



UNIVERSIDADE ESTADUAL DA PARAÍBA CAMPUS I
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA- CCT
CURSO DE LICENCIATURA EM QUÍMICA-LQ

JOSE OTALICIO DA COSTA MENDES

**UM RELATO DE EXPERIÊNCIA VIVENCIADO NO DESENVOLVIMENTO DE
UM PROJETO DE SÍNTESE DE POLÍMEROS**

CAMPINA GRANDE

2018

JOSE OTALICIO DA COSTA MENDES

**UM RELATO DE EXPERIÊNCIA VIVENCIADO NO DESENVOLVIMENTO DE
UM PROJETO DE SÍNTESE DE POLÍMEROS**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentada ao Programa de Graduação em Licenciatura em Química da Universidade Estadual da Paraíba, como requisito parcial à obtenção do título de Licenciado em Química.

Área de concentração: Química Inorgânica

Orientador: Prof. Dr. Ilauro de Souza Lima

CAMPINA GRANDE

2018

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.

M538r Mendes, José Otacílio da Costa.
Um relato de experiência vivenciado no desenvolvimento de um projeto de síntese de polímeros [manuscrito] / Jose Otacílio da Costa Mendes. - 2018.
60 p. : il. colorido.
Digitado.
Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Química) - Universidade Estadual da Paraíba, Centro de Ciências e Tecnologia, 2018.
"Orientação : Prof. Dr. Ilauro de Souza Lima ,
Coordenação do Curso de Licenciatura em Química - CCT."
1. Compósitos poliméricos. 2. Materiais inorgânicos. 3. Polímeros. I. Título

21. ed. CDD 546

JOSE OTALICIO DA COSTA MENDES

**UM RELATO DE EXPERIÊNCIA VIVENCIADO NO DESENVOLVIMENTO DE
UM PROJETO DE SÍNTESE DE POLÍMEROS**

Trabalho de Conclusão de Curso
apresentada ao Programa de Graduação
em Licenciatura em Química da
Universidade Estadual da Paraíba, como
requisito parcial à obtenção do título de
Licenciado em Química.

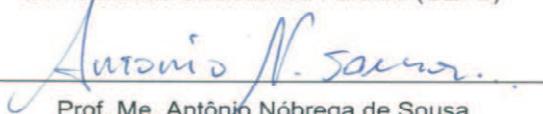
Área de concentração: Química
Inorgânica

Aprovada em: 4 / 12 / 2018.

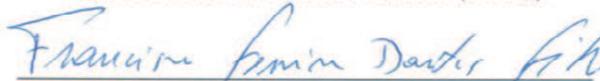
BANCA EXAMINADORA



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



Prof. Me. Antônio Nóbrega de Sousa
Universidade Estadual da Paraíba (UEPB)



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

AGRADECIMENTOS

- Agradeço ao professor Prof. Dr. Juracy Régis de Lucena Junior que serviu de exemplo para que eu me tornasse um profissional melhor a cada dia.
- Ao professor Prof. Dr. Ilauro de Souza Lima pelas leituras sugeridas ao longo desta orientação.
- Agradeço a banca de defesa do TCC Prof. Dr. Francisco Ferreira Dantas Filho e Prof. Me. Antônio Nóbrega de Sousa
- Aos funcionários da UEPB, pela presteza e atendimento quando nos foi necessário.
- Aos poucos colegas de classe pelos momentos de amizade e apoio e aos meus pais e irmãos por estarem lá.
- Agradeço a Deus

RESUMO

Numa pesquisa descritiva experimental, a metodologia experimental bem planejada propiciará a obtenção de sínteses e caracterizações que impulsionarão possíveis aplicações da proposição formulada. De igual modo, uma pesquisa descritiva com estudo de caso, se tornará um instrumento relevante para o entendimento amplo e delimitado dos conteúdos e conceitos envolvidos na pesquisa, bem como para identificar prováveis aplicações do tema na ciência e tecnologia. Este trabalho de conclusão de curso tem a finalidade principal a apresentação da síntese e estudo de caso para os compósitos, sob a forma de pó: biopolímero quitosana, combinando com os materiais inorgânicos bentonita sódica, bentonita cálcica e a vermiculita expandida, descrevendo as peculiaridades que tornam a pesquisa experimental fascinante, e ao mesmo tempo, operacionalmente dificultosa. Para tanto, foi realizado uma revisão bibliográfica consistente sob a perspectiva de um graduando do curso de licenciatura em química, para suportar a pesquisa experimental, como também, para nortear o estudo de caso. Metodologicamente, a pesquisa foi realizada em duas etapas: a) metodologia descritiva experimental, que consistiu nas sínteses proposta pelo projeto original e b) metodologia descritiva com estudo de caso, no qual foi apresentado as reais contribuições desta pesquisa, sobretudo sob uma narrativa descritiva e imparcial dos resultados obtidos sobre visão de um graduando no ensino de química. Os resultados obtidos conduziram uma discussão sobre a importância e propriedades dos materiais que serviram matéria-prima. As sínteses realizadas propiciaram maior envolvimento com os procedimentos laboratoriais, como pipetagem, montagens de sistema reacional e técnica de cristalização de produtos. Por outro lado, o estudo de caso, agregado aos procedimentos experimentais realizados, possibilitou a observância e valorização das atividades de síntese e caracterização de materiais, bem como, a comprovação *in locum* das dificuldades e desafios de uma pesquisa experimental em universidades de pequeno porte como a Universidade Estadual da Paraíba, devido a ausência de instrumentos disponíveis para a devida caracterização ou a dificuldade na pesquisa sem a proximidade de centrais analíticas para as caracterizações e possíveis estudos sobre aplicações dos materiais sintetizados. Enfim, a presente proposta foi relevante para concluir que uma síntese bem elaborada, se requer uma caracterização sofisticada, o que implicará no uso de técnicas instrumentais mais precisas e com alto grau de especificidade.

Palavras-Chave: Compósitos poliméricos. Materiais inorgânicos. Estudo de caso

ABSTRACT

In an experimental descriptive research, the excellent experimental methodology will provide the synthesis and characterization that will drive possible applications of the proposition. Likewise, a descriptive research with a case study will become a relevant instrument for the broad and delimited understanding of the contents and concepts involved in the research, as well as to identify probable applications of the theme in science and technology. The main purpose this work is to present the synthesis and case study for the composites powder: biopolymer chitosan, combining with the inorganic materials bentonites and expanded vermiculite, describing the peculiarities that make the experimental research fascinating, and at the same time, operationally difficult. Therefore, a consistent bibliographic review was carried out from the perspective of a graduate of the undergraduate course in chemistry, to support experimental research, as well as to guide the case study. Methodologically, the research was carried out in two stages: a) experimental descriptive methodology, which consisted of the syntheses proposed and b) descriptive methodology with the case study, which presented the real contributions of this research, especially under a descriptive and impartial narrative of the results obtained on vision of a graduate in the teaching of chemistry. The results obtained led to a discussion about the importance and properties of the materials that served as the raw material. The syntheses performed provided greater involvement with the laboratory procedures, such as pipetting, reactive system assemblies and product crystallization technique. On the other hand, the case study, added to the experimental procedures carried out, allowed the observance and valorization of the activities of synthesis and characterization of materials, as well as, the *in locum* verification of the difficulties and challenges of an experimental research in small universities as Universidade Estadual da Paraíba, due to the absence of instruments available for the proper characterization or the difficulty in the research without the proximity of analytical centers for the characterizations and possible studies on the applications of the synthesized materials. Finally, the present proposal was relevant to conclude that a well elaborated synthesis, requires a sophisticated characterization, which will imply the use of more precise instrumental techniques with a high degree of specificity.

Keywords: Polymer composites. Inorganic materials. Case study.

Sumário

1	INTRODUÇÃO	10
2	REVISÃO DE LITERATURA	13
2.1	POLÍMEROS INORGÂNICOS E BIOINORGÂNICOS	13
2.2	VERMICULITA	13
2.3	BENTONITA	16
2.4	QUITOSANA	19
2.4.1	NOVOS RUMOS NAS PESQUISAS	19
2.5	MATERIAIS HÍBRIDOS	21
2.6	COMPÓSITOS	22
2.7	TÉCNICAS EXPERIMENTAIS UTILIZADAS NA CARACTERIZAÇÃO DE POLÍMEROS	23
2.7.1	DIFRAÇÃO DE RAIOS-X	23
2.7.2	ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO	24
2.7.3	FOTÔMETRO DE CHAMA	25
2.7.4	TERMOGRAVIMETRIA (TG) E TERMOGRAVIMETRIA DIFERENCIAL (DTG)	25
2.7.5	RESSONÂNCIA MAGNÉTICA DE CARBONO 13, DE HIDROGÊNIO E SILÍCIO-29	26
2.7.6	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA E MICROSCOPIA DE TUNELAMENTO DE VARREDURA	27
2.7.7	ANÁLISE ELEMENTAR DE CARBONO, HIDROGÊNIO E NITROGÊNIO	27
3	METODOLOGIA	28
3.1	MATERIAIS, VIDRARIA E REAGENTES	28
3.1.1	MATERIAIS DE CONSUMO	28
3.1.2	VIDRARIA	29
3.1.3	EQUIPAMENTOS E ACESSÓRIOS	29
3.2	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	29
3.2.1	SÍNTESE DA QUITOSANA B COM BENTONITA SÓDICA	30
3.2.2	REAÇÃO DE TROCA IÔNICA PARA OBTENÇÃO DA BENTONITA CÁLCICA	31

3.2.3	INTERAÇÃO DO GEL DE QUITOSANA B E BENTONITA CÁLCICA EM PÓ	34
3.2.4	INTERAÇÃO DO GEL DE QUITOSANA COM VERMICULITA EXPANDIDA	34
3.2.5	CARACTERIZAÇÃO DAS SÍNTESES INTERROMPIDA E RETOMADA DA PESQUISA..	35
3.3	ESTUDO DE CASO	36
3.3.1	UM OLHAR SOBRE OS ASPECTOS DA METODOLOGIA CIENTÍFICA DA PESQUISA	38
3.3.2	ASPECTOS TÉCNICOS DA PESQUISA	41
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	45
5	CONCLUSÃO	48

1 INTRODUÇÃO

Atualmente na área de Química Inorgânica algumas vezes são esquecidos os aspectos que envolvem as ligações realizadas entre os átomos, podendo estar em quantidades maiores e menores na formação do esqueleto polimérico (BABEL; KURNIAWAN, 1985). Assim, é o aspecto visual o indicador relevante e eficaz para dizer se o material híbrido formado é estável e apresenta homogeneidade na sua constituição, cujas propriedades físico-químicas são verificadas a partir de técnicas de caracterização específicas.

As argilas são filossilicatos hidratados que, devido ao acontecimento de substituição isomórfica na sua estrutura cristalina lamelar, por exemplo no caso, de Si^{4+} por Al^{3+} , apresentam cátions trocáveis entre as lâminas e carecido a isto possuem alta capacidade de troca catiônica (NEUMANN *et al*, 2000).

Os materiais compósitos são muito importantes e de grande interesse em aplicações comerciais carecido às suas propriedades mecânicas, ópticas e térmicas que combinam a estabilidade térmica química dos materiais cerâmicos com a flexibilidade dos compostos e polímeros orgânicos. São também uma opção criativa para a pesquisa de novos materiais ainda não estudados. Eles, também, permitem o desenvolvimento de aplicações industriais inovadoras (SANCHEZ *et al*, 2005).

Os termos "*compósitos*" e "*híbridos orgânico-inorgânicos*" têm sido inadvertidamente empregados na literatura como sinônimos. Compósitos são materiais formados por alguma combinação de dois ou mais componentes ou fases distintas, frequentemente combinadas em escala macroscópica, os quais devem estar presentes em proporções aceitáveis maior que 5% (ARROYO *et al*, 2003), Já os materiais híbridos possuem ilimitadas probabilidades de combinação de compostos dando acima um interesse e uma curiosidade para descobrir novas combinações, podendo utilizar combinações de matérias que possuem grande desvantagens para acabar com essas desvantagens do material primário, com uma combinação adequada de matérias. O maior desafio na síntese de combinações híbridas é manter ou acentuar as propriedades mais interessantes e diminuir ou eliminar as propriedades indesejadas de cada membro (GOMEZ-ROMERO, 2001). Esse tipo de nano compósito, orgânico-inorgânico, pode potencialmente mostrar propriedades

híbridas sinérgicas provenientes tanto da argila como do polímero que o forma (NAZAR; ZHANG; ZINKWEG, 1992).

Híbridos orgânico-inorgânicos são formados pela combinação dos componentes tanto inorgânicos como orgânicos que exibem propriedades complementares, dando origem a um material híbrido, a fusão do orgânico com inorgânico, com propriedades distinguidas daquelas que lhe deram origem (SAEGUSA, 1995), essa área vem tendo um grande desenvolvimento desde a década de 80, possuem propriedades mecânicas, ópticas e térmicas de grande interesse no mercado comercial com várias aplicações, com a combinação da estabilidade térmica e química com a processabilidade e a flexibilidade dos compostos e polímeros inorgânicos, nessa área de híbridos se destacando a preparação de géis inorgânicos, impregnados por polímeros orgânicos (HIRATSUKA; SANTILI; PULCINELLI, 1995).

Enfim, a temática adotada é decorrente da linha de pesquisa desenvolvida na Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP-SP), que tem como matéria prima principal a quitosana, que formará compósitos com as variações sintetizadas da bentonita e vermiculita. Pelo fato de ser um trabalho de conclusão de curso de graduação, as sínteses ficaram limitadas a obtenção de material sob a forma de pó, em detrimento a confecção de esferas ocas e filmes poliméricos, que ainda se constituem temas de abordagem de pesquisa atual.

O trabalho experimental, que exige esforço, concentração e habilidades específicas para cada área de conhecimento, também é marcada por percalços e ensinamentos que dão ao pesquisador a formação necessária para desenvolver nele a capacidade de investigação, aprimoramento de técnicas e métodos de pesquisa, além de, principalmente, a busca de soluções imediatas para situações indeterminadas e aparentemente difíceis de serem solucionadas. Sob esta ótica, também a formação do licenciado em química adquire característica similar e de igual importância, pois o futuro docente deve saber lidar com situações inesperadas.

Neste trabalho monográfico tem-se como finalidade principal a apresentação da síntese e estudo de caso para os compósitos, sob a forma de pó: biopolímero quitosana, combinando com os materiais inorgânicos bentonita sódica, bentonita cálcica e a vermiculita expandida. Descrevendo as

peculiaridades que tornam a pesquisa experimental fascinante, e ao mesmo tempo, operacionalmente dificultosa. Tendo como objetivos específicos: a) síntese do compósito quitosana-bentonita sódica; b) síntese do compósito quitosana-bentonita cálcica e c) síntese do compósito quitosana-vermiculita expandida.

2 REVISÃO DE LITERATURA

2.1 POLÍMEROS INORGÂNICOS E BIOINORGÂNICOS

Os polímeros inorgânicos possuem condições de expor grupos hidroxilas em suas superfícies, cuja polaridade natural entre os átomos constituintes permite a formação de ligações de hidrogênio (ALBERTI; BEIN, 1996). “Química e tecnologia de polímeros formam uma das principais áreas de materiais e moléculas Ciência. Este campo afeta quase todos os aspectos da vida moderna, da eletrônica tecnologia, à medicina, à ampla gama de fibras, filmes, elastômeros e estruturas materiais dos quais todos dependem” (MARK, 2005, p.5). As moléculas de polímero têm muitas características especiais.

A argila como sendo um material natural que são encontrados carregados, que exibem metais nas superfícies externas, para contrabalançar as cargas existentes na constituição polimérica, normalmente na forma de cátions de metais alcalinos que em solução aquosa pode ser trocado por outro cátion que é também disperso em água, quando em condições de equilíbrio na interface sólido/líquido (DUC; GABORIAND; THOMAS, 2005).

No caso dos biopolímeros, alguns polissacarídeos merecem atenção quanto ao próprio material ou extraídos através de processos químicos, que são os mais explorados a celulose e a quitina que são os mais abundantes biopolímeros encontrados na natureza (CRINI, 2005).

2.2 VERMICULITA

O nome vermiculita vem do latim “vermiculus” que significa pequeno verme se deve a comparação do fato que o material se expande sob aquecimento, durante o qual suas partículas se movem de forma semelhante à dos vermes. A vermiculita é um silicato hidratado de magnésio, alumínio e ferro (LUZ; LINS, 2008). A vermiculita é um material de baixo custo, como sua aplicação é usado extensivamente como enchimento em plásticos, tintas, materiais à prova de fogo e concreto leve (KOGÉ *et al*, 2006).

As vermiculitas apresentam estrutura intermediária àquelas das micas, das cloritas e das esmectitas. O espaço interplanar basal das vermiculitas pode ser aumentado por pilarização (FERNANDES; DA SILVA, 2014) ou modificada organicamente, tornando-se organofílica pela ação de um agente surfactante (ELE *et al.*,2013). A fórmula química da vermiculita é: $(\text{Mg}, \text{Ca})_{0,3-0,45} \cdot (\text{H}_2\text{O})_n \{(\text{Mg}, \text{Fe}, \text{Al})_3 (\text{Al}, \text{Si})_4 \text{O}_{10}(\text{OH})_2\}$ (NESSE, 2000). Este mineral filossilicato tem uma estrutura de camadas que contém cátions para manter a neutralidade elétrica (PEREZZ-MAQUEDA *et al*, 2003).

Os cátions interlamelares neutralizantes são geralmente magnésio, que estão rodeados por água, eles também podem facilmente ser substituído por outros cátions em eletrólito concentrado, levando a mudanças na química da vermiculita que a torna útil na fabricação de diferentes produtos (LI; 2008) Explicando o processo de argilas expandidas, como no caso da vermiculita expandida, assim, a água interlamelar existente, quando da sua retirada pelo aquecimento rápido, faz com que o argilomineral se expanda e consequentemente produza uma melhoria nas propriedades físicas deste material (GOMES, 1986).

A vermiculita, vista na Figura 1, é um material inorgânico muito promissor para a indústria moderna, devido as suas importantes propriedades na confecção de materiais híbrido. Entretanto, neste projeto de pesquisa, ela e a bentonita serão exploradas sob as possibilidades de utilização de seus arranjos poliméricos para a formação de compósito convencional, nanocompósito intercalado e nanocompósito esfoliado, de acordo com a condição experimental encontrada. Pois, esta pesquisa se delimita ao estudo de propriedades físico-químicas de relevância restrita.

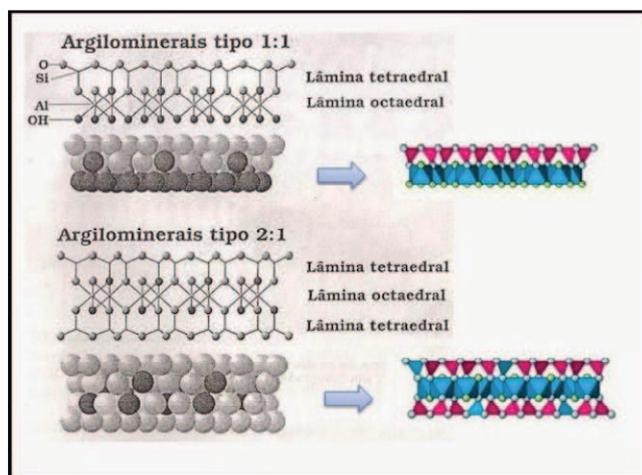


Figura 1 – Estrutura tridimensional de argilominerais tipo 1:1 e 2:1

Fonte: página do blog Mineralogia e Química do Solo

Endereço: <http://mineralogiaequimicadosolo.blogspot.com/2014/04/> Acessado em 28-04-2014

Enquanto a montmorilonita apresenta arranjo mineralógico de duas folhas tetraédrica para uma folha octaédrica, na relação 2:1, caracterizando estrutura padrão para as esmectitas, como a bentonita, já a vermiculita apresenta estrutura mineralógica de uma folha octaédrica para uma folha tetraédrica, na relação 1:1. Aspectos da pesquisa sobre vermiculita é destacado na Tabela 1.

Tabela 1 – Importância da pesquisa com vermiculita ao longo dos anos

DATA	ACONTECIMENTO
1824	A vermiculita foi descrita pela primeira vez por uma ocorrência em Millbury, Massachusetts.
1959	Relatório sobre exame de prospecto de vermiculita no Dist. de Fortymile, quadrângulo de Eagle (Alaska). Departament of Natural Resources/Division of Geological & Geophysical Surveys (DGGS) – EUA
1974	Início da pesquisa no Brasil. União da Associação Brasileira de Cerâmica (ABC), Associação Brasileira de Metalurgia, Materiais e Mineração (ABM) e Associação Brasileira de Polímeros (ABPol) na criação da revista Materials Research (Jornal Ibero-americano de Materiais
2000	Início da pesquisa em vermiculita na Universidade Federal da Paraíba (UFPB) com a Prof. Dra. Maria Gardênnia da Fonseca
2013	Modificação da superfície da vermiculita com o artigo Inorganic-organic hybrids originating from organosilane anchored onto leached vermiculite na Materials Research, Vol. 4, n.4 (ALVES; FONSECA; WANDERLEY, 2013).
2016	Publicação de artigo sobre vermiculita expandida: Thermal Degradation and Fire Performance of Plywood Treated With Vermiculite Expanded na Fire and Materials, p. 427-433 (WANG <i>et al.</i> , 2016).
2018	Materiais à prova de fogo aplicados com spray usam vermiculita, outros minerais e poliestireno expandido. Processo de Adsorção com Vermiculita Modificada: Organo-vermiculites modified by low-dosage Gemini surfactants with different spacers for adsorption toward p-nitrophenol na Colloids & Surfaces A: Plya. And Eng. Asp., Vol. 553, p- 601-611(YU <i>et al.</i> , 2018).

Fonte: grifo nosso

A vermiculita expandida apresenta vários tipos de aplicações, cujos os principais usos são em agregados para concretos leves, para isolamento térmico e acústico, para enchimento solto, remoção de camadas poluentes de petróleo em águas oceânicas, adsorvente para purificação de águas, etc. (PINTO, 1994).

2.3 BENTONITA

O título dado a argila bentonita foi derivado da localização do primeiro depósito comercial de uma argila plástica nos Estados Unidos. A bentonita na presença de humidade aumenta o volume inicial várias vezes, temos essa característica de bentonita uma de suas propriedades (DARLEY; GRAY, 1988). Também possui propriedades de 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 m²/g, propriedades de intercalação de outros componentes entre as camadas e resistência à temperatura e a solventes (PAIVA; MORALES; DIAZ, 2008).

A Bentonita é rocha de origem ígnea constituída por um argilomineral montmorilonítico (esmectítico), desenvolvido pela desvitrificação e subsequente alteração química de um material vítreo é usualmente um tufo ou cinza vulcânica em ambientes alcalinos de circulação restrita de água e tem propriedades peculiares e valiosas que vem despertando muito interesse e especulação, mas tem havido pouco acordo quanto à natureza física ou química da bentonita (ROSS; SHANNON, 1926).

Os argilominerais são silicatos de Al, Fe e Mg hidratados, com estruturas cristalinas em camadas. Devido à sua estrutura peculiar, esses silicatos são chamados mais precisamente de filossilicatos, uma vez que sua estrutura é formada pelo empilhamento de folhas ou camadas ou, ainda, lamelas. Essas lamelas são constituídas por folhas contínuas de tetraedros SiO₄, compartilhados em duas dimensões e ordenados de forma hexagonal, condensados com folhas octaédricas de hidróxidos de metais tri e bivalente,

nos quais possui comumente os íons Al^{3+} , Mg^{2+} , Fe^{3+} ou Fe^{2+} ocupando sítios octaédricos (COELHO; SANTOS, 2007) (BRIGATTI; GALÁN; THENG, 2013). A definição dos diferentes grupos de argilominerais é feita de acordo com o modo como as folhas tetraédricas e octaédricas se arranjam, formando lamelas: quando uma folha tetraédrica se liga a uma folha octaédrica - 1:1, a exemplo, caulinitas; ou ainda, quando uma folha octaédrica se encontra entre duas folhas tetraédricas - 2:1, a exemplo, as esmectitas (BERGAYA; LAGALY, 2013; SANTOS, 1989).

As esmectitas constituem um grupo de filossilicatos hidratados que são constituídas de lamelas formando um arranjo estrutural tipo 2:1(T-O-T), uma folha de tetraedros (T) de sílica ligados pelos oxigênios localizados nos vértices da base e uma folha de octaedros (O) de alumínio, sendo ligados pelas faces laterais (BERGAYA; LAGALY, 2013) (SILVA; FERREIRA, 2008). Seus espaços interlamelares passam a ser ocupados por cátions inorgânicos livres (Mn^+), como por exemplo, Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , e água, para contrabalancear cargas negativas. Essas cargas são geradas quando átomos com cargas diferentes das do alumínio e/ou do silício substituem alguns dos átomos na estrutura cristalina do argilomineral provocando um desbalanceamento elétrico na estrutura das camadas. Os cátions interlamelares são responsáveis pelo empilhamento da estrutura lamelar e uma vez hidratados, são passíveis à troca, permitindo a intercalação de moléculas. Sendo assim, o espaço existente entre as camadas pode ser utilizado na obtenção de nanocompósitos (SILVA; FERREIRA, 2008) (NETO; TEIXEIRA-NETO; TEIXEIRA-NETO, 2009). Representa-se a montmorilonita sódica na Figura 2.

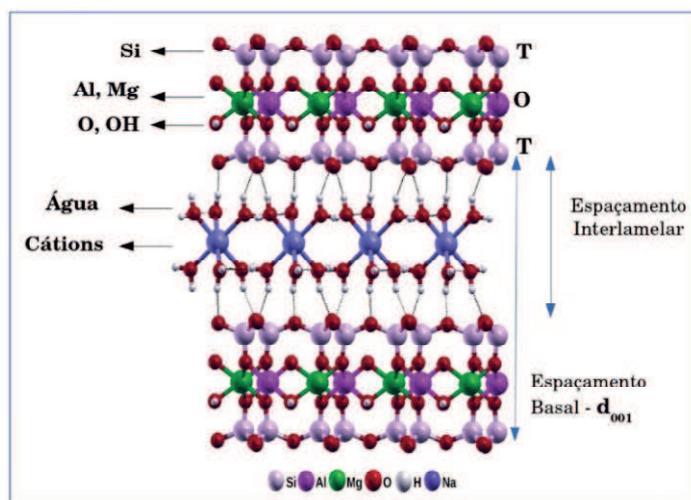


Figura 2 – Estrutura da montmorilonita sódica
Fonte: Grupo de Físico-química e Interfaces (GFQSI)
da Universidade Federal de Juiz de Fora (UFJF)
Acessado em 28-04-2014

Alguns argilominerais podem conter uma fração com dimensões nanométricas e têm sido bastante utilizados em nanocompósitos, tais como os argilominerais pertencentes ao grupo das esmectita como, por exemplo, as montmorilonitas, hectoritas e saponitas, paligorsquita, sendo a montmorilonita a mais importante delas (SANTOS, 1989) (MCCABE; ADAMS, 2013) (GALIMBERTI; CIPOLLETTI; COOMBS, 2013).

A importância da montmorilonita mais popular, a bentonita, é apresentada na Tabela 2, onde é ressaltado a sua relevância na pesquisa.

Tabela 2 – Importância da pesquisa com bentonita ao longo dos anos

DATA	ACONTECIMENTO
1898	O termo bentonite, que é uma formação geológica em Montana, Wyoming, Dakota do Norte, Dakota do sul, Colorado, Kansas e Nebraska, perto de Rock River, Wyoming, foi nomeado por Wilbur C. Knight em 1898 (HOSTERMAN.; PATTERSON, 1522).
1974	Início dos congressos bianuais (CEBCiMat) no Brasil, promovido pela União da Associação Brasileira de Cerâmica (ABC), Associação Brasileira de Metalurgia, Materiais e Mineração (ABM) e Associação Brasileira de Polímeros (ABPol).
1978	Publicação do livro: Bentonites Geology, Mineralogy, Properties and Uses pela Elsevier Scientific Publishing Company Amsterdam
2001	Processo de adsorção sobre bentonita modificada organicamente: Adsorção de Dodecil sulfato de sódio sobre Bentonita Organofílica, publicada na Applied Clay Science, Vol. 18, p-173-181 (RODRÍGUEZ-SARMIENTO; PINZÓN-BELLO, 2001).
2012	Início da pesquisa na Universidade Estadual da Paraíba (UEPB) com a Profa. Edilane Laranjeira Pimentel. Participação no 20º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciências de Materiais (CEBCiMat)
2018	23º CEBCiMat em Foz do Iguaçu (PARANÁ) de 4 a 8 de novembro

Fonte: grifo nosso

Tanto a bentonita como a vermiculita, e os seus materiais híbridos e compósitos derivados constituem atividades de pesquisas passíveis de participação nos congressos do CEBCiMat, com provável publicação na revista ibero-americana Materials Reseach.

2.4 QUITOSANA

A quitosana é um biopolímero obtido da desacetilação da quitina, constituinte de exoesqueletos de crustáceos e outros animais marinhos que também é considerado o maior constituinte para os crustáceos e outros animais marinhos (MATTEUS, 1997).

A quitosana vem sendo utilizada no tratamento de águas, produção de cosméticos, drogas e medicamentos, aditivos alimentícios, membranas semipermeáveis e no desenvolvimento de biomateriais (MATHUR; NARANG. 1990).

A quitosana é um poliaminossacarídeo natural sintetizado a partir da desacetilação da quitina, que é um polissacarídeo constituído predominantemente por cadeias não ramificadas de β - (1-4) 2-acetoamido-2-desoxi-d-glicose (MONTEIRO; AIROLDI, 2005). A quitina é um dos mais abundante biopolímero encontrado na natureza, após a celulose, entre os biopolímeros encontrados na natureza, é conhecida como o segundo biopolímero mais abundante, extraído de vegetais e pequenos animais, tal como obtido possui baixa capacidade de reação devido às ligações entre cadeias impossibilitando a disponibilidade de grupos que potencialmente poderiam interagir com outros centros reativos. Apesar de sua grande abundância, quase igual ao da celulose, seu emprego é limitado, principalmente devido à sua fraca solubilidade. Para que o uso desse material seja aumentado é necessário que processos químicos possam viabilizar grupos reativos nas cadeias poliméricas e esta é tendência natural para tornar aproveitáveis os recursos naturais (RABEA *et al.*,2003).

2.4.1 Novos rumos nas pesquisas

O atual estágio de congregação de comunidades científicas em torno da pesquisa da quitina e quitosana no mundo é apresentado na Tabela 3.

Tabela 3 - Rumo das pesquisas sobre quitina e quitosana ao longo dos anos

DATA	EVENTO
1811	Braconnot isola a quitina a partir de cogumelos
1977	Lançamento do livro: Chitin e 1ª Conferência Internacional sobre Quitina (EUA)
1978	Lançamento do livro da 1ª Conferência Internacional sobre Quitina
1986	Lançamento do livro: Chitin in Nature and Technology
1995	Criação da European Chitin Society
1997	Lançamento do livro: Chitin Handbook e VII Conferência Internacional sobre Quitina e Quitosana (ICCC) (Lyon/França)
2000	1º Simpósio Ibero-americano de Quitina (SIAQ) (Havana/Cuba)
2002	2º Simpósio Ibero-americano de Quitina (SIAQ) (Acapulco/México)
2003	1ª Conferência da Sociedade Europeia de Quitina. IX ICC (Montreal/Canadá)
2004	3º Simpósio Ibero-americano de Quitina (SIAQ) (Córdoba/Espanha)
2005	Reestruturação da Sociedade Europeia de Quitina
2007	IV SIAQ. VIII ICC (Natal/Brasil)
2009	IX ICC (Taipei/Taiwan)
2010	V SIAQ (Santiago/Chile)
2011	X ICC e X Encontro da European Chitin Society (Montpellier/França)
2012	VI SIAQ e XII ICC (Fortaleza/Brasil)
2013	XI European Chitin Society (Porto/Portugal) X Simpósio da Quitina e Quitosana da Asia-Pacífico e 26º Simpósio Japonês de Quitina e Quitosana - Yonago/Japão
2015	VII SIAQ. XIII ICC. XII European Chitin Society (Nuevo Vallarta/México)
2016	XI Simpósio da Quitina e Quitosana da Asia-Pacífico e 5º Simpósio da Sociedade Indiana de Quitina e Quitosana – Kochi/Índia
2017	VIII SIAQ e XIII European Chitin Society (Sevilha/Espanha)
2018	XXIX International Carbohydrate Symposium (ICS 2018) (Lisboa/Portugal)
2019	25th International Symposium on Glycoconjugates (Milan/Itália) e XX European Carbohydrate Symposium (Eurocarbo 20) (Leiden/Holanda)

Fonte: grifo nosso.

A pesquisa que teve início no Séc. XIX com Braconnot com a quitina e um grupo harmônico, a partir da realização de Conferências, logo também concentrou forças em torno da quitosana, porém tornou-se hegemônica e concentrada na Europa, Japão, Índia e alguns países ibero-americanos, dando origem aos Simpósios Internacionais, Sociedades e Conferências Internacionais sobre Quitina e Quitosana, criando comunidades científicas com diretrizes pouco aglutinantes.

2.5 MATERIAIS HÍBRIDOS

Os materiais híbridos são sistemas de origem orgânica e inorgânica ou biomaterial que constituem uma classe especial de materiais com várias funções, são de grande interesse em aplicações comerciais devido às suas propriedades mecânicas, os materiais híbridos também podem ser chamados de matérias compósitos que se combinam, geralmente por uma relação sinérgica, induzindo a formação de novos materiais com propriedades complementares e características únicas diferentes dos materiais originais que desenvolveram o híbrido (SANCHEZ et al, 2005). As novas tecnologias requerem materiais com combinação de propriedades, os materiais híbridos que, normalmente, não são encontradas nos materiais convencionais. Neste cenário, os materiais híbridos surgem como uma alternativa para a obtenção de novos materiais com características multifuncionais e potencialidade para aplicações nas mais diversas áreas. (MITZI, 2001). O desenvolvimento na área de materiais híbridos tem sendo aumentado desde a década de 80, com o preparo de géis inorgânicos impregnados por polímeros orgânicos em realce (AIROLDI; DE FARIAS, 2004).

Os materiais híbridos possuem controle da estrutura inorgânica por um componente orgânico revelando uma diferença em uma hierarquia estrutura interativa em matérias (STUPP; BRAUN 1997), tem atraído muita atenção devido ao potencial de combinar diferentes propriedades dos componentes orgânicos e inorgânicos e orgânicos em um composto molecular único. Cada material nessa combinação inorgânica e orgânica possuem características distintas Os matérias orgânicos possuem flexibilidade estrutural,

processamento conveniente, sintonizáveis propriedades eletrônicas, fotocondutividade, luminescência eficiente, e o potencial para semicondutores e até mesmo comportamento metálico e já os inorgânicos para essa transformação no híbrido fornecem o potencial para altas mobilidades de operadoras, capacidade de uma gama de propriedades magnéticas e dielétricas, e estabilidade térmica e mecânica. Com essa combinação o híbrido possui novas características do material de origem, novos fenômenos e aprimoramentos (HONG; ISHIHANA; NURMIKKO, 1992).

Como os materiais híbridos possuem grande multiplicidade de combinações e são facilmente preparados, com mudanças nas propriedades mecânicas tem uma grande aplicabilidade no mercado e nas indústrias (ZOPPI, 1997)

2.6 COMPÓSITOS

Materiais Compósitos são formados pela combinação de dois ou mais diferentes materiais, formando um novo material de origem com propriedades únicas e sinérgicas, desiguais daquelas de seus componentes individuais. Concreto, madeira, tintas e fibras de vidro são exemplos de materiais compósitos (ZARBIN, 2007). São combinados em uma escala macroscópica para formação de um material novo, com propriedades diferentes dos que deram origem. A chave é o exame macroscópico de um material em que os componentes podem ser identificados a olho nu, diferentes materiais podem se combinados em escala macroscópica. A vantagem de materiais compósitos que eles geralmente exibem melhores qualidades de seus componentes ou constituintes e muitas vezes adquirem alguma qualidade que nenhum dos constituintes possui (JONES, 2014).

Os recursos naturais no planeta terra foram largamente usados e ligeiramente apareceram os primeiros compósitos que com o tempo foram sendo substituídos por materiais mais resistentes como a madeira e o metal. Os compósitos possuem diversas aplicações depende da facilidade de acesso e aplicação das técnicas de fabricação exigidas por cada sector industrial. Com o passar dos anos o fabrico de compósitos constitui um procedimento que

pretende atingir valores óptimos de parâmetros como a forma, massa, força, durabilidade, rigidez, custos, etc. Assim, a crescente ampliação de novas tecnologias de fabrico de compósitos é acompanhado pela alteração e melhoramento destes próprios parâmetros. (VENTURA, 2009).

A rigidez de compósitos unidirecionais pode ser definida por relações apropriadas de tensão-deformação, a rigidez dos compósitos unidirecionais é governada pela mesma relação tensão-deformação. Isso é válido para materiais convencionais, apenas o número de independentes as constantes são quatro para compósitos e duas para matérias convencionais (TSAI, 2018).

2.7 TÉCNICAS EXPERIMENTAIS UTILIZADAS NA CARACTERIZAÇÃO DE POLÍMEROS

2.7.1 Difração de Raios-x

A difração de raios-X está entre as técnicas mais empregadas para a caracterização de compostos inorgânicos, foi explicada por W. L. Bragg. A radiação incide no cristal e é refletida por cada um dos planos de átomos paralelos. Os feixes difratados se desenvolvem quando as reflexões produzem interferências construtivas (KITTEL, 1996).

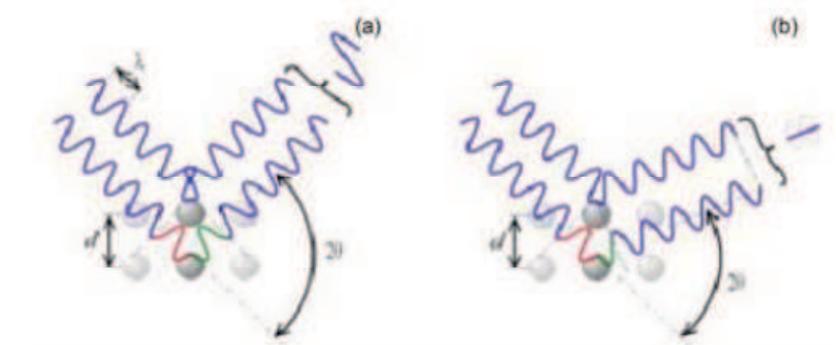


Figura 3 - Difração de raios-X (a) interferência construtiva (b) interferência destrutiva
Fonte: DHANIAL, S. K. YOUNG L. & STORER P. (2006).

A técnica de difração de raio x é a mais indicada para a determinação das fases cristalinas entre várias técnicas de caracterização de matérias, na

maioria dos sólidos, os átomos se organizam em planos cristalinos separados um dos outros por distância da mesma ordem de grandeza dos comprimentos de onda dos raios x, “Ao incidir um feixe de raios X em um cristal, o mesmo interage com os átomos presentes, originando o fenômeno de difração. A difração de raios X ocorre segundo a Lei de Bragg” (ALBERS *et al*, 2002, p. 34).

2.7.2 Espectroscopia de Infravermelho

Espectroscopia de infravermelho é um método baseado nas vibrações dos átomos de uma molécula. O instrumento usado nessa técnica é o espectrômetro de infravermelho que estão no comércio desde a década de 1940. Naquela época, os instrumentos dependiam de prismas para atuar como elementos dispersivos. Como o avanço dos computadores a técnica de espectroscopia de infravermelho fez também um grande avanço (STUART, 2005).

A descoberta da técnica de infravermelho foi em 1800, por Wilhelm Herschel quando realizou experimentos que ajudou no entendimento e avanço do estudo de espectros, marcando assim a descoberta dessa técnica.

Ele colocou o bulbo de um sensível termômetro nas várias regiões de um espectrômetro solar e observou o aumento da temperatura deste termômetro em relação a um semelhante que foi mantido fora do espectro. Seus resultados indicaram um aumento de 2 "no violeta, 3,5 'no verde e 7' no vermelho, assim mostrando que a energia radiante estava presente em todas as partes do espectro visível. Em seguida, ele começou a estimar os brilhos relativos das várias partes do espectro e encontrou um máximo decidido no verde e amarelo. O fato de que as curvas de distribuição para o calor e a luz não concordaram foi perturbado, e ele o levou a procurar o máximo da curva de calor (BARNES; BONNER, 1937, p. 564).

A posição aproximada de uma faixa de absorção de infravermelho é verificada pelas massas vibrantes e pelo tipo de ligação, a posição perfeita pelos efeitos de retirada ou doação de elétrons do ambiente intra e intermolecular e pelo acoplamento com outras vibrações. A força de absorção

aumenta com o aumento da polaridade das ligações vibratórias (BARTH, 2007).

2.7.3 Fotômetro de chama

A fotometria de chama é conhecida como uma técnica analítica bem simples, o procedimento dessa técnica é baseado em espectroscopia atômica, a amostra contendo cátions metálicos é inserida em uma chama e analisada pela quantidade de radiação emitida pelas espécies atômicas ou iônicas, quando retorna para o estado fundamental, liberando parte da energia recebida na forma de radiação, em comprimentos de onda característicos para cada elemento químico (SKOOG; WEST.; KOLLER, 1994). Mesmo sendo uma técnica bem simples. Diversos conceitos importantes estão envolvidos do desenvolvimento de experimentos usando essa técnica, desde os princípios de espectroscopia chegando até no tratamento de dados estatísticos, passando pelo preparo de amostra e eliminação de interferências (LAJUNEN, 2007).

2.7.4 Termogravimetria (TG) e Termogravimetria Diferencial (DTG)

As análises Termogravimetria(TG) e Termogravimetria Diferencial (DTG) “são os principais métodos analíticos desenvolvidos na investigação continua as mudanças físicas e químicas quando a temperatura de uma amostra é alterada”(ELBAZ et al.,20015, p. 7825). Termogravimetria é uma técnica na qual a massa de uma substância é medida em função da temperatura, enquanto a substância é submetida a uma programação controlada de temperatura (MACKENZIE, 1979).

A análise termogravimétrica é muito usada como procedimento para investigar a decomposição térmica de polímeros e também avaliar suas estabilidades térmicas respectivas (FLYNN; WALL,1966). Os métodos térmicos encontram amplo aproveitamento tanto no controle de qualidade quanto na pesquisa de produtos industriais. (SKOOG; HOLLER; NIEMAN, 2001).

Durante a análise termogravimétrica, o produto é gerado com o aumento da temperatura e retirado do ambiente com o sistema de passagem de gás, sem deixar a reação atingir equilíbrio químico. Desse modo, essa etapa será registrada como uma perda de massa.

Uma prática de saída descoberta é a sobreposição da curva de termogravimetria diferencial, que representa a derivada da primeira curva, ou seja, dM/dT por T , sendo considerada a temperatura de eliminação o pico. Desse modo, por exemplo, as adjacentes reações endotérmicas serão caracterizadas por três mínimos na curva de DTG (GAISFORD; KETT; HAINES, 2016).

2.7.5 Ressonância magnética de carbono 13, de hidrogênio e silício-29

A ressonância magnética de carbono 13 tem várias complicações que não são encontradas na ressonância magnética de prótons. A ressonância magnética de carbono 13 é muito menos sensível ao carbono do que a ressonância magnética de hidrogênio uma vez que a maior isótopo de carbono, a Carbono 12 isótopo tem um número quântico de spin igual a zero e por isso não é magneticamente ativa, e portanto não detectáveis por ressonância magnética, apenas a muito menos comum a isótopo carbono 13, naturalmente presente em 1,1% de abundância natural, é magneticamente ativo com um número quântico de spin de $1/2$, detectáveis por ressonância magnética. Com apenas alguns núcleos de carbono 13 presentes na ressonância do campo magnético, embora isso pode ser superado através de um enriquecimento isotópico de, por exemplo proteína amostras (SILVERSTEIN, 2014).

Ímãs de campo alto com orifícios internos capazes de aceitar tubos de amostra maiores, tipicamente 10 mm de diâmetro para ressonância magnética de carbono 13 versus 5 mm para ressonância magnética de hidrogênio, o uso de reagentes de relaxamento (CAYTAN, 2007).

Segundo Lippmaa girar o ângulo mágico na ressonância magnética nuclear de silício-29 poderia ser usada para estudar a conectividade de o tetraedro de sílica achado no cristalino silicato (LIPPMAA, 1980).

2.7.6 Microscopia eletrônica de varredura e microscopia de tunelamento de varredura

A microscopia de varredura possui várias etapas gerais do procedimento de amostras devido a condições natural hidratada, a amostra biológica proporciona relativa complexibilidade de processamento; somente objetos rígidos como sementes, espículas, etc. podem ser observados no MEV com tratamento preliminar mínimo. Na sua grande maioria, o preparo das amostras inclui diversas etapas (SILVEIRA, 1989). Sendo utilizado no esse processo de microscopia o equipamento microscópio eletrônico de varredura conhecido pela sigla “MEV” que utiliza um feixe de elétrons no lugar de fótons utilizados em um microscópio óptico convencional, que permite solucionar o problema de resolução relacionado com a fonte de luz branca (DEDAVID; GOMES; MACHADO, 2007).

A microscopia de tunelamento foi inventada nos anos 80, um grande invento naquela época que permitiu o desenvolvimento de uma variedade enorme de possibilidades de interação com o mundo manométrico. O mecanismo básico que aceita o funcionamento do microscópio de tunelamento é bastante simples (MEDEIROS-RIBEIRO, 2005). O princípio da microscopia de tunelamento incide essencialmente em analisar uma ponta de metal com um eletrodo em junção do túnel sobre a superfície para ser investigado com um segundo eletrodo (BINNIG; ROHRER, 1983).

2.7.7 Análise elementar de carbono, hidrogênio e nitrogênio

A análise elementar é um procedimento adequado para análise de quitosana na ausência de proteína residual (BRUGNEROTTO et al, 2001).

Análise elementar de carbono, hidrogênio e nitrogênio é um tipo de análise elementar realizada pela combustão da amostra a 1200 graus celsius em um fluxo de gás não reativo e excesso de oxigênio e coleta dos produtos (CO₂, H₂O e NO_x). As massas desses produtos de combustão podem ser

usadas para calcular a composição da amostra desconhecida (Royal Society of Chemistry, 2018).

3 METODOLOGIA

3.1 MATERIAIS, VIDRARIA E REAGENTES

3.1.1 Materiais de consumo

Os materiais de consumo utilizados são apresentados no Quadro 1, conforme suas procedências e grau de pureza.

Quadro 1 – Especificações de materiais reagentes e solventes

Ácido acético glacial		CH ₃ COOH	99,70%
Chemco			
Ácido nítrico	HNO ₃	65,00%	Neon
Álcool metílico	CH ₃ OH	99,99%	Neon
Água deionizada	----	---	----
Cloreto de cálcio		CaCl ₂	96,00%
Dinâmica			
Clorofórmio	CHCl ₃	99,80%	Fmaia
Éter etílico	(C ₂ H ₅) ₂ O	99,99%	Vetec
Tetracloro de carbono		CCl ₄	99,50%
Dinâmica			
Trietilamina	C ₈ H ₁₅ N	99,00%	Vetec

Grifo nosso. **Fonte:** adaptada dos procedimentos experimentais

3.1.2 Vidraria

- Sistema de filtração a vácuo
- Funil de Buchner
- Kitassato
- Compressor de ar
- Baker 250 mL
- Bastão de vidro
- Balão volumétrico 125 mL e 250 mL
- Pipeta graduada e volumétrica 10 mL e 5 mL
- Bastão de reação 125 mL
- Dessecador
- Proveta 50 mL

3.1.3 Equipamentos e Acessórios

- Pinceta
- Espátula
- Spindorf
- Suporte universal de ferro
- Agitador magnético / modelo: 752A / marca: FISATON
- Balança semianalítica / marca: Celtak
- Estufa / marca: QUIMIS
- Evaporador rotativo (rotavapor)
- Agitador magnético / marca: nova técnica

3.2 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

O pó de quitosana β foi caracterizado e obtido por trabalho experimental desenvolvido na tese de doutoramento de LIMA (2005), cujo grau de desacetilação encontrado foi GD =80%, enquanto que a bentonita sódica e vermiculita foram fornecidos pela Profa. Dra. Edilane e Profa. Dra. Maristela, respectivamente caracterizados, nos trabalhos experimentais da Profa. Dra.

Edilane Laranjeira e Profa. Dra. Maria Gardênnia. Sendo que a vermiculita foi expandida por maçarico para solda, cuja temperatura alcança os 1500 °C.

Inicialmente, as matérias primas foram submetidas aos testes de solubilidade, como procedimento inicial para qualquer trabalho experimental. Todas as matérias primas testadas no Laboratório de Tecnologia Química (LETEQ) apresentaram solubilidade em ácido acético.

3.2.1 Síntese da Quitosana β com Bentonita Sódica

3.2.1.1 Preparação do Gel de Quitosana

Inicialmente, 0,50 g de quitosana β em pó foi adicionada a 20,0 mL de uma solução de 10% de HNO_3 , que permaneceu sob agitação mecânica, com rotação de 6 rpm por um período de 2h. As Figuras 4 e 5 mostram o começo da pesquisa.



Figura 4 – Determinação da massa de quitosana β com GD = 80%



Figura 5 – Síntese de gel de quitosana β a partir do pó de quitosana com GD = 80%

3.2.1.2 Reação do Gel de Quitosana β com Bentonita Sódica em Pó

Ao gel de quitosana foi adicionado 1,00 g de bentonita sódica, contidos num Becker de 250 mL, ao qual ficou sob agitação de 6 rpm por 2h. Transcorrido o tempo, o produto obtido foi seco em rotaevaporador sob temperatura de 343,15 K por período de 2h, conforme Figura 6. O produto final foi o híbrido Bentonita Na⁺/Quitosana β, que foi denominado de CHIBENA.



Figura 6 – Síntese do composto Bentonita Na⁺/Quitosana β

3.2.2 Reação de Troca Iônica para Obtenção da Bentonita Cálcica

De acordo com a síntese proposta por LARANJEIRA, 2012 obtivemos a bentonita cálcica, partindo de 10,00g de bentonita sódica, que foi introduzida em um Becker contendo 200 mL de CaCl₂ 2 M. A mistura foi aquecida a 323,15 K sob agitação mecânica de 20 rpm por 3h. Simultaneamente, alíquotas de 5,0 mL do sobrenadante foram colhidas com auxílio de uma pipeta, a tempo determinado, e em seguida diluída convenientemente para a análise no fotômetro de chama. O produto obtido apresentou oleosidade excessiva. Então, foi realizado a cristalização, que consistiu na solubilização do material em solvente não volátil (ou não muito), misturado a um solvente volátil (ou muito volátil) para ser levado a uma temperatura menor que 283,15 K, que no caso específico foi a mistura metanol/éter de petróleo, que permaneceu no freezer por 3(três) dias. O produto obtido foi seco em rotaevaporador sob temperatura de 343,15 K por período de 2h, em conformidade com o sistema da Figura 4. O produto final foi denominado de BENCA 1.

Todos os produtos sintetizados neste trabalho de pesquisa foram previamente filtrados a partir do sistema da Figura 8.



Figura 7 – Evaporador Rotativo para secagem de produtos, modelo QUIMIS, pertencente ao LAPEQA da UEPB



Figura 8 – Sistema de filtração a vácuo que antecede a secagem de produtos

3.2.2.1 Validação da Troca Iônica do sódio por cálcio na Bentonita

A bentonita sódica foi quimicamente modificada para bentonita cálcica, conforme o procedimento experimental relatado anteriormente. As alíquotas foram diluídas para se adequarem a capacidade de leitura do Fotômetro de Chama (Figura 9), do laboratório de Química Analítica Aplicada I da UEPB.



Figura 9 – Fotômetro de Chama, modelo ANALYSER

Assim, a partir da leitura da concentração em ppm das alíquotas sobrenadantes da reação de troca iônica da bentonita, em períodos de tempo determinado, graficamos o tempo de retiradas dessas alíquotas versus a leitura de cada alíquota e obtivemos o gráfico 1 pelo programa Microcal Origin - 5.0.

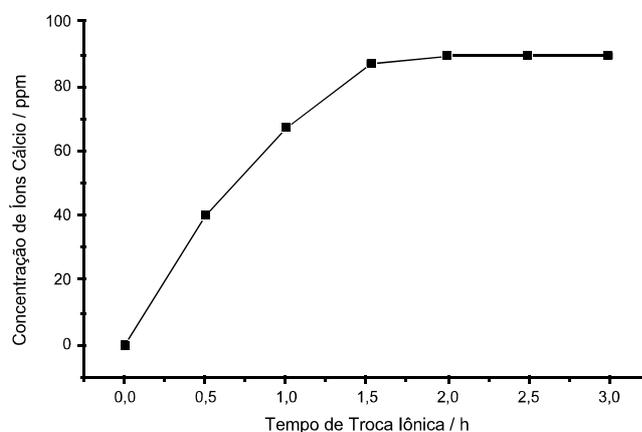


Gráfico 1 - Troca Iônica do sódio por cálcio no polímero bentonita

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 2h, indicando uma concentração de íons sódio na solução sobrenadante, ao qual corresponde a Capacidade de troca catiônica (CTC) de 89,3 meq/100mg, comprova que houve a saturação por íons cálcio no espaço da região interplanar basal da bentonita.

3.2.3 Interação do Gel de Quitosana β e Bentonita Cálcica em pó

Ao gel de quitosana foi adicionado 1,00 g de bentonita cálcica, contidos num Becker de 250 mL, ao qual ficou sob agitação de 6 rpm por 2h. Transcorrido o tempo, o produto obtido foi seco em rotaevaporador sob temperatura de 343,15 K por período de 2h, conforme Figura 10. O produto final foi o híbrido Bentonita Ca^{++} /Quitosana Reação do Gel de Quitosana com Vermiculita Expandida β , que foi denominado de CHIBENCA 2.

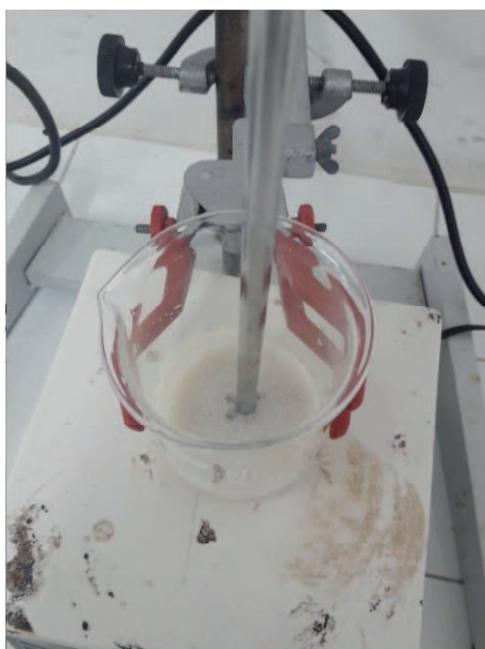


Figura 10 – Síntese do híbrido Quitosana β /Bentonita Cálcica

3.2.4 Interação do Gel de Quitosana com Vermiculita Expandida

Ao gel de quitosana foi adicionado 1,00 g de vermiculita expandida, contidos num becker de 250 mL, ao qual ficou sob agitação de 6 rpm por 2h. Transcorrido o tempo, o produto obtido foi previamente lavado com éter etílico no sistema de filtragem à vácuo (ver Figura 8) e seco em rotaevaporador sob temperatura de 343,15 K por período de 2h, conforme Figura 7. O produto final foi o híbrido Bentonita Ca^{++} /Quitosana β , sendo denominado de CHIVIREX.



Figura 11 – Síntese do híbrido Quitosana β /Vermiculita Expandida

3.2.5 Caracterização das Sínteses Interrompida e Retomada da Pesquisa

Todos os produtos obtidos: CHITOSAN (pó de quitosana β), CHIBENA (híbrido quitosana β /bentonita sódica), BENCA 1 (bentonita cálcica), CHIBENCA 2 (híbrido quitosana β /bentonita cálcica) e CHIVIREX (híbrido quitosana β /vermiculita expandida), conforme Figura 9, sendo conservados num dessecador sob vácuo e com sílica gel, impregnada com cátion cobalto, isenta de umidade.

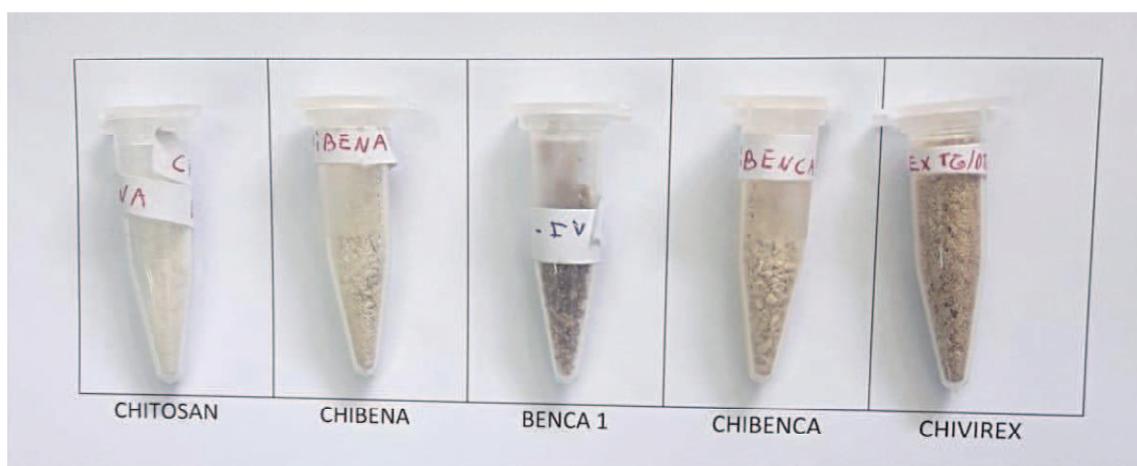


Figura12 – Produtos obtidos das sínteses realizadas

Em todas as sínteses houve mudança no aspecto inicial das matérias primas, após o devido acompanhamento do processo reacional, ao qual conduz, provavelmente, a formação de produto desejado. Inicialmente, meu orientador e eu optamos pela caracterização dos produtos obtidos na central analítica da Universidade Federal de Pernambuco, entretanto, todos os equipamentos/instrumentos que acreditamos ser suficientes para a caracterização adequada para as sínteses realizadas encontravam-se quebrados ou sem revisão, quais sejam: espectrofotômetro de infravermelho, difratômetro de raios-X e calorímetro diferencial exploratório, para as análises de termogravimetria convencional e termogravimetria diferencial.

As referidas análises, num total de 15 (quinze), sendo 5 (cinco) produtos para as 3(três) análises citadas anteriormente, seriam realizadas com a política de troca de favores ou fortalecimento de parcerias, o que demandaria um tempo mínimo para a execução. Na impossibilidade desta opção, preferimos descartar a única opção de contratar a realização da análise de todas aquelas amostras, pois além do alto valor dispendido para análises, no qual nem meu orientador e nem eu teria condições de arcar, tendo o risco do provável tempo de espera, se desejamos, por exemplo, realizá-las na Universidade de Campinas (UNICAMP-SP), acarretando na possível extrapolação do tempo de defesa do Trabalho de Conclusão de Curso. Diante deste fato, optamos por realizar um estudo de caso para a síntese dos híbridos destes materiais, querendo crer que esta contribuição para a ciência será significativa, pois será realizada por um licenciando do curso de química de uma Universidade Estadual, localizada no nordeste do Brasil, cujo *Know Hall* na pesquisa que envolve a procedimentos laboratoriais é, de forma geral, concentrada nos grupos de pesquisa já consolidados.

3.3 ESTUDO DE CASO

A pesquisa que as ciências exatas e naturais, especialmente aquelas que envolvem conceitos de química, ajudam a formar um profissional capaz de associar vários conteúdos, de imaginar diversas respostas para um único

problema, de torna-lo um sujeito crítico e apto a entender diversas conjunturas num convívio em sociedade. A pesquisa em química, permite ainda, compreender o estágio atual do desenvolvimento da ciência e da tecnologia, no caso da pesquisa em química fundamental, e da educação, ou de saberes científicos e filosóficos para o ensino, para o caso de licenciados em química.

Há muitos desafios dentro e fora da área da pesquisa. Como obstáculos exteriores para a pesquisa, poder-se-ia destacar: precária sensibilização de setores cruciais da sociedade para a valorização de política de incentivos a ciência e a tecnologia, desvalorização do profissional da educação e do valor do aprendizado, e sobretudo, atual estágio de consciência política e de banalidade das faces da corrupção. Tais fatores influenciam indiretamente, mas de forma marcante, deixando mazelas que não se curam. Por outro lado, há outras barreiras intransponíveis para os envolvidos diretamente com a pesquisa. Aqueles que no seu cotidiano tem que conviver com o sucateamento da Universidades Públicas e Institutos de Pesquisa, diminuição no fomento à pesquisa e a pós-graduação, colegas de graduação em Licenciatura química desmotivados e distantes da pesquisa.

A pesquisa para o licenciado feita fora da área da educação e ensino, pode ser crucial para sua formação por dois motivos: 1) ele terá contato direto com uma enorme quantidade de verdades sobre fato ou fenômeno, que propiciará o entendimento de que não há uma única solução para um problema, mas várias verdades para explicar o objeto de pesquisa e 2) o convívio com pessoas que estudam vários temas, ou que estudam os diversos aspectos ou formas de enxergar as consequências de um fenômeno ou fato fora da área educacional, permitirá ao licenciando em química a criação de scores de métodos possíveis para solucionar ou equacionar as respostas, pelo menos, a médio ou longo prazo de questões cruciais do seu projeto de pesquisa. A investigação metódica, sistemática e objetiva do objeto de pesquisa ou do seu entorno molda o licenciando para fazê-lo parte integrante de uma comunidade de pesquisa ou de um grupo de pesquisadores, que seguramente se aperfeiçoam e se realizam com o que fazem.

Outro fator intrínseco a qualquer tipo de pesquisa é a motivação para a leitura, seja no âmbito acadêmico ou fora dele. Conforme Sarda et al, 2005, “há pouca motivação e os alunos sentem dificuldades para ler textos científicos”,

dentre os motivos principais estão: a pouca valorização desta atividade no ensino de Ciências, os obstáculos de domínio de tarefas metacognitivas relacionadas com a leitura e o hábito da leitura em si (NORRIS; PHILLIPS, 2003; WANDERSEE, 1988). Entretanto, segundo Souza e Nascimento (2006):

Isso acontece certamente pelo modelo de leitura utilizado pelo professor: um olhar induzido para o conteúdo, geralmente, atravessado por uma concepção de ciência como uma verdade absoluta, no qual só existe espaço para um sentido único, silenciando-se, por exemplo, as interpretações equivocadas que encontramos na história das ciências, na busca de explicações para os fenômenos (SOUZA, 2006, p. 110).

Desta forma, na sala de aula não é conhecido de maneira satisfatória o modelo interativo-constructivo de leitura (YORE, 1991), que significa construir ativamente significados ao interagir com o texto. Talvez, a distância da sala de aula e o fascínio pela investigação de um fenômeno ou a sua ocorrência, cuja a causa ou consequência seja revestida de uma linguagem técnica peculiar, deem ânimo ao pesquisador de busca sempre mais, uma leitura a mais, um artigo que faça correlação ao que estuda, uma informação em livros de conteúdo relativo ou um auxílio de outro colega pesquisador quando recomenda determinada leitura. O fato é que, o ato de pesquisar, desperta o hábito pela leitura, contribuindo para a formação do licenciando em química.

3.3.1 Um Olhar Sobre os Aspectos da Metodologia Científica da Pesquisa

A pesquisa deve ser feita por resultados palpáveis, mensuráveis e objetivos, sendo amplamente definida pelas metodologias que a cercam, caracterizando-a e definindo o caminho adequado a ser seguido pelo pesquisador. Ela pode ser definida como uma atividade voltada para a investigação de problemas teóricos ou práticos por meio da aplicação de processos científicos. A pesquisa é de suma importância para as atividades e desenvolvimento da sociedade, entretanto, existe outros meios de acesso ao

saber, como consultas documentais ou consultas bibliográficas de pouco rigor na sua estrutura e pouco significativas frente a uma pesquisa científica.

Segundo Prestes, 2016, as pesquisas podem ser classificadas de acordo com seus objetivos, sua forma de estudo ou seu objeto, Portanto,

A pesquisa quanto aos objetivos [teórica, metodológica, empírica ou prática (ou pesquisa-ação), a pesquisa quanto a forma de estudo (exploratória, descritiva, explicativa) e pesquisa quanto ao objeto de estudo (bibliográfica, experimental, pesquisa de campo) interagem em processo reflexivo, sistemático controlado e crítico que leva a descobrir novos fatos e a perceber as relações estabelecidas entre as leis que determina o surgimento desses fatos e sua ausência (PRESTES, 2016, p.28).

Este tipo de classificação é interessante e importante, sobretudo para os iniciantes, desde a confecção do plano ou projeto de pesquisa até a fase inicial da pesquisa propriamente dita. A classificação da pesquisa constitui, tal e qual, como a visão de um observador externo ao processo, fornecendo estímulos necessários à escrita e início das pesquisas.

Outra classificação não menos interessante é aquela apresentada por Gil (1996, p.19) sobre a natureza da pesquisa, especificamente quando trata da pesquisa básica, ao qual esclarece: “objetiva gerar conhecimentos úteis para o avanço da ciência sem aplicação prática prevista. Envolve verdades e interesses universais”. Para o autor a pesquisa pode ser vista a partir de procedimentos técnicos, e mesmo assim não ser aplicada, para ser experimental, ao qual consiste em testes de variáveis que são capazes de influenciar um determinado fenômeno ou objeto. Também, sob a ótica de procedimentos técnicos, a pesquisa pode ser um estudo de caso, no qual consiste num estudo minucioso de um ou poucos objetos; é utilizado em praticamente todas as áreas de conhecimentos, com a finalidade, quase sempre, de compreender as causas e fenômenos. Ou ainda, quanto a abordagem, a pesquisa poderá ser quantitativa ou qualitativa. Enquanto a primeira gera um protocolo rígido e pouco flexível, a pesquisa qualitativa considera que há uma relação dinâmica entre o mundo real e o sujeito, ou seja, um vínculo indissociável entre o objetivo e a subjetividade do sujeito, que não pode ser traduzida em números. A interpretação dos fenômenos e a atribuição

dos significados são básicos no processo de pesquisa qualitativa (GIL, 1989, p. 25-26).

A referida pesquisa está contemplada em duas fases de elaboração: a primeira fase é formada pelos procedimentos laboratoriais, enquanto que, na etapa seguinte foi desenvolvido o estudo de caso das sínteses realizadas. A Tabela 4 caracteriza, de forma sumária, a pesquisa a ser desenvolvida neste trabalho de conclusão de curso.

Tabela 4 – Caracterização sumária da pesquisa realizada

Tipo de pesquisa	Primeira Fase	Segunda Fase	Observações
Quanto a natureza:	Básica	Básica	Em ambas fases da pesquisa, sua natureza é básica, pois destina-se a gerar conhecimentos novos e úteis sem aplicação prática
Quanto aos objetivos:	Empírica	Metodológica	Na pesquisa em química pura, o pesquisador ocupa-se daquilo que pode ser medido. Enquanto que, na pesquisa metodológica, a preocupação é com os modos de fazer Ciência
Quanto aos procedimentos técnicos:	experimental	estudo de caso	Na primeira fase, a pesquisa consistiu em testar variáveis que podem influenciar no fenômeno ou objeto estudado. Na fase seguinte, optou-se pelo estudo de caso, onde o objeto ou poucos objetos são estudados de forma minuciosa para compreender causas do fenômeno
Quanto a abordagem:	qualitativa, com aspecto descritivo	qualitativa, sobressaindo o aspecto indutivo	Em ambas as fases a abordagem é qualitativa, sendo que na primeira fase a interpretação dos fenômenos é descritiva e indutiva, enquanto que na segunda fase, o processo mental puramente indutivo pode levar a uma verdade universal, partindo de um conceito geral
Quanto aos	Descritiva	estudo de caso	Na pesquisa descritiva, se observa,

objetivos gerais ou forma de estudo:			registra, analisa, classifica e interpreta, enquanto que no estudo de caso, o pesquisador busca responder seus questionamentos de forma qualitativa
--------------------------------------	--	--	---

Fonte: grifo nosso

A Tabela 4 é uma tentativa para explicar a pesquisa realizada neste trabalho de conclusão de curso por meio da classificação sistemática da pesquisa. Outra classificação que faz menção ao tipo estudo de caso é uma subclassificação para a pesquisa descritiva proposta por CERVO *et al*, 2007. Embora, diferentemente do pesquisador Antônio Carlos Gil, esta classificação conceitua estudo de caso para a área de ciências sociais ou ciências da saúde, da seguinte forma: “estudo de caso é a pesquisa sobre determinado indivíduo, família, grupo ou comunidade que seja representativo de seu universo, para examinar aspectos variados de sua vida” (CERVO; BERVIAN; DA SILVA, 2007, p.62). Neste caso, julgamos relevante que no estudo de caso, o objeto de pesquisa deve ser representativo para o todo.

3.3.2 Aspectos Técnicos da Pesquisa

A pesquisa realizada num ambiente de laboratório é rica em detalhes e constitui a base para a pesquisa experimental, seja ela empírica ou semi-empírica. Os procedimentos de síntese e caracterização são utilizados, na maioria das vezes, a partir de dados ou técnicas já presentes na literatura científica. Entretanto, alguns aprendizados somente ocorrem no convívio com o cotidiano do laboratório. Tal como a cristalização à baixa temperatura de um produto que apresenta aspecto de textura impróprio (presença de oleosidade no material ou material em pó formado por duas ou mais fases) para a realização das caracterizações. O procedimento de cristalização, não ensinado diretamente nos livros diz que devemos dissolver completamente o material obtido em solvente volátil, misturando com um solvente pouco volátil ou fixo e levá-lo ao freezer por determinado período de tempo, depois o produto é lavado com solvente insolúvel para a retirada de interferentes no produto final.

As habilidades adquiridas num trabalho experimental são acréscimos de um verdadeiro aprendizado quando do uso de pipetas, balanças analíticas, procedimentos de filtração, montagens de sistemas reacionais, dentre outros, além do cuidado com a segurança com o uso de equipamentos de proteção individual, bem como a adequação dos equipamentos de proteção coletiva ao ambiente de laboratório. Estes aperfeiçoamentos, ora aprendidos em sala de aula são definitivamente assimilados quando da realização do projeto de pesquisa proposto. Assim, torna-se crucial que também o licenciando formule e pratique atividades de laboratório, cujos os aspectos mais enriquecedores que as aulas do curso de graduação, onde somente seguimos roteiros experimentais, previamente elaborados e com verdades impostas.

Os aspectos técnicos da pesquisa, além de abarcar a formação individual do pesquisador, como participação em eventos, congressos e publicação de artigos, também contempla o aprendizado na busca segura e eficiente de fontes bibliográficas (sites, bases ou páginas da internet) de pesquisa, tais como: scielo, ACS publication, worl wide Science, google acadêmico, Science direct, ScienceResearch.com, Pubmed, academic.edu, Iseek Education, páginas em pdf, sites e programas computacionais das universidades e periódicos da Capes, restrita a professores pesquisadores. Nesta pesquisa, os sites de referência foram as revistas da Química Nova e Materials Research, que forneceram review e conteúdo diretamente relacionados com vermiculita e bentonita. Foi utilizado, como inspiração e como fonte de pesquisa, a tese de doutoramento do Professor Dr. Ilauro de Souza Lima, que apresenta uma visão ampla da pesquisa do biopolímero quitosana. Além de fornecer informações técnicas e diversas sobre os polímeros estudados, as fontes bibliográficas também esclareceram acerca de técnicas mais utilizadas para a caracterização desses compósitos individuais, como: espectroscopia na região do infravermelho, ressonância magnética nuclear de próton, de carbono 13, de silício 29, fotometrias de chama, difratometria de raios X, microscopia eletrônica de varredura, (MEV), microscopia de tunelamento (MET), análise elementar CNS, medida de superfície específica, termogravimetria (TG) e calorimetria diferencial [calorimetria exploratória diferencial (DSC) e análise térmica diferencial (DTA)].

As bentonitas, que são hidrofílicas quando apresentam o cátion sódio nas lamelas, são indicadas para a incorporação de sal, o que torna este compósito eficiente para a remoção de graxas e óleos (ALTHER, 1995). A incorporação do sal é feita com sais quaternários de amônio (com pelo menos uma cadeia contendo 12 ou mais átomos de carbono) em uma dispersão aquosa contendo esmectita sódica (do tipo bentonita). Apesar da bentonita sódica ser de baixo custo, pois existe em abundância no estado da Paraíba, a organofilização com sais do tipo brometo de cetil trimetil amônio (cetramida), que forma bentonitas hidrofóbicas, encarece o produto final deste adsorvente em potencial. Pois este sal é custoso e de difícil comercialização. Este processo é descrito como pilarização, sendo normatizado oficialmente pela IUPAC (International Union of Pure and Chemical Applied) (SCHOONHEYDT, 1999).

A vermiculita natural tem atraído mais atenção do ponto de vista científico, apesar das diversas aplicações comerciais e industriais, com relação a bentonita sódica ou bentonita cálcica. Do ponto de vista de Ciência, a vermiculita é interessante, pois o seu tratamento com ácidos minerais produzirá sítios específicos nas bordas das camadas, onde a quantidade de ligações de sítios de ligação é pequena, devido a natureza de todo material físico. No entanto, podem ser compensadas pela formação do grupo OH, levando a sítios ácidos de Brønsted como SiOH (LEE, 2012). Estes grupos silanóis que se formam e que estão também na superfície externada vermiculita natural, tornam este suporte adequado para a incorporação de agentes sililantes, como o 3-aminopropiltrióxido, enxertado na intercamada do material argiloso. Este processo é estratégico e padrão para a formação de nanocompósitos poliméricos (silicatos em camadas) e posterior modificação química com produtos sintéticos. Desse modo, a vermiculita natural, mais ainda a vermiculita expandida, tem muitas aplicações comerciais (HARBEN, 1995; LAMBERT, 1997) e industriais (KNÖFEL, 2007; BERTAGNOLLI, 2007; ALMEIDA NETO, 2012; GUIMARÃES, 2007; BREEN, 1998; PARK, 2009; XU, 2009).

O copolímero quitosana-quitina, o segundo polímero natural mais abundante do planeta, cuja abundância é inferior, apenas, à celulose, apresenta diversas aplicações, tanto na Ciência (FAN, 2018) quanto na tecnologia (CHARDENWONGPAIBOON, 2018), entretanto, o percentual de

extração de quitina e quitosana nos artrópodes é extremamente baixo, o que torna a matéria prima imprópria para uso comercial ou industrial. Por outro lado, a síntese primária para obtenção desse copolímero é falha, pois utiliza o NaOH à quente e HCl para a extração e obtenção de material para as sínteses (SABNIS, 1997). Nesse processo de síntese primária, a maior parte do material bruto é descartado, porque somente há interesse na matéria prima que é essencialmente quitina e quitosana, além do mais as espécies animais que são recolhidas para o tratamento devem ser de um único tipo. Então, o processo de síntese poderia ser modificado para aproveitamento de todo o material bruto, por exemplo, as carapaças de caranguejo, siri, guaiamum, sem distinção das espécies poderiam sofrer síntese, obtendo-se assim, um material híbrido, com a presença de cálcio, sobretudo, com mais resistência mecânica e de natureza mais estável como suporte de outros materiais.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na pesquisa realizada, que inicialmente foi descritiva e experimental, tornou-se um estudo de caso da síntese, caracterização e importância destes polímeros para a pesquisa no Brasil.

Na síntese da quitosana podemos obter 3 (três) tipos de estruturas que estão em função da quitina de origem (LIMA, 2005), quais sejam: alfa, beta e gama, sendo que na literatura há raríssimas ocorrências do tipo gama. O que diferencia estes tipos de quitosanas é o sentido da orientação das cadeias poliméricas: a quitosana alfa, oriunda do tipo de quitina alfa, é orientada de forma antiparalelas, a quitosana beta apresenta orientação paralela e a quitosana gama tem orientação mista. Com respeito a síntese primária, que é a transformação da quitina em quitosana, cuja síntese compreende reagir a quitina com hidróxido de sódio à 50% e à 293 K por duas horas, deve-se ter o cuidado para não alterar a concentração e a temperatura do sistema para que não ocorra a despolimerização do copolímero. A quitosana a $\text{pH} < 3,0$ é um polieletrólito, portanto, o pó de quitosana não pode ser submetido a estes valores de pH, sendo que para tornar a quitosana um pseudo-gel deve-se submeter o pó ao contato com ácidos minerais, tais como: HCl, HNO_3 e CH_3COOH , com soluções líquidas com concentração v/v de 10%.

A caracterização da quitosana geralmente é feita, segundo a literatura, com espectroscopia na região do infravermelho, ressonância magnética nuclear de próton ou hidrogênio, ressonância magnética de carbono-13 e difratometria de raios-X. Com respeito a técnica infravermelho (FTIR), há divergência entre os grupos de pesquisadores quanto a validade da técnica para diferenciação da quitina para quitosana pela dificuldade de visualização de duas bandas de absorção nos espectros da quitina e quitosana, referentes

ao grupo n-acetil e hidroxila, respectivamente com os valores 1655 e 3450 cm^{-1} (LIMA, 2005).

A quitosana é um biopolímero relevante para a pesquisa no país, pois apresenta propriedades diferenciadas quando está sob a forma de pseudo-gel, pó, esfera cheia, esfera oca e filme, entretanto, apresenta estabilidade lábil a pH ácido e nenhuma resistência mecânica.

Na síntese organofílica das bentonitas, a argila recebe um grupo orgânico e se torna hidrofóbica (PAIVA, 2008, p.213). Os testes que revelam a capacidade de troca catiônica (CTC) e o índice de inchamento ou intumescimento da argila são essenciais para verificar se as bentonitas podem servir de suporte para a modificação química (DA SILVA, 2010). As esmectitas têm capacidade de troca catiônica elevada, o que torna as reações de intercalação uma opção interessante nas montmorilonitas do tipo bentonita, pois estas reações ocorrerão de forma rápida e eficiente dentro da distância basal, o qual é medido pela difratometria de raios-X (SOUZA SANTOS, 1992).

A modificação das bentonitas, feita a partir de argilas organofílicas (PAIVA, 2008), e promovida por grupos orgânicos, pode muitas vezes ser realizada por radicais alquilamônios de cadeia longa, pois eles permitem que a bentonita modificada funcione como dispersante e estabilizantes das partículas de argila, evitando que decantem pelo aumento da área superficial disponível para a adsorção do adsorbato (SENG, 1996), que podem ser os resíduos industriais perigosos e poluentes orgânicos (SILVA, 2006). As argilas, bentonitas ou vermiculitas, podem ainda ser pilarizadas, para aumentar a porosidade, ou sofrer outro tipo de reação orgânica com agente sililante para se tornar atrativa às aplicações industriais.

As técnicas mais utilizadas na literatura para caracterização das bentonitas são a espectroscopia na região do infravermelho, a difratometria de raios-X (DR-X), a análise termogravimétrica (TG) e a análise térmica diferencial (DTA). No DR-X, tanto a bentonita sódica, quanto a bentonita cálcica, apresentam picos característicos com distância interplanar de 14,7 Å (com fonte de Cu-K e θ° variando de 0 a 40°) e com impurezas como o quartzo, que apresenta picos em 19,9; 21,0 e 26,8 Å.

Para a vermiculita, seja natural ou expandida, além das técnicas descritas anteriormente, são utilizadas ainda como técnicas válidas, a

ressonância magnética nuclear de silício-29 e ressonância magnética de carbono-13. A difratometria de raios-X é muito importante na caracterização da vermiculita, pois para a do tipo natural, há um pico característico da distância interplanar próximo de 14,46 Å (ASSUNÇÃO, 1995; SILVEIRA, 2006; VALDIVIEZO, 2002) e para vermiculita expandida é verificado que além do pico característico da distância interplanar, que é próximo ao valor 14,46 Å, há o pico referente a distância interplanar basal próximo de 14,00 Å, o qual identifica o aquecimento da vermiculita natural para que ocorra a expansão. Entretanto, o aumento da distância interplanar basal nem sempre ocorre, com a visualização da diminuição do valor do pico para ângulos menores (ou distância em angstroms maiores), pois a presença de água e complexo dentro da região basal nem sempre é eliminada com o aquecimento da vermiculita natural ou com outro processo.

Outra caracterização interessante para as argilas é a determinação da superfície específica pelo método BET, onde é verificado valores superiores a 500 m²/g. Para a vermiculita que recebe tratamento com ácidos e assim se torna-se lixiviada, a área específica pelo método de BET chega a atingir o valor de 673 m²/g, podendo ainda ser silanizada por grupos organofuncionais e pilarizadas para aumento da superfície específica.

Tanto a vermiculita, natural e expandida, quanto a bentonita, sódica ou cálcica, são compósitos que na literatura formam híbridos com moléculas orgânicas ou com biopolímeros, como a quitosana. No caso da vermiculita natural, os artigos da literatura mostram a necessidade de se fazer a lixiviação com HCl para a posterior incorporação do agente sililante à borda e superfície da matriz polimérica.

A pesquisa desses polímeros, sua síntese e caracterização, estão em ascensão desde o início do século XXI, no entanto, atualmente as sínteses e caracterizações exigem um grau de sofisticação muito elevado (LI et al, 2018; MUDZIELWANA et al, 2017; KARIMI et al, 2018; FERNANDEZ et al, 2013), que incluem a aplicações ou condições de síntese de alta complexidade, que fogem ao padrão da formação de novos compósitos ou híbridos, cuja síntese seja a incorporação direta de moléculas ou o seu enxerto nas lamelas, ou ainda a pilarização ou formação de compósitos em que haja enxerto e recobrimento da superfície de forma simultânea.

5 CONCLUSÃO

O projeto em questão é importante porque conduz a um aprofundamento das propriedades do biopolímero quitosana e dos polímeros bentonita (sódica e cálcica) e vermiculita expandida, além da verificação da viabilidade de combinação para formação de quitosana com a bentonita e de quitosana com vermiculita expandida. Constituindo etapa preliminar de uma investigação para a confecção de produtos sob forma de filme e esfera oca

A temática abordada neste TCC apresentou caráter simples, o que possibilitará encontrar novos subsídios para sequenciar a etapas futuras para posterior desenvolvimento da nova linha de pesquisa do meu orientador, o Professor Dr. Ilauro de Souza Lima. Elas se concretizaram, num primeiro momento, com a síntese de quitosana, seguida da síntese do pseudo gel de quitosana, troca iônica da bentonita sódica para bentonita cálcica e posterior sínteses para a formação dos seguintes materiais híbridos: quitosana-bentonita sódica, quitosana-bentonita cálcica e quitosana-vermiculita. Sendo que a vermiculita em questão foi expandida por maçarico e cedida pela Professora Dra. Edilane Laranjeira Pimentel.

O projeto que originou este trabalho acadêmico previu as caracterizações por análises de infravermelho, análise termogravimétrica, análise termogravimétrica diferencial e difratometria de raios-X dos produtos obtidos, no entanto, a impossibilidade da realização das caracterizações proposta, nos conduziu ao estudo de caso com o objetivo de aprofundar as o atual nível das pesquisas e propriedades da bentonitas, quitosana e vermiculita expandida.

Por outro lado, o estudo de caso, agregado aos procedimentos experimentais realizados, possibilitou a observância e valorização das atividades de síntese e caracterização de materiais, bem como, a comprovação *in locum* das dificuldades e desafios de uma pesquisa experimental em universidades de pequeno porte como a UEPB, devido a ausência de instrumentos disponíveis para a devida caracterização ou a dificuldade na pesquisa sem a proximidade de centrais analíticas para as caracterizações e possíveis estudos sobre aplicações dos materiais sintetizados.

Enfim, o presente trabalho de conclusão de curso, permitiu o contato de procedimentos experimentais, a partir da metodologia descritiva do estudo de caso, a apreensão de conhecimentos relativos aos conteúdos e conceitos relevantes da pesquisa de polímeros, suas sínteses, caracterizações e aplicações para a Ciência e tecnologia, além da compreensão de que, para uma síntese bem elaborada, se requer uma caracterização sofisticada, o que implicará no uso de técnicas instrumentais mais precisas e com alto grau de especificidade.

REFERÊNCIAS

AIROLDI, C.; DE FARIAS, R. F. Alkoxide as precursors in the synthesis of new materials through the sol-gel process. **Quím. Nova**, V. 27, n. 1, p. 84-88, 2004.

ALBERS, A. P. F.; MELCHIADES, F. G.; MACHADO, R.; BALDO, J. B.; BOSCHI, A. O. Um método simples de caracterização de argilominerais por difração de raios X (A simple method for the characterization of clay minerals by X-ray diffraction). **Cerâmica**, V. 48, n. 305, p. 34, 2002.

ALTHER, G. R. Organically Modified Clay Removes Oil from Water. **Waste Management**. V. 15, n.8, 1995, p.623-628.

ALBERTI, G.; BEIN, T; **Comprehensive Supramolecular Chemistry**, Eds:Pergamon: Oxford, vol. 7,1996

ALEXANDRE, M.; DUBOIS, P. Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials. **Materials Science and Engineering R: Reports**, V. 28, n. 1-2, p. 1-63, 2000.

ALMEIDA NETO, A. F.; VIEIRA, M. G. A.; DA SILVA, M. G. C. Cu (II) Adsorption on Modified Bentonitic Clays: Different Isotherm Behaviors in Static and Dynamic Systems. **Materials Research**. 2012; 15(1):114-124.

ALVES, A. P. M.; FONSECA, M. G.; WANDERLEY, A. F. Inorganic-organic hybrids originating from organosilane anchored onto leached vermiculite. **Materials Research**, V. 16, n. 4, p. 891-897, 2013.

ARROYO, M.; SUÁREZ, R. V.; HERRERO, B.; LÓPEZ-MANCHADO, M. A. Optimisation of nanocomposites based on polypropylene/polyethylene blends and organo-bentonite. **Journal of Materials Chemistry**, V. 13, n. 12, p. 2915-2921, 2003.

ASSUNÇÃO, L. M. C., “**Estudo da expansão e caracterização de vermiculitas Nordestinas**”. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal da Paraíba, Campina Grande. p.11, 1985.

BABEL, S.; KURNIAWAN, T. A. Low-cost adsorbents for heavy metals uptake from contaminated water: a review. **Journal of Hazardous Materials**, v. 97, n. 1-3, p. 219-243, 2003.

BARNES, R. B.; BONNER, L. G. A survey of infrared spectroscopy. I. The beginning of history and methods of infrared spectroscopy. **Journal of Chemical Education**, v. 14, n. 12, p. 564, 1937.

BARTH, A. Infrared spectroscopy of proteins. **Biochimica et Biophysica Acta (BBA)-Bioenergetics**, v. 1767, n. 9, p. 1073-1101, 2007.

BERGAYA, F.; LAGALY, G. Introduction to clay science: techniques and applications. In: **Developments in Clay Science**. Elsevier, 2013. p. 1-7.

BERTAGNOLLI, C.; DA SILVA, M. G. C. Characterization of Brazilian Bentonite Organoclays as Sorbents of Petroleum-derived Fuels. **Materials Research**. 2012; 15(2):253-259.

BINNIG, Gerd; ROHRER, Heinrich. Microscopia de tunelamento de varredura. **Ciência de Superfície**, V. 126, n. 1-3, p. 236-244, 1983.

BREEN, C.; WATSON, R. Acid-activated organoclays: preparation, characterisation and catalytic activity of polycation-treated bentonites. **Applied Clay Science**. 1998; 12:479-494.

BRIGATTI, M. F.; GALÁN, E.; THENG, B. K. G. **Handbook of Clay Science**; Vol. 5A. Elsevier Ltd., 2013.

BRUGNEROTTO, J.; LIZARDI, J.; GOYCOOLEA, F. M.; ARGÜELLES-MONAL, W., DESBRIERES, J.; RINAUDO, M. An infrared investigation in relation with chitin and chitosan characterization. **Polymer**, v. 42, n. 8, p. 3569-3580, 2001.

CAYTAN, E.; REMAUD, G. S.; TENAILLEAU, E.; AKOKA, S. Precise and accurate quantitative ¹³C NMR with reduced experimental time. **Talanta**, v. 71, n. 3, p. 1016-1021, 2007.

CERVO, A. L.; BERVIAN, P. A.; DA SILVA, R. **Metodologia Científica**, 6ª ed, São Paulo: Pearson Prentice Hall, 2007, p.62.

CHARDENWONGPAIBOON, T.; WANGPAIBOON, K. PICHYANGKURN, R.; PROUSOONTORN, M. H. Highly Porous Core-shell Chitosan Beads with Superb Immobilization Efficiency for *Lactobacillus Reuteri* 121 Inulosucrase and Production of Inulin-type fructooligosaccharides. **Royal Society of Chemistry ADV** 2018, V. 8, p. 17008.

COELHO, A. C. V.; DE SANTOS, P.; DE SSANTOS, H. Argilas especiais: o que são, caracterização e propriedades. **Química Nova**, v. 30, n. 1, p. 146, 2007.

CRINI, G. Recent developments in polysaccharide-based materials used as adsorbents in wastewater treatment. **Progress in Polymer Science**, v. 30, n. 1, p. 38-70, 2005.

DARLEY, H. C.H.; GRAY, G. R. **Composition and properties of drilling and completion fluids**. Gulf Professional Publishing, 1988.

DA SILVA, L. A.; Desenvolvimento do Processo de Obtenção de Bentonita Organofílica de Moçambique: Síntese e Caracterização. Dissertação de Mestrado do Programa de Pós-graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2010.

DE PAIVA, L. B.; MORALES, A. R.; DÍAZ, F. R. V. Organoclays: properties, preparation and applications. **Applied Clay Science**, v. 42, n. 1-2, p. 8-24, 2008.

DEDAVID, B. A.; GOMES, C. I.; MACHADO, G. **Microscopia eletrônica de varredura**: aplicações e preparação de amostras: materiais poliméricos, metálicos e semicondutores. 2007.

DUC, M.; GABORIAUD, F.; THOMAS, F. Sensitivity of the acid–base properties of clays to the methods of preparation and measurement: 1. Literature review. **Journal of colloid and interface science**, v. 289, n. 1, p. 139-147, 2005.

ELBAZ, A. M.; GANI, A.; HOURANI, N.; EMWAS, A. H.; SARATHY, S. M.; ROBERTS, W. L. TG/DTG, FT-ICR mass spectrometry, and NMR spectroscopy study of heavy fuel oil. **Energy & Fuels**, v. 29, n. 12, p. 7825-7835, 2015.

ELE, P.; CHEN, B.; WANG, Y.; XIE, Z.; DONG, F. **Electrochim. Acta**, 111 2013, p.108-113.

FAN, C.; LI, K.; HE, Yi; WANG, Y.; QIAN, X.; JIA, J. **Journal Science of the Total Environment**, Vol. 627, 2018, p. 1396-1403.

FERNANDES, M. V. S.; DA SILVA, L. R. D. Síntese e caracterização de vermiculita mesoporosa obtida por modificação com sais complexos de alumínio e lantânio. **Cerâmica**, v. 60, n. 354, p. 205-210, 2014.

FERNANDEZ, M. J. ; FERNANDEZ, M. D. ; ARANBURU, I. Effect Of Clay Surface Modification And Organoclay Purity On Microstructure And Thermal Properties Of Poly(L-Lactic Acid)/Vermiculite Nanocomposites. **Applied Clay Science**, 2013, Vol.80-81, p.372.

FLYNN, J. H.; WALL, L. A. General treatment of the thermogravimetry of polymers. **J. Res. Nat. Bur. Stand.**, v. 70, n. 6, p. 487-523, 1966.

GALIMBERTI, M.; CIPOLLETTI, V. R.; COOMBS, M. Applications of clay–polymer nanocomposites. In: **Developments in Clay Science**. Elsevier, 2013. p. 539-586.

GAISFORD, S.; KETT, V.; HAINES, P. (Ed.). Principles of Thermal Analysis and Calorimetry. **Royal society of chemistry**, 2016.

GIL, A. C. **Como Elaborar Projeto de Pesquisa**, 2^a ed, São Paulo: Atlas, 1989, p.25-26.

GIL, A. C. **Como Elaborar Projeto de Pesquisa**, 2^a ed, São Paulo: Atlas, 1996, 1599p, p.19.

GOMES, C. **Argilas** – O que são e Para que Servem, Calouste Gulbenkian, Lisboa, Portugal, 1986.

GOMEZ-ROMERO, P. Hybrid organic–inorganic materials—in search of synergic activity. **Advanced Materials**, V. 13, n. 3, p. 163-174, 2001.

GOULART, E. P.; KAWASHIMA, T. Matérias Primas: Caracterização Mineralógica, Curso Internacional de Treinamento em Grupo em Tecnologia **Cerâmica**, IPT/JICA, 1985.

GUIMARÃES, A. M. F.; CIMINELLI, V.S.T.; VASCONCELO, W. L. Surface Modification of Synthetic Clay Aimed at Biomolecule Adsorption: Synthesis and Characterization. **Materials Research**. 2007; 10(1):37-41.

HIRATSUKA, R. S.; SANTILLI, C. V.; PULCINELLI, S. H. O processo sol-gel: uma visão físico-química. **Quím. Nova**, p. 171-180, 1995.

HONG, X.; ISHIHARA, T.; NURMIKKO, A. V. Dielectric confinement effect on excitons in PbI₄-based layered semiconductors. **Physical Review B**, v. 45, n. 12, p. 6961, 1992.

HOSTERMAN, J. W.; PATTERSON, S. H. **Bentonite and Fuller's Earth Resources of the United States**, 1522p.

JONES, Robert M. **Mechanics of composite materials**. CRC press, 2014.

KARIMI, S. ; SALAHINEJAD, E. ; SHARIFI, E. ; NOURIAN, A. ; TAYEBI, L. Bioperformance of Chitosan/fluoride-doped Diopside Nanocomposite Coatings Deposited on Medical Stainless Steel. **Carbohydrate Polymers**, 2018, Vol. 202, p.600-610.

KITTEL, Charles; MCEUEN, Paul; MCEUEN, Paul. **Introduction to solid state physics**. New York: Wiley, 1996.

KOGEL, J. E.; TRIVEDI, N. C.; BARKER, J. M.; KRUKOWSKI, S. T. (EDS.). **Industrial Minerals & Rocks: commodities, markets, and uses**. SME, 2006.

LAJUNEN, Lauri. Spectrochemical Analysis by Atomic Absorption and Emission. **Royal Society of Chemistry**, 2007.A

LARANJEIRA, E.; COSTA, B. P.; PINTO, M. R. O.; SOUZA, A. A. P.; OLIVEIRA, D. F.; BRITO, R. L. **Uso de Argilas Organofílicas na Purificação**

de Efluentes. Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciências de Materiais, 2012, Joinville-SC, Brasil.

LEE, S. M.; TIWARI, D. Organo and Inorgano-organo Modified Clays in the Remediation of Aqueous Solutions: an overview. **Applied Clay Science**, Vol. 59-60, 2012, p.84-102.

LI, Bowen. **Characteristics and antimicrobial activity of copper-based materials.** Michigan Technological University, 2008, p. 85.

LI, W. ; BAI, Y. ; MA, Q. ; CHEN, W. ; WU, M. ; MA, H. Polyacrylic acid/CTAB-bentonite coated filter paper: Efficient and rapid removal of anionic and cationic dyes. **Applied Surface Science**, 2018, Vol.458, p.903-909.

LIPPMAA, E.; MAEGI, M. +.; SAMOSON, A.; ENGELHARDT, G.; GRIMMER, A. R. Structural studies of silicates by solid-state high-resolution silicon-29 NMR. **Journal of the American Chemical Society**, v. 102, n. 15, p. 4889-4893, 1980.

LIMA, I. S. **Quitosanas e Quitosanas Química e Morfologicamente Modificadas com Anidrido Succínico – Propriedades, Adsorção e Termoquímica**, Tese de Doutorado em Química Inorgânica – Instituto de Química (IQ), Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP) - Campinas/SP, 2005.

LUZ, A. B. S.; LINS, F. A. F. **Rochas & Minerais Industriais - Usos E Especificações.** Rio de Janeiro, 2005.

LUZ, A. B. DA; LINS, F. A. F. **Rochas e Minerais Industriais: usos e especificações.** 2ª ed., Rio de Janeiro: CETEM-MCT, 2008, 989 p.

MACKENZIE, R. C. Nomenclature in thermal analysis, part IV. **Thermochemica acta**, v. 28, n. 1, p. 1-6, 1979.

MARK, J. E.; ALLCOCK, H. R.; ALLCOCK, H. R.; WEST, R. **Inorganic polymers**. Oxford University Press on Demand, 2005.

MATHUR, Nawal K.; NARANG, Chander K. Chitin and chitosan, versatile polysaccharides from marine animals. **Journal of Chemical Education**, v. 67, n. 11, p. 938, 1990.

MATTEUS, F.A.G. "**Application of Chitin and Chitosan**", Technomic Publishing AG, Switzerland 1997.

MCCABE, R. W.; ADAMS, J. M. **Handbook of Clay Science**; Vol. 5A, Elsevier Ltda. 2013.

MEDEIROS-RIBEIRO, Gilberto. Microscopia de Tunelamento. **Física: tendências e perspectivas**, p. 199, 2005.

MELLO, I. S.; CARVALHO, M. A.; FERREIRA, J. N.; COGO, J. M.; SILVA, R. A. R.; GUERRA, D. L. Revisão sobre Argilominerais e suas Modificações Estruturais com Ênfase em Aplicações Tecnológicas e Adsorção - uma pesquisa inovadora em Universidades. **Revista de Ciências Agro-Ambientais**, Alta Floresta, v.9, n.1, p.141-152, 2011.

MITZI, D. B. Thin-film deposition of organic- inorganic hybrid materials. **Chemistry of Materials**, v. 13, n. 10, p. 3283-3298, 2001

MONTEIRO JR, O. A. C; AIROLDI, C. The influence of chitosans with defined degrees of acetylation on the thermodynamic data for copper coordination. **Journal of colloid and interface science**, v. 282, n. 1, p. 32-37, 2005.

MUDZIELWANA, R.; GITARI, M. W.; AKINYEMI, S. A.; MSAGATI, T. A. M. Synthesis and physicochemical characterization of MnO₂ coated Na-bentonite for groundwater defluoridation: Adsorption modelling and mechanistic aspect. **Applied Surface Science**, 2017, Vol.422, p.745-753.

NAZAR, L. F.; ZHANG, Z.; ZINKWEG, D. Insertion of poly (p-phenylenevinylene) in layered MoO₃. **Journal of the American Chemical Society**, v. 114, n. 15, p. 6239-6240, 1992.

NESSE W. D., **Introduction to Mineralogy**, Oxford University Press, New York, 2000.

NEUMANN, M. G.; GESSNER, F.; CIONE, A. P.; SARTORI, R. A.; CAVALHEIRO, C. C. S. Interações entre corantes e argilas em suspensão aquosa. **Química Nova**, V. 23, n. 6, p. 818-824, 2000.

NORRIS, Stephen P.; PHILLIPS, Linda M. How literacy in its fundamentals sense is central to scientific literacy. **Science education**, v. 87, n. 2, p. 224-240, 2003.

PAIVA, L. B.; MORALES, A. R.; DÍAZ, F. R. V. Organophilic clays: characteristics, preparation methods, intercalation compounds and characterization techniques. **Cerâmica**, vol.54 n.330, 2008.

PAIVA, L. B.; MORALES, A. R.; DÍAZ, F. R. V. Organophilic clays: characteristics, preparation methods, intercalation compounds and characterization techniques, **Cerâmica**, V.54, 2008. p. 213-226.

PARK, K. W.; JUNG, J.H.; SEO, H. J.; KWON, O. Y. Mesoporous silica-pillared kenyaite and magadiite as catalytic support for partial oxidation of methane. **Microporous Mesoporous Materials**. 2009; 121(1):219-225.

PÉREZ-MAQUEDA, L.; BALEK, V.; POYATO, J.; PEREZ-RODRIQUEZ, J.; ŠUBRT, J.; BOUNTSEWA, I.; ... MÁLEK, Z. Study of natural and ion exchanged vermiculite by emanation thermal analysis, TG, DTA and XRD. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 71, n. 3, p. 715-726, 2003.

PINTO, C. H. C. **Vermiculita Hidrofobizada como Agente Adsorvente de Óleo em Água**, Dissertação de Mestrado, PPGEQ, Natal, RN, 1994.

PRESTES, M. L. M. **A Pesquisa e a Construção do Conhecimento Científicos: do planejamento aos textos, da escola à academia**, 5ª ed., São Paulo: Rêspel, 2016, 312p, p.28.

ROYAL SOCIETY OF CHEMISTRY, **Carbon, hydrogen and nitrogen elemental analysis**, 2018. Disponível em: <<http://www.rsc.org/publishing/journals/prospect/ontology.asp?id=CMO:0001076&MSID=c2ta00107a>> , Acesso em: 17 nov. 2018.

RABEA, E. I.; BADAUWY, M. E. T.; STEVENS, C. V.; SMAGGHE, G.; STEURBAUT, W. Chitosan as antimicrobial agent: applications and mode of action. **Biomacromolecules**, v. 4, n. 6, p. 1457-1465, 2003.

RODRÍGUEZ-SARMIENTO, D. C.; PINZON-BELLO, J. A. Adsorption of sodium dodecylbenzene sulfonate on organophilic bentonites. **Applied Clay Science**, v. 18, n. 3-4, p. 173-181, 2001.

ROSS, C. S.; SHANNON, E. V. The minerals of bentonite and related clays and their physical properties. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 9, n. 2, p. 77-96, 1926.

SABNIS, S., BLOCK, L. H. **Polym. Bull.**, 39 (1997) 67.

SAEGUSA, Takeo. Organic-inorganic polymers hybrids. **Pure and applied chemistry**, v. 67, n. 12, p. 1965-1970, 1995.

SANCHEZ, Clément. Applications of hybrid organic-inorganic nanocomposites. **Journal of Materials Chemistry**, v. 15, n. 35-36, p. 3559-3592, 2005.

SANTOS, P. S. **Ciência e Tecnologia das Argilas**; Vol.1 Fundamentos, 2ª edição, ed. Edgard Blucher Ltda, 1989.

SARDA, A.; MÁRQUEZ, C.; SANMARTI, N. **Actas do VII Congresso Internacional sobre Investigación em la Didáctica de las Ciencias**. Granada, Espanha, 2005.

SCHOONHEYDT, R. A.; PINAVAIA, T. J.; LEGALY, G.; GANGAS, N. **Pure Appl. Chem.**, Vol. 71, 1999, p.2327.

SENG, G.; XU, S.; BOYD, S. Coadsorption of Organic Contaminants from Water by Hexadecyltrimethylammonium-Exchanged Clays. **Wat. Res.** Vol. 30, n.6, p. 1483-1489, 1996.

SILVA, A. A.; PEREIRA, K. R. DE O.; RODRIGUES, M. G. F.; WIEBECK, H.; VELENZUELA-DÍAZ, F. R. **Argilas Organofílicas na Purificação de Efluentes Oleosos**. In: 17º CBECIMat – Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciências de Materiais, 15 a 19 de novembro de 2006, Foz do Iguaçu-PR, Brasil.

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.

SILVEIRA, M. **Preparação de amostras biológicas para microscopia eletrônica de varredura**. In: Manual sobre técnicas básicas em microscopia eletrônica. São Paulo: USP, 1989. V.1, p.71-79.

SILVEIRA, D.M.; MARTINS, J.; MELO, T.M.S.; GIL.L.F. Avaliação da capacidade de adsorção de vermiculita hidrofóbica em contato direto com óleo. REM: **Revista Escola de Minas**, Ouro Preto, 59(3): 329-333, 2006.

SILVERSTEIN, Robert M. et al. **Spectrometric Identification of Organic Compounds**. John Wiley & Sons, 2014.

SKOOG, D. A.; WEST, D. M.; HOLLER, F. J.; **Analytical Chemistry: An Introduction**, 6ª ed., Saunders: Chicago, 1994.

SKOOG, D. A. HOLLER, F. J.; NIEMAN, T. A. **Princípios de Análise Instrumental**. McGraw-Hill Interamericana de Espanha, 2001.

SOUZA, S. C.; NASCIMENTO, T. G. Um Diálogo com as Histórias de Leituras de Futuros Professores de Clínicas. **Pro-posições**, v. 17, n. 1, p. 105-116, 2006.

SOUZA SANTOS, P. **Ciência e Tecnologia de Argilas**. São Paulo: Editora Edgard Blucher Ltda, São Paulo, 1992, 2V.

STUPP, S. I.; BRAUN, P. V. Molecular manipulation of microstructures: biomaterials, ceramics, and semiconductors. **Science**, v. 277, n. 5330, p. 1242-1248, 1997.

TEIXEIRA-NETO, E.; TEIXEIRA-NETO, A. A. Modificação química de argilas: desafios científicos e tecnológicos para obtenção de novos produtos com maior valor agregado. **Química Nova**, v. 32, n. 3, p. 809-817, 2009.

TSAI, Stephen W. **Introduction to composite materials**. Routledge, 2018.

VALDIVIEZO, E. V.; SOUZA, M. M.; LEITÃO, T. J. V.; GUERRA, E. A. **Caracterização e esfoliação térmica de vermiculitas dos estados da Paraíba e do Piauí**. Anais do XIX Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa, v.1, Recife, Brasil, p.562-569, 2002.

VENTURA, A. M. F. M. Os Compósitos e a sua aplicação na Reabilitação de Estruturas metálicas. **Ciência & Tecnologia dos Materiais**, v. 21, n. 3-4, p. 10-19, 2009.

WANDERSEE, J. H. **Research in Science Teaching** 1988, Vol. 25, p.69.

WANG, FEI; GAO, ZHENZHONG; ZHENG, MIN; SUN, JIN. **Fire and Mater.**, Vol. 40, n.3, p.427- 433, 2016.

XU, G.; ZHU, X.; NIU, X., LIU, S.; XIE, S.; LI, X. One-pot synthesis of high silica MCM-22 zeolites and their performances in catalytic cracking of 1-butene to propene. **Microporous Mesoporous Materials**. 2009; 118:44-51.

YORE, L. D. Secondary science teachers' attitudes toward and beliefs about science reading and science textbooks. **Journal of Research in Science Teaching**, v. 28, n. 1, p. 55-72, 1991.

YU, M.; GAO, M.; SHEN, T.; WANG, J. Organo-vermiculites modified by low-dosage Gemini surfactants with different spacers for adsorption toward p-nitrophenol. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, 2018.

ZARBIN, A. J. G. Química de (nano)materiais. **Quím. Nova**, v. 30, n. 6, p. 1469, 2007.

ZOPPI, R. A.; DE CASTRO, C. R.; YOSHIDA, I. V. P.; NUNES, S. P. Hybrids of SiO₂ and Poly (amide 6- β -ethylene oxide). **Polymer**, V. 38, n. 23, p. 5705-5712, 1997.