Solventes /Argilas	H <sub>2</sub> O	Éter Etilico	Trietil Amina	Ácido Acético	Álcool Metílico	Clorofórmio	Tetra cloreto de carbono
Betonita Sódica	PS	I	S	S	S	S	S
Betonita Cálctica	PS	I	S	S	S	S	S

PS = Parcialmente Solúvel / I = Insolúvel / S = Solúvel



Figura 6 - Solventes utilizados nos testes de solubilidade

### 3.3 Sínteses

#### 3.3.1 Preparação do gel de quitosana beta ( $\beta$ )

Inicialmente 0,50g de quitosana tipo  $\beta$  em pó foi adicionada a 20,0 mL de uma solução de 10% de HNO<sub>3</sub>, que permaneceu sob agitação mecânica, com rotação de 6 R.P.M por um período de 2 horas (Figura 7). O produto foi denominado CHITGEL.



Figura 7- Sistema para obtenção do gel de quitosana

### 3.3.2 Interação do gel de quitosana $\beta$ 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 (Figura 8). Transcorrido o tempo necessário, o produto foi seco em rotaevaporador sob temperatura de 343,15K por período de 2 horas (Figura 9). O produto final foi denominado CHIBENA.



Figura 8– Sistema para obtenção dos compostos bentonita sódica/cálcica + quitosana



Figura 9 – Sistema de secagem no rotaevaporador

### 3.3.3 Reação de troca iônica para obter bentonita cálcica

De acordo com procedimento proposto por Lima (2005) e adaptada de Laranjeira (2012), 100,000 mg de bentonita sódica foi introduzida em cada 6 (seis) Beckeres contendo 200 mL de  $\text{CaCl}_2$  2M e em seguida cada mistura foi aquecida a 323,15K sob agitação mecânica de 20 rpm por 6 horas (Figura 10). Após o processo e esperado o tempo de acomodação do sólido, alíquota de 5 mL da solução sobrenadante de íons sódio foi, seguidamente, retirada de cada Becker, a cada 1h, num total de 6 alíquotas para análise no fotômetro de chama (figura 11). O produto final foi denominado BENCA 2 foi lavado com água e seco à 343,15K por 2 horas no rotaevaporador.



Figura 10 – Sistema para troca iônica bentonita sódica e bentonita cálcica (representação para um ponto)



Figura 11 – Fotômetro de chama para a determinação quantitativa de íons

### **3.3.4 Interação do gel de quitosana $\beta$ com bentonita cálcica em pó**

#### **3.3.4.1 Cristalização da bentonita cálcica**

Diante do aspecto obtido da bentonita cálcica, um processo de cristalização foi realizado com a utilização da mistura de metano e éter de petróleo, onde a bentonita cálcica foi inicialmente dissolvida em certa quantidade de metanol, seguido da adição de certa quantidade de éter de petróleo e após a mistura, o Becker foi levado ao freezer por 3 (três) dias.

#### **3.3.4.2 Interação da bentonita cálcica e quitosana $\beta$ propriamente dita**

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.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 Troca Iônica na Bentonita

A bentonita sódica (BENCA 1) foi quimicamente modificada para bentonita cálcica, conforme procedimento de troca iônica. Inicialmente foi construída a curva de calibração do instrumento para se dá prosseguimento as leituras das alíquotas das soluções sobrenadantes. As alíquotas foram retiradas das soluções sobrenadantes e diluídas para se adequarem a curva analítica construída para o Fotômetro de Chama do laboratório de Química Analítica Aplicada I da UEPB.

A partir da leitura da concentração em ppm das alíquotas sobrenadantes da reação de troca iônica da bentonita, em períodos de tempo determinado, foi construído o Gráfico 1. Assim, a partir de considerações da equação de Langmuir (CHIRON et al., 2003) e por adaptação a LIMA, 2005, do estudo de equilíbrio do processo de adsorção/quimissorção, ao qual fornece os valores de capacidade máxima de adsorção, foi construído a isoterma de adsorção, corroboradas pelas equações da teoria, graficados o tempo de retiradas dessas alíquotas versus a leitura de cada alíquota para obtenção do Gráfico 1 pelo programa Microcal Origin - 5.0.

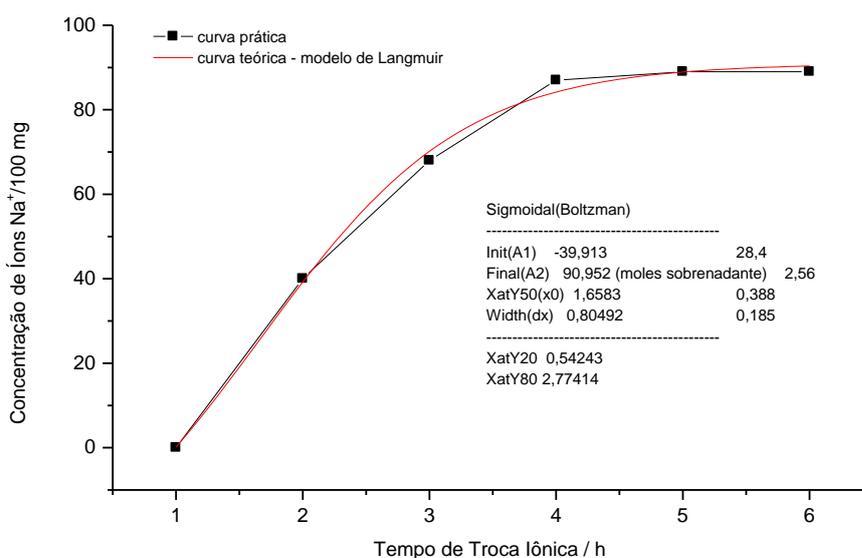


Gráfico 1 - Troca Iônica do sódio por cálcio no polímero bentonita

O Gráfico 1 atesta o sucesso da síntese da BENCA 1, mediante a modificação química da bentonita sódica para bentonita cálcica. O patamar atingido no tempo de 6h, indicando uma concentração de íons sódio na solução sobrenadante, ao qual corresponde a Capacidade de troca catiônica (CTC) de 90,9 meq/100mg, conforme curva teórica do Gráfico 1, mediante o uso da teoria de Langmuir, comprovando que houve a saturação por íons cálcio no espaço da região interplanar basal da bentonita.

## 4.2. Espectroscopia Vibracional

Na Figura 12 tem-se o espectro da quitosana. As bandas denominadas de amida I, na faixa de 1650 e 1670  $\text{cm}^{-1}$  e amida II, entre 1550 e 1600  $\text{cm}^{-1}$  são bandas características da quitosana, embora somente as bandas referentes a amida II são identificáveis no espectro. Sendo que a banda que ocorre próximo a 3370 $\text{cm}^{-1}$  engloba os grupos OH e N-H do grupo acetilado. As bandas próximo à 1584  $\text{cm}^{-1}$  e 3370  $\text{cm}^{-1}$  estão associadas à carbonila dos grupos N-acetil e hidroxila, respectivamente

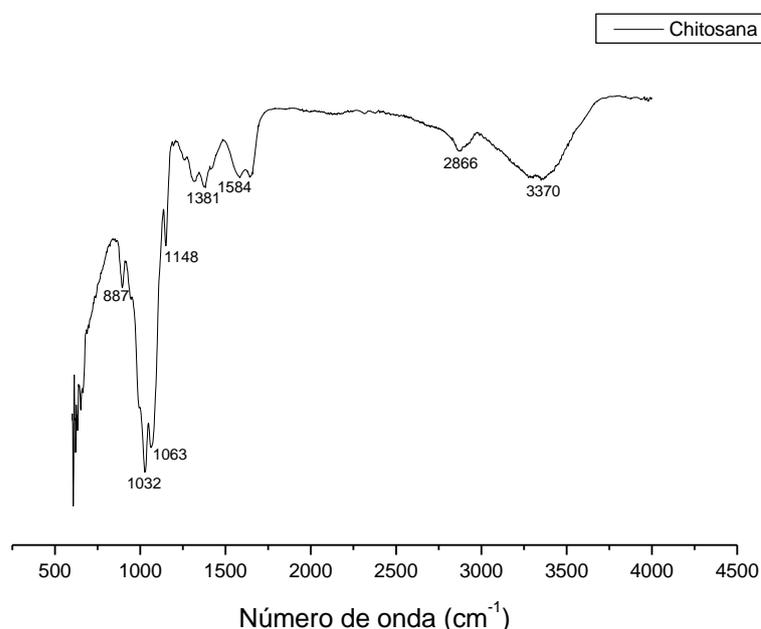


Figura 12 – Espectro vibracional da quitosana  
Chitosana = Quitosana

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  $\text{SiO}_4$  e octaédricos  $\text{AlO}_6$ . 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  $3400\text{-}3700\text{ cm}^{-1}$  e outros tipos de vibrações dos grupos OH situadas na região  $600\text{-}900\text{ cm}^{-1}$ , vibrações Si-O entre  $700\text{-}1200\text{ cm}^{-1}$  (vibrações de estiramento) e entre  $150$  a  $600\text{ cm}^{-1}$ .

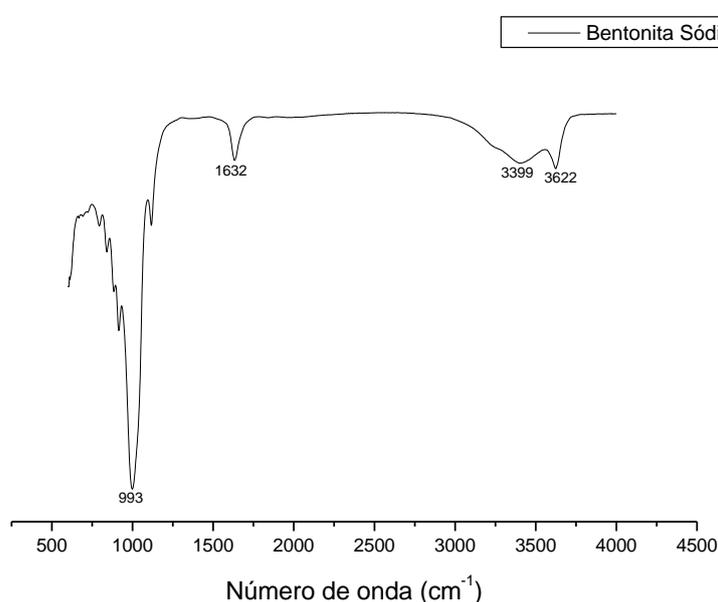


Figura 13 – Espectro vibracional da bentonita sódica

As vibrações de estiramento dos grupos OH da bentonita estão na faixa de  $3448$  a  $3621\text{ cm}^{-1}$  e em muitos trabalhos da literatura encontram-se superpostas com as vibrações de estiramento simétricas e assimétricas da molécula da água.

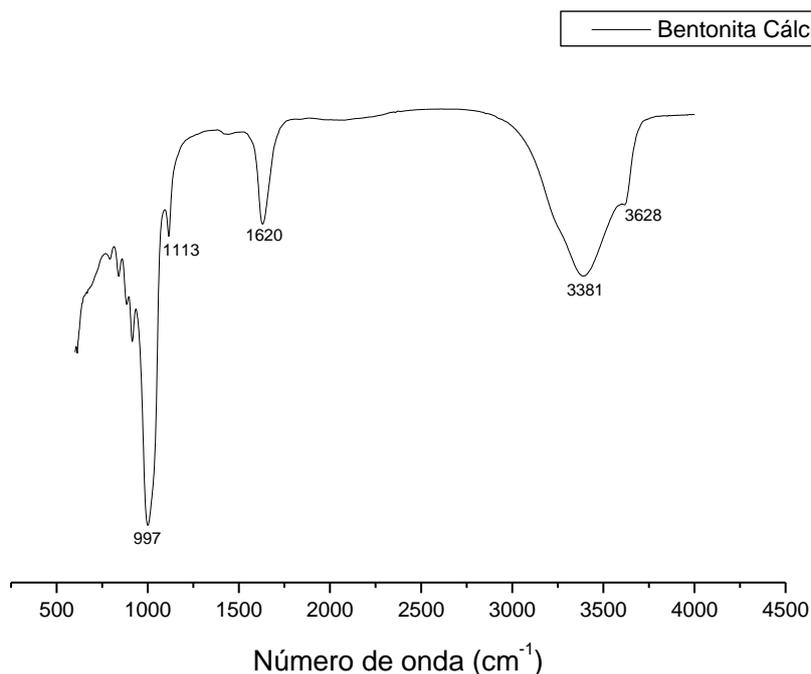


Figura 14– Espectro vibracional da bentonita cálcica

No espectro da Figura 14, as absorções 3381 e 3648 cm<sup>-1</sup> são mais pronunciadas, sendo devido potencialização da laminação (MARKARIAN, 2005) provocadas pelo processo de cristalização do produto Benca 2.

A banda em 1632 cm<sup>-1</sup> na bentonita sódica e em 1620 cm<sup>-1</sup> na bentonita cálcica são referentes à deformação angular e confirma a presença de água na região interlamelar e adsorvida por ligação de hidrogênio (DARLEY, 1988), sendo que para a bentonita cálcica, o processo de troca iônica propiciou uma maior intensidade desta absorção.

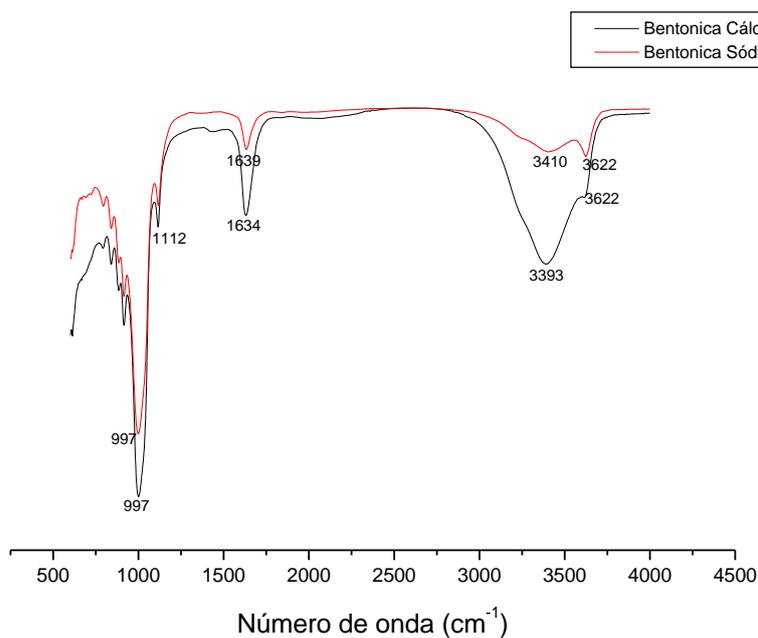


Figura 15– Espectro vibracional da bentonita sódica e bentonita cálcica

Outras bandas observadas nas bentonitas absorvem praticamente na mesma região e demonstra incoerência com relação a informação de livro do autor Silventein (2002) (DA LUZ, 2005), ao qual afirma que a somente a bentonita sódica apresenta vibração em 1459 cm<sup>-1</sup>. No nosso caso, não nos foi apresentado no espectro. Este fato será motivo para investigação à posteriori.

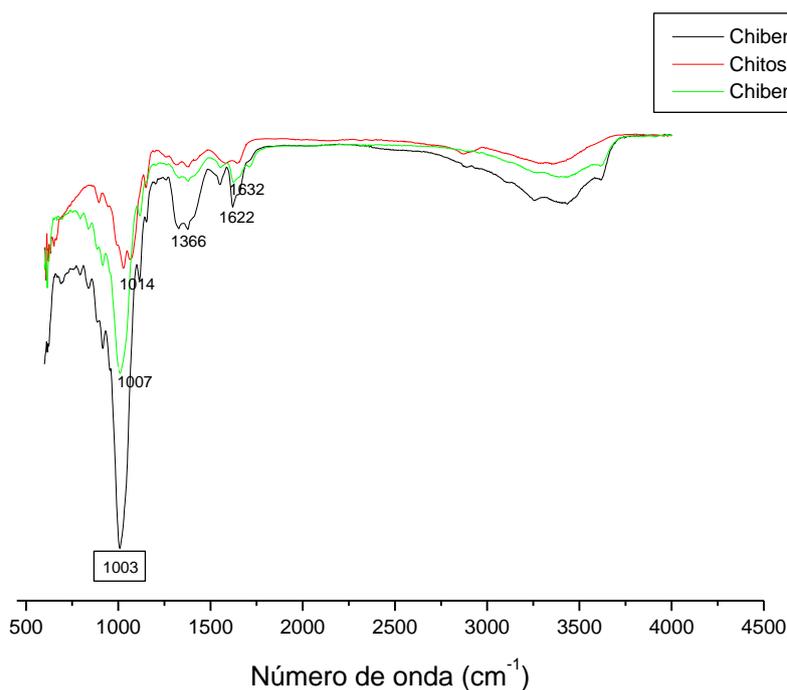


Figura 16 – Espectro vibracional da chibena (quitosana + bentonita sódica), chitosana (quitosana) e chibenca (quitosana + bentonita cálcica)

O espectro da Figura 16 mostra a compactabilidade do substrato quitosana com os argilominerais, indicando que provavelmente a quitosana não alterou o tipo de cristalinidade dos suportes e que se depositou no espaço interlamelar de ambos.

#### 4.3 Difractometria de Raios-X

Nas Figuras 17 e 18 tem os difratogramas das bentonitas sódica e cálcica. Os principais picos em ambos os argilominerais estão em 20 (ângulo  $2\Theta$ ) referente a 14,87 Angstroms, característico da distância interplanar e em 28 (ângulo  $2\Theta$ ) referente a esmectita.

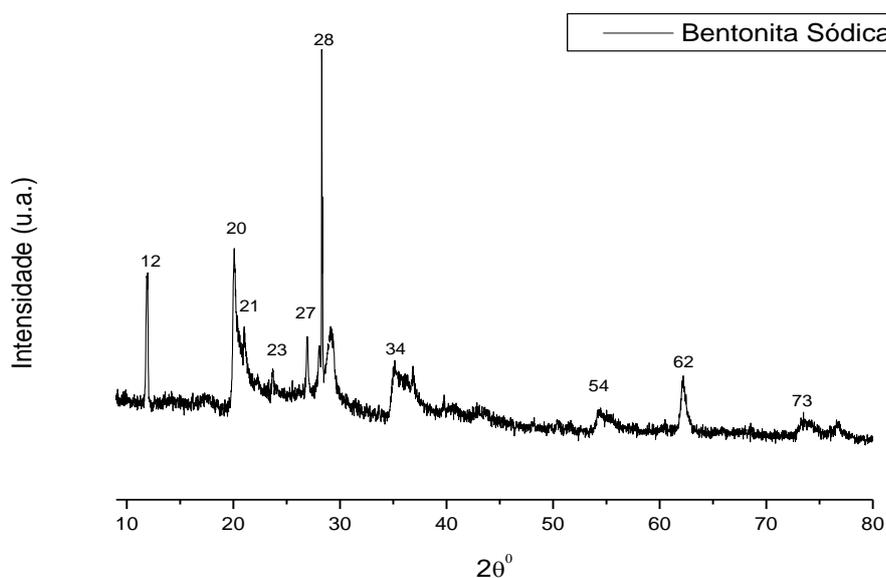


Figura 17 – Difratoograma da bentonita sódica

A Figura 18, também com linha de base prejudicada pelo difratômetro, apresenta o pico em 18 ( $2\theta^\circ$ ) proveniente do processo de cristalização promovido durante o procedimento experimental.

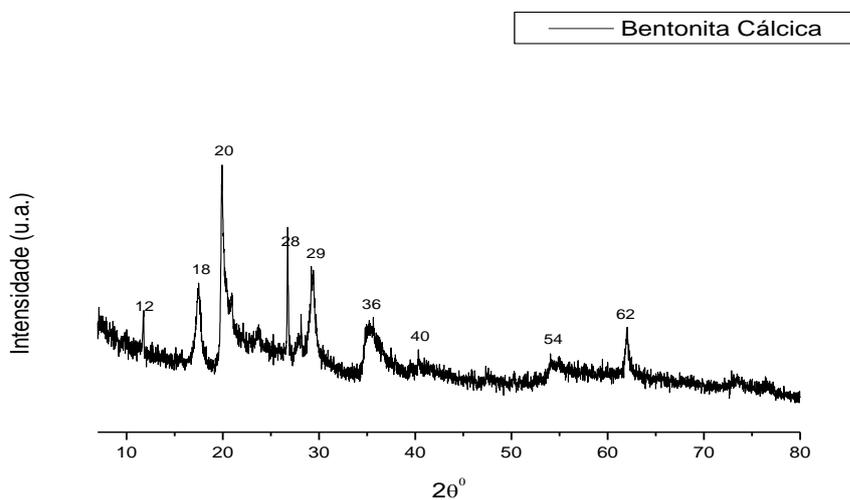


Figura 18– Difratoograma da bentonita cálcica

Enquanto que na Figura 19 é mostrado a quitosana e na Figura 20 a similaridade entre os sistemas bentonita sódica e bentonita cálcica.

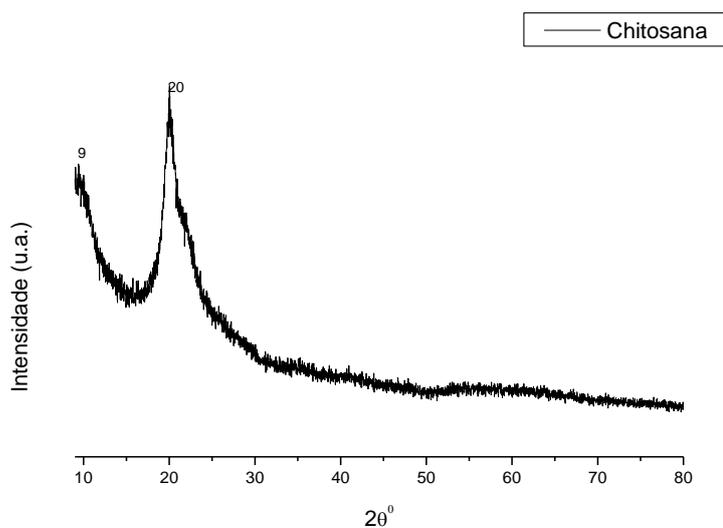


Figura 19 – Difratograma da chitosana (quitosana)

No Figura 19 surge um pico em  $9 (2\theta^\circ)$  a região amorfa da quitosana beta, conforme Lima, 2005.

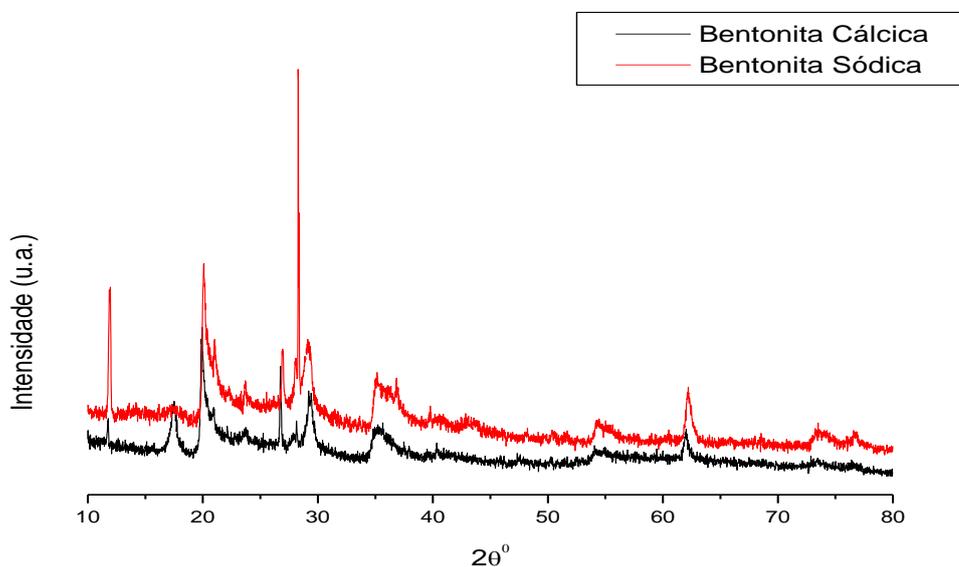


Figura 20 – Difratograma da bentonita sódica e bentonita cálcica

Na Figura 20, o que diferencia os dois tipos de bentonitas é o pico em  $18 (2\theta^\circ)$  referente ao processo de cristalização realizado com a bentonita cálcica.

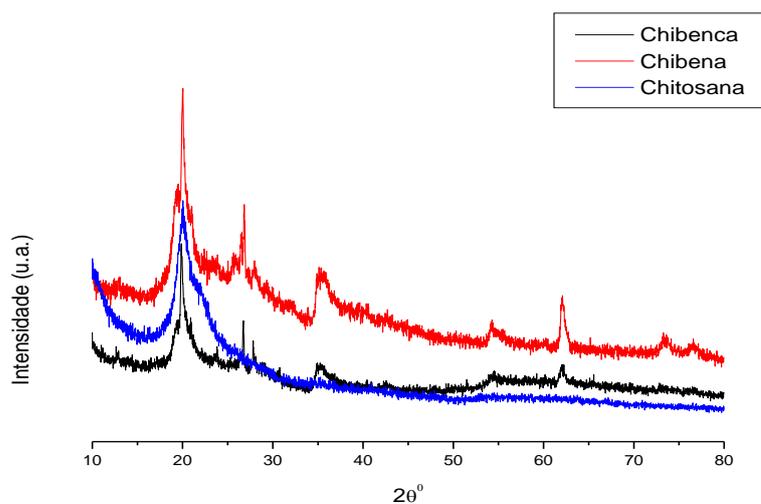


Figura 21 – Difratoograma dos produtos (quitosana + bentonita sódica) / (quitosana + bentonita cálcica) e da quitosana (quitosana)

Na Figura 21, os difratogramas demonstram a hidrofobicidade de todos os materiais, corroborando e reafirmando para a interação propícia da matéria-prima na formação destes compósitos.

E finalmente, sobre os difratogramas das Figuras 22 e 23, é possível realizar um estudo físico-químico das matérias-primas e dos produtos formados a partir do método Sherrer, que serve de parâmetro para comparar esses materiais, a partir hidrofobicidade e do grau de organização desses sistemas.

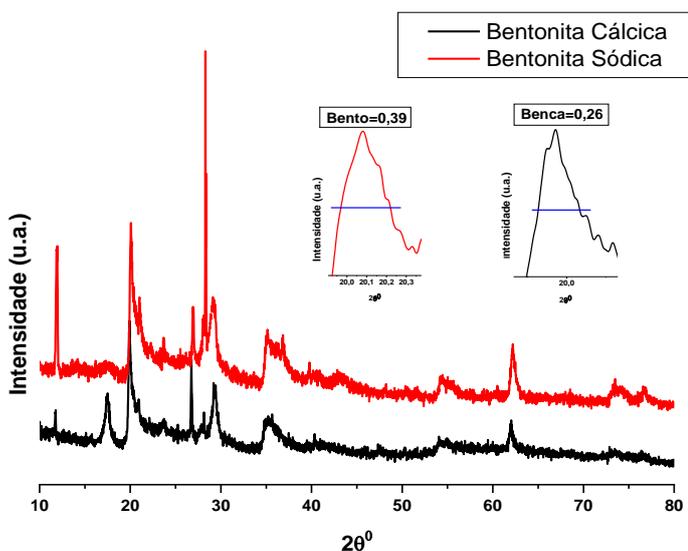


Figura 22 – Difratoogramas da bentonita cálcica e sódica com a determinação do valor da largura a meia altura.

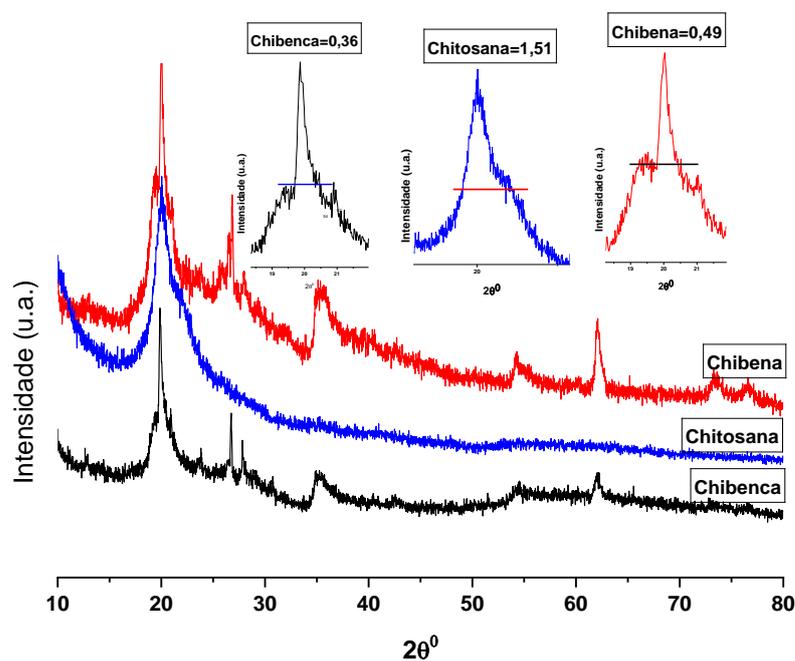


Figura 23 – Difrátogramas da Chitosana (quitosana) e dos produtos, Chibenca e Chibena com a determinação do valor da largura a meia altura

Os valores das medidas das larguras à meia altura dos picos de maior intensidade nos difratogramas, foram: 0,39; 0,26, respectivamente para a bentonita sódica e bentonita cálcica, 1,51 para a chitosana e para os compósitos formados: 0,36 e 0,49, respectivamente para (chitosana + bentonita cálcica) e (chitosana + bentonita sódica), ocorrendo o aumento do padrão de cristalinidade relativa.

## 5 CONCLUSÃO

Na espectroscopia FTIR, 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  $1584\text{ cm}^{-1}$  e  $3370\text{ cm}^{-1}$  estão associados à carbonila dos grupos N-acetil e hidroxila, respectivamente, para o cálculo do grau de desacetilação (STREIT, 2004). A banda em  $1632\text{ cm}^{-1}$  na bentonita sódica e em  $1622\text{ cm}^{-1}$  na bentonita cálcica são referentes à deformação angular e confirma a presença de água na região interlamelar e adsorvida por ligação de hidrogênio, 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 índices de cristalinidade ficaram acima e relativamente próximos aos valores originais das bentonitas, indicando a formação dos produtos.

O uso dos princípios da química verde e as caracterizações tiveram sucesso quando da obtenção dos nanocompósitos de quitosana-argilominerais, obedecendo a ausência de subprodutos, solventes menos ou atóxicos, matérias primas atóxicas, produtos atóxicos e lavagem com solventes guardados para posterior tratamento de

resíduo, além da obtenção de produtos com uso e aplicações na área biomédica, ambiental e industrial.

## REFERÊNCIAS

- ANASTAS, Paul T.; WILLIAMSON, Tracy C. (Ed.). **Green chemistry: designing chemistry for the environment**. American Chemical Society, 1996.
- ANDERSON, R. L. et al. Clay swelling—a challenge in the oilfield. **Earth-Science Reviews**, v. 98, n. 3-4, p. 201-216, 2010.
- AZEVEDO, V. V. C. et al. Quitina e Quitosana: aplicações como biomateriais. **Revista eletrônica de Materiais e processos**, v.2, n.3, p. 27-34, 2007.
- BATISTA, Anderson Marcio de Lima. **Síntese do padrão difratométrico de Óxido de Cério para determinação da largura instrumental**. Fortaleza-CE. Dissertação de Mestrado. 2013.
- CAENN, Ryen; DARLEY, Henry CH; GRAY, George R. **Composition and properties of drilling and completion fluids**. Gulf professional publishing (e-book), 2011.
- CAMPANA-FILHO, Sergio P. et al. Extração, estruturas e propriedades de  $\alpha$ -e  $\beta$ -quitina. **Química Nova**, v. 30, n. 3, p. 644, 2007.
- DA LUZ, Adão Benvindo; DE ALMEIDA, Salvador Luiz M. 9. Atapulgita e Sepiolita. **Rochas & Minerais Industriais**, p. 201, 2005.
- DE SOUZA SANTOS, Pérsio; SANTOS, Helena Souza. **Ciência e tecnologia de argilas**. E. Blucher, 1989.
- DUMAN, S. S.; ŞENEL, S. Kitosan ve veteriner alandaki uygulamaları. **Veteriner Cerrahi Dergisi**, v. 10, n. 3-4, p. 62-72, 2004.
- FIORI, Ana Paula Santos de Melo et al. Preparação e caracterização de nanocompósitos poliméricos baseados em quitosana e argilo minerais. **Polímeros**, v. 24, n. 5, p. 628-635, 2014.
- JANEGITZ, Bruno Campos et al. Desenvolvimento de um método empregando quitosana para remoção de íons metálicos de águas residuárias. **Química Nova**, v. 30, n. 4, p. 879-884, 2007.
- KORNMANN, Xavier; LINDBERG, Henrik; BERGLUND, Lars A. Synthesis of epoxy-clay nanocomposites: influence of the nature of the clay on structure. **Polymer**, v. 42, n. 4, p. 1303-1310, 2001.
- KUMPIENE, Jurate; LAGERKVIST, Anders; MAURICE, Christian. Stabilization of As, Cr, Cu, Pb and Zn in soil using amendments—a review. **Waste management**, v. 28, n. 1, p. 215-225, 2008.

KUMAR, Majeti NV Ravi. A review of chitin and chitosan applications. **Reactive and functional polymers**, v. 46, n. 1, p. 1-27, 2000.

KUMAR, Mukesh et al. Effect of glycidyl methacrylate (GMA) on the thermal, mechanical and morphological property of biodegradable PLA/PBAT blend and its nanocomposites. **Bioresource technology**, v. 101, n. 21, p. 8406-8415, 2010.

LIMA, I. S. **Quitosana e Quitosanas Química e Morforlogicamente Modificadas com Anidrido Succínico – propriedades, adsorção e termoquímica**. 2005. Tese de Doutorado. Campinas-SP, Universidade Estadual de Campinas, 127p.

LIMA, G. J. E. O. **Biodisponibilidade de cádmio, zinco e chumbo presentes em calcário comercial para o feijoeiro cultivado em três solos do Noroeste de Minas Gerais**. 2001. Dissertação de Mestrado. Lavras-MG, Universidade Federal de Lavras. 148p.

**MARKARIAN, J.** Automotive and packaging offer growth opportunities for nanocomposites, **Plastics, Additives and Compounding**, V.7, n.6, 2005.

MENDES, Adriano A. et al. Aplicação de quitosana como suporte para a imobilização de enzimas de interesse industrial. **Química Nova**, v. 34, n. 5, p. 831-840, 2011.

MERINSKA, D. et al. Polymer/clay nanocomposites based on MMT/ODA intercalates. **Composite Interfaces**, v. 9, n. 6, p. 529-540, 2002.

MIRANDA, Marcus Aurélio Ribeiro. **O limite de aplicação da equação de Scherrer**. Brasília-DF. Tese de Doutorado, 2017.

MUXIKA, A. et al. Chitosan as a bioactive polymer: Processing, properties and applications. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 105, p. 1358-1368, 2017.

MUNIZ, Francisco Tiago Leitão. **Estudo dos perfis pela teoria dinâmica da difração de Raios-X**. Brasília-DF. Dissertação de Mestrado, 2012.

MOCZO, Janos; PUKANSZKY, Bela. Polymer micro and nanocomposites: structure, interactions, properties. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 14, n. 5, p. 535-563, 2008.

OLIVEIRA, M. L. Bentonita. Sumário Mineral DNPM, p.41-42 USGS (2004). **Clays. Mineral Commodity Summaries**, p.48-49, 2004.

PAIVA, L. B.; MORALES, A. R.; DÍAZ, F. R. V. An overview on organophilic clays: properties, routes of preparation and applications. **Applied Clay Science**, v. 36, p. 2304-2318, 2007.

PRADELLA, José Geraldo da Cruz. Biopolímeros e intermediários químicos. **relatório técnico**, n. 84396-205, 2006.

POGGERE, Paula Andreia et al. Azul de metileno: propriedades e tratamentos. **Anais do III ENDICT–Encontro de Divulgação Científica e Tecnológica**, p. 2176-3046, 2011.

RINAUDO, Marguerite. Chitin and chitosan: properties and applications. **Progress in polymer science**, v. 31, n. 7, p. 603-632, 2006.

SANTOS, José E. dos et al. Caracterização de quitosanas comerciais de diferentes origens. **Polímeros**, v. 13, n. 4, p. 242-249, 2003.

SINGLA, A. K; CHAWLA, M. Chitosan: Some pharmaceutical and biological aspects-an update. **Journal of Pharmacy and Pharmacology**, v. 53, n. 8, p. 1047-1067, 2001.

SILVA, A. R. V.; FERREIRA, H. C. Argilas bentoníticas: conceitos, estruturas, propriedades, usos industriais, reservas, produção e produtores/fornecedores nacionais e internacionais. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 3, n. 2, p. 26-35, 2008.

SILVA, I. A. et al. Organofilização de argilas bentoníticas com tensoativos não-iônicos visando seu uso em fluidos de perfuração base óleo. **Cerâmica**, v. 58, n. 347, p. 317-327, 2012.

SILVA, Hélio SR; DOS SANTOS, Kátia SCR; FERREIRA, Elizabeth I. Quitosana: derivados hidrossolúveis, aplicações farmacêuticas e avanços. **Química Nova**, v. 29, n. 4, p. 776-785, 2006.

STREIT, Fernanda et al. **Estudo do aproveitamento do bagaço de maçã para produção de quitosana fúngica**. Santa Catarina-PR. Dissertação de Mestrado, 2004.

SHELDON, Roger A. Fundamentals of green chemistry: efficiency in reaction design. **Chemical Society Reviews**, v. 41, n. 4, p. 1437-1451, 2012.

UTRACKI, Leszek A. **Clay-containing polymeric nanocomposites**. iSmithers Rapra Publishing, 2004.

WU, Tzong-Ming; WU, Cheng-Yang. Biodegradable poly (lactic acid)/chitosan-modified montmorillonite nanocomposites: Preparation and characterization. **Polymer Degradation and Stability**, v. 91, n. 9, p. 2198-2204, 2006.

XI, Yunfei et al. Infrared spectroscopy of organoclays synthesized with the surfactant octadecyltrimethylammonium bromide. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 61, n. 3, p. 515-525, 2005.