



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

MOISES DA COSTA SOARES

**SÍNTESE DO COMPÓSITO VERMICULITA EXPANDIDA-QUITOSANA BETA:
SOB O OLHAR DA QUÍMICA VERDE**

**CAMPINA GRANDE/PB
2020**

MOISES DA COSTA SOARES

SÍNTESE DO COMPÓSITO VERMICULITA EXPANDIDA-QUITOSANA BETA: SOB
O OLHAR DA QUÍMICA VERDE

Trabalho de Conclusão do Curso (TCC) apresentado à Universidade Estadual da Paraíba, como requisito parcial à obtenção do título de Bacharel em Química Industrial.

Área de Concentração: Química Inorgânica

Orientador: Prof. Dr. Ilauro de Souza Lima

**CAMPINA GRANDE
2020**

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

M488s Soares, Moisés da Costa.
Síntese do compósito vermiculita expandida-quitosana beta [manuscrito] : sob o olhar da Química verde / Moises da Costa Soares. - 2020.
47 p. : il. colorido.
Digitado.
Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Química Industrial) - Universidade Estadual da Paraíba, Centro de Ciências e Tecnologia , 2020.
"Orientação : Prof. Dr. Ilauro de Souza Lima , Departamento de Química - CCT."
1. Método Scherrer. 2. Química verde. 3. Nanocomposito esfoliado. 4. Química inorgânica. I. Título
21. ed. CDD 660

MOISES DA COSTA SOARES

SÍNTESE DO COMPÓSITO VERMICULITA EXPANDIDA-QUITOSANA BETA:
SOB O OLHAR DA QUÍMICA VERDE

Trabalho de Conclusão do Curso (TCC) apresentado à Universidade Estadual da Paraíba, como requisito parcial à obtenção do título de Bacharel em Química Industrial.

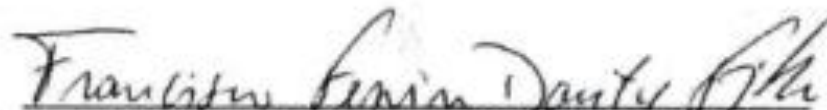
Área de Concentração: Química Inorgânica

Aprovado em: 26/11/2020

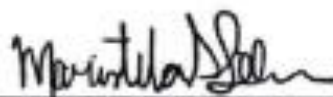
BANCA EXAMINADORA



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



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



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

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, agradeço à Deus, pela sua existência na minha vida. Pela força, luz e saúde ao longo de toda esta jornada.

À toda minha família, por sempre me apoiarem, mesmo com o receio da distância da minha cidade natal. Em especial, ao meu pai (falecido), mesmo não estando presente neste momento tão engrandecedor, mas está sempre no meu coração.

Ao meu orientador Prof. Dr. Ilauro de Souza Lima pela motivação, compreensão, orientações e dúvidas retiradas ao longo da realização deste presente trabalho.

Às bancas examinadoras por fazem acontecer esta apresentação.

À todos os docentes do Departamento de Química pelos conhecimentos transmitidos ao longo da minha jornada na UEPB.

À minha querida amada Jacinta da Costa, pelo apoio, motivação, carinho e amor. Por sempre me valorizar e contribuir para meu crescimento intelectual e espiritual.

À todos os meus amigos timorenses, pela amizade, apoio e motivação.

À todos os colegas que estudaram comigo, que por qualquer forma me ajudou nesta caminhada.

“O sucesso nasce do querer, da determinação e persistência em se chegar a um objetivo. Mesmo não atingindo o alvo, quem busca e vence obstáculos, no mínimo fará coisas admiráveis”

José de Alencar.

RESUMO

A aplicação dos princípios da química verde é feita a mais de uma década, principalmente com o surgimento da nanociência, quando se revisa métodos, funcionalização, purificação e montagem de blocos de nanopartículas. Neste trabalho, a argila natural vermiculita foi utilizada já expandida como matéria prima, tendo suas aplicações industriais a partir da interação mútua com o biopolímero quitosana do tipo beta na formação do produto final. A caracterização das matérias primas e do compósito foram realizadas por Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier e Difratometria de Raios-X. A finalidade do trabalho foi buscada a partir dos seguintes objetivos específicos: a) o estudo da solubilidade das matérias primas, b) a caracterização de cada matéria prima e c) uso método Scherrer para a determinação de índice de cristalinidade. A determinação do valor da largura a meia altura pelo método Scherrer a partir do plano de reflexão d_{200} forneceu o valor igual a 0,23 para a vermiculita expandida, apresentou o valor 1,51 para a quitosana beta e 0,93 para o sistema quitosana beta-vermiculita expandida, totalmente condizente com os índices de cristalinidade esperado.

Palavras-Chave: Método Scherrer. Química Verde. Nanocomposito esfoliado.

ABSTRACT

The application of the principles of green chemistry has been going on for over a decade, mainly with emergence of nanoscience, when reviewing methods, functionalization, purification and assembly of nanoparticle blocks. In this work, the natural vermiculite clay was used already expanded as a raw material, having it industrial applications from the mutual interaction with the beta-type chitosan biopolymer in the formation of the final product. The characterization of the raw materials and the composite were performed by infrared Spectroscopy with Fourier Transformed and X-ray Diffractometry. The purpose of the work was sought from the following specific objectives: a) the study of the solubility of raw materials, b) the characterization of each raw material and c) the use of the Scherrer method to determine the crystallinity index. The determination of the width value at half height by the Scherrer method from the d_{200} reflection plane gave the value equal to 0.23 for expanded vermiculite, with a value of 1.51 for beta chitosan and 0.93 for the beta chitosan-expanded vermiculite system, fully consistent with the expected crystallinity indexes.

Keywords: Scherrer method. Green Chemistry. Exfoliated nanocomposite

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 –	Representação da estrutura química da celulose e quitina.....	17
Figura 2 –	Representação esquemática das estruturas polimórficas de quitina.....	18
Figura 3 –	Representação química da estrutura da quitosana.....	19
Figura 4 –	Representação de estruturas de camada dos argilominerais.....	21
Figura 5 –	Modelo da estrutura da Vermiculita.....	23
Figura 6 –	Fotografias de a) Vermiculita Natural e b) Vermiculita Expandida...	24
Figura 7 –	Representação esquemática da interação da vermiculita com surfactantes.....	25
Figura 8 –	Representação esquemática dos três diferentes tipos compósitos Argila/polímero.....	27
Figura 9 –	Largura a meia altura de um pico de difração.....	29
Figura 10 –	Reagentes para teste de solubilidade da Vermiculita expandida.....	32
Figura 11 –	Sistema para obtenção de gel de quitosana.....	32
Figura 12 –	Sistema de secagem previa para os compostos formados.....	33
Figura 13 –	Sistema de secagem no rotoevaporador	33
Figura 14 –	Espectroscopia de Infravermelho (FTIR) da quitosana, vermiculita expandida e compósito chivirex.....	34
Figura 15 –	Difratograma da quitosana, vermiculita expandida e do compósito chivirex.....	36
Figura 16 –	Os difratogramas da quitosana, vermiculita expandida e o produto chivirex com a determinação do valor largura a meia altura.....	37

LISTA DE ILUSTRAÇÕES (TABELAS E QUADROS)

Tabela 1 – Os 12 princípios básicos da química verde.....	14
Tabela 2 – Origem dos tipos de quitina natural.....	17
Tabela 3 – Classificação dos argilominerais considerando o tipo da camada, sua carga interlamelar, grupo, caráter e espécies.....	21
Tabela 4 – Algumas aplicações do composto Quitosana/Vermiculita encontradas na literatura.....	28
Quadro 1 – Especificações de reagentes.....	30
Quadro 2 – Solubilidade da vermiculita expandida frente a alguns solventes...	31

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

CTC	Capacidade de Troca Catiónica
DR-X	Difratometria de Raio – X
FTIR	Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier
FWHM	Full Width at Half Maximum
GAL	Green Aspiration Level™
GD	Grau de Desacetilação
pH	Potencial Hidrogeniônico
QV	Química Verde
UCLA	Universidade da Califórnia em Los Angeles

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	12
1.1	Objetivos.....	13
1.1.1	<i>Objetivo Geral</i>	13
1.1.2	<i>Objetivo Específico</i>	13
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	14
2.1	Princípios Básicos da Química Verde para Proteção do Meio Ambiente.....	14
2.2	Copolímero Quitina e Quitosana.....	16
2.2.1	<i>Grau de Desacetilação (\overline{GD})</i>	19
2.2.2	<i>Tipos de Gel de Quitosana</i>	20
2.3	Argilas Minerais.....	20
2.3.1	<i>A Vermiculita e sua história</i>	22
2.3.2	<i>A estrutura e as características físico-química da Vermiculita</i>	22
2.3.3	<i>Expansão, Intercalação, pilarização e Esfoliação da Vermiculita</i>	23
2.4	Aplicações da vermiculita, quitosana e do compósito vermiculita-quitosana.....	27
2.5	O Método de Scherrer: medida da largura a meia altura.....	28
3	METODOLOGIA.....	30
3.1	Materiais, Vidrarias e Reagentes.....	30
3.1.1	<i>Vidrarias</i>	30
3.1.2	<i>Equipamentos e acessórios</i>	30
3.1.3	<i>Instrumentos Especializados</i>	31
3.2	Testes de solubilidade.....	31
3.3	Preparação do pseudo-gel de Quitosana beta (β).....	32
3.4	Interação do pseudo-gel do Quitosana β por vermiculita expandida.....	33
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	34
4.1	Testes de Solubilidade.....	34
4.2	Espectroscopia na região do infravermelho.....	34
4.3	Difratometria de raio-X.....	35
4.4	Difratometria de raio-X: método Scherrer.....	36

5	CONCLUSÃO.....	38
	REFERÊNCIAS.....	39
	APÉNDICE – Espectros e difratogramas da quitosana e vermiculita expandida.....	46

1 INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, a investigação sobre os biocompositos tem recebido a atenção de muitos pesquisadores em diversas áreas de concentração (MALEKI *et al.*, 2017; CHUAYJULJIT *et al.*, 2017; AGRAWAL *et al.*, 2018; HANKEN *et al.*, 2019), por outro lado, as pesquisas sobre a vermiculita e outras argilas minerais também fez progressos consideráveis (YU *et al.*, 2010). A vermiculita é uma argila muito abundante, de baixo custo e possui excelentes propriedades físicas e químicas como estrutura porosa, resistente à chama, inerte e baixa densidade (ZHANG *et al.*, 2018 e WEN *et al.*, 2016). Além de apresentar propriedades de material adsorvente, tem suas propriedades adsorventes acrescidas quando é expandida, seja por agentes surfactantes ou por aquecimento térmico. Aditivamente, ainda pode ter suas propriedades potencializadas quando é tornada hidrófoba. Além disso, a vermiculita pode ser facilmente modificada com íons metálicos e agentes orgânicos (ABOLLINO *et al.*, 2008). Por outro lado, a quitosana, que geralmente é utilizada como substrato, é um biopolímero catiônico, sendo produzido a partir da desacetilação da quitina, caracteriza principalmente pelo Grau de Desacetilação (GD) e pelo peso molecular, sendo que esses parâmetros afetam fortemente suas propriedades físico-químicas e biológicas, tais como solubilidade, hidrofiliabilidade e cristalinidade (GARCIA *et al.*, 2020). Pesquisas recentes mostram a riqueza de novos produtos quando o objetivo é a interação mútua entre polímeros, seja como compósito convencional, nanocompósito intercalado ou como nanocompósito esfoliado, com o intuito de obter produtos que privilegiem as propriedades hidrofóbicas, com aplicações na área farmacêutica, biomédica, cosmética, industrial e de agricultura (WU, Tzong-Ming & WU, Cheng-Yang, 2006; ZHANG *et al.*, 2009). A hidrofobicidade também é importante para a quitosana, pois apresenta aplicações nos setores industriais.

Até então, a literatura que descreve a preparação do compósito/nanocompósito da quitosana-vermiculita expandida (e.g. ZHANG *et al.*, 2009) não destaca o uso do método de Scherrer para análise da caracterização por difratometria de raios-X, nem faz menção ao uso da química verde, embora alguns trabalhos atendem os preceitos básicos.

A motivação por trás desse trabalho é a preparação de compósito da argila mineral vermiculita expandida com o biopolímero quitosana respeitando os aspectos básicos da química verde e o uso do método de Scherrer para comparar o valor do

índice de cristalinidade do produto formado com o valor do índice encontrado nas matérias primas, a partir da difratometria de raios-X para ângulos altos.

1.1 Objetivos:

1.1.1 Objetivo geral

O objetivo geral deste trabalho é concentrado na síntese e caracterização de vermiculita expandida sob a forma de pó com quitosana do tipo beta em estado pseudo gel por espectroscopia na região do infravermelho e difratometria de raios-X, atendendo os critérios básicos da química verde.

1.1.2 Objetivos específicos

- Estudo da solubilidade das matérias primas;
- A caracterização da matéria prima e do produto formado, por espectroscopia na região do infravermelho e difratometria de raios-X;
- Uso do método Scherrer para a determinação do índice de cristalinidade.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 Princípios básicos da química verde para proteção do meio ambiente

A Química Verde (QV) pode ser definida como “a criação, o desenvolvimento e a aplicação de produtos e processos químicos para reduzir ou eliminar o uso e a geração de substâncias nocivas à saúde humana e ao meio ambiente” (CORREA & ZUIN, 2009).

Os processos químicos envolvendo produtos de origem fóssil é origem de vários problemas à saúde humana e ao ambiente, tal como, os problemas respiratórios e poluição do ecossistema, respectivamente. Na busca pelo desenvolvimento de processos químicos eficientes para um ambiente seguro, tornando-se cada vez mais sustentável em conformidade com os princípios da Química Verde, foi criado ao longo dos anos um consenso sobre os principais pontos ou princípios básicos da Química Verde (Tabela 1) que precisam ser considerados quando se pretende aplicar numa indústria ou instituição de ensino e/ou pesquisa na área de química (ANASTAS & WARNER, 1998).

Tabela 1 – Os 12 princípios básicos da química verde

Princípios básicos da Química Verde	
P1	Prevenção. É melhor prevenir a formação de subprodutos do que trata-los posteriormente;
P2	Economia dos átomos. Os métodos sintéticos devem ser desenvolvidos para maximizar a incorporação dos átomos dos reagentes nos produtos finais desejados;
P3	Síntese química com menores riscos. Sempre que possível deve-se substituir compostos de alta toxicidade por compostos de menor toxicidade nas reações químicas;
P4	Desenvolvimento de compostos seguros. Os produtos químicos deverão ser desenvolvidos para possuírem a função desejada, apresentando a menor toxicidade possível;
P5	Solventes e auxiliares mais seguros. A utilização de substâncias auxiliares (solventes, agentes de separação, etc) deverá ser evitado quando possível, ou usadas inócuas no processo;
P6	Eficiência energética. Os métodos sintéticos deverão ser conduzidos sempre que possível à pressão e a temperatura ambiente, para diminuir a energia gasta durante um processo químico que representa um impacto econômico e ambiental;
P7	Uso de substâncias recicladas. Os produtos e subprodutos de processos químicos deverão ser utilizadas sempre que possível;
P8	Redução de derivativos. A derivatização (uso de reagentes bloqueadores, de proteção ou desproteção, modificadores temporários) deverá ser minimizada ou evitada quando possível, pois estes passos reacionais requerem reagentes adicionais e, conseqüentemente, podem produzir subprodutos indesejáveis;

-
- P9 **Catálise.** A aplicação de catalisadores para aumentar a velocidade e o rendimento dos processos químicos;
- P10 **Desenvolvimento de compostos para degradação.** Produtos químicos deverão ser desenvolvidos para a degradação inócua de produtos tóxicos, para não persistirem no ambiente;
- P11 **Análise em tempo real para a prevenção da poluição.** As metodologias analíticas precisam ser desenvolvidas para permitirem o monitoramento do processo em tempo real, para controlar a formação de compostos tóxicos;
- P12 **Química segura para a prevenção de acidentes.** As substâncias usadas nos processos químicos deverão ser escolhidas para minimizar acidentes em potencial, tais como explosões e incêndios.
-

Fonte: adaptado de Prado (2003).

Tendo em base nesses princípios, vários grupos de pesquisas e empresas iniciaram estudos sobre a aplicação da Química Verde.

Em 2007, Dalh e colaboradores adaptaram esses princípios na publicação “Toward a Greener Nanosynthesis”, tratou-se, principalmente, das aplicações desses princípios ao campo de nanociência. Revisaram métodos que envolveram as abordagens Químicas Úmidas para a produção, funcionalização, purificação e montagem de blocos de construção de nanopartículas. Abordaram o desenvolvimento de processos mais verdes para a síntese de nanomateriais, como por exemplo, na preparação de partículas de metal funcionalizadas (DALH e HUTCHISON, 2007).

Em outras publicações, destaca-se, por exemplo, o professor Yi Tang e colaboradores da UCLA (Universidade da Califórnia em Los Angeles), que elaboraram uma nova rota sintética para a produção de sinvastatina, uma droga usada para o tratamento de colesterol ruim, utilizando enzimas e materiais de baixo custo, que posteriormente a Codexis (Empresa de Biocatálise), otimizou o processo químico, resultando em uma redução de riscos e desperdícios em relação a síntese tradicional (reagentes perigosos e inúmeras etapas) (XIE e TANG, 2007).

Para Roschangar *et al.* (2014), a proliferação métrica de Química Verde sem nenhum consenso claro sobre os padrões da indústria é uma barreira significativa para adoção de Química Verde na indústria farmacêutica. Os autores propuseram o conceito “Green Aspiration Level™” (GAL) como uma nova medida de desempenho do processo que quantifica o impacto ambiental da produção de um agente farmacêutico específico, levando em consideração a complexidade de processo sintético ideal para a produção de molécula alvo. A aplicação de GAL possibilitará

uma avaliação ecológica relativa de um processo, em termos de resíduos, em relação aos padrões da indústria para o processo de produção de qualquer fármaco.

Os materiais biocompósitos e/ou bionanocompósitos que vem recebido atenção de muitos pesquisadores, nos últimos anos, são materiais que podem atender a filosofia de Química Verde. Os bionanocompósitos apresentam boas propriedades mecânicas, biocompatibilidade e biodegradabilidade. Esses materiais podem ser utilizados em aplicações biomédicas, como em sistema de distribuição de medicamentos, vacinação, curativos para ferimentos e engenharia de tecidos. Filmes desses materiais podem ser empregados como um material renovável, econômico e ecológico e para embalagens de alimentos com atividade antibacteriana aprimorada (ZAFAR *et al.*, 2016).

Depois de duas décadas, Erythropel *et al.* (2018) criaram um diagrama de árvore de Química (*ChemisTREE*) dos 12 princípios, com intuito de fornecer uma maneira conveniente de organizar “a caixa de ferramenta” de QV, orientando os recém-chegados ao este campo de conhecimento e permitindo uma compreensão básica desta área, bem como da variedade de estratégias disponíveis para avançar os objetivos da QV. Por meio da educação em QV, pesquisa cooperativa interdisciplinar e novas maneiras de coletar e compartilhar informações, será mais fácil projetar novas reações ou tecnologias que evitem compensações entre princípios ou estágios/impactos do ciclo da vida.

2.2 Copolímero quitina e quitosana

A quitina¹ é um polímero natural denominado de poli [(1,4)-2-acetamida-2-desoxi-D-glicopiranosose] e constitui o segundo polímero orgânico natural mais abundante do planeta, sendo superado apenas pela celulose, no entanto, a quitina possui uma vantagem de apresentar uma taxa de reposição duas vezes maior que a celulose (ARANAZ *et al.*, 2009). A quitina e a celulose possuem características estruturais semelhantes, sendo, diferenciando somente nos grupos acetamida que se encontra na estrutura da quitina, localizadas no C2 da glucosamina, enquanto na celulose se encontra os grupos de hidroxila nessa mesma posição (KURITA, 2006), como mostra na Figura 1.

¹ A quitina tem origem grega, que significa caixa de proteção

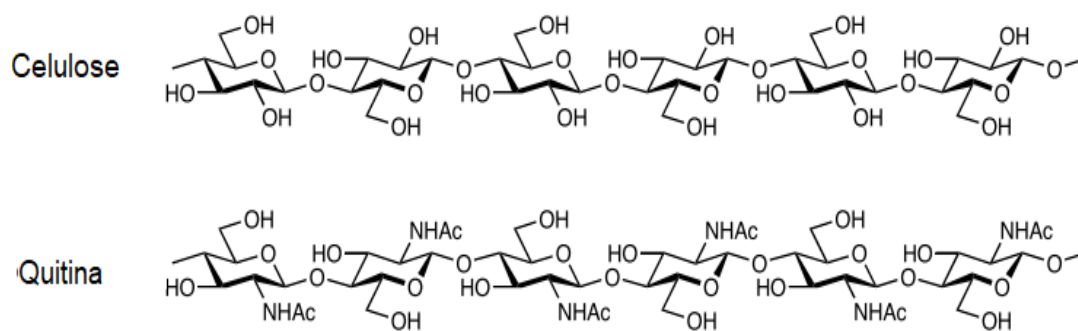


Figura 1 – Representação da estrutura química da celulose e quitina

Fonte: Adaptado de Kurita (2006)

Na forma natural, a quitina ocorre como microfibras cristalinas ordenadas que formam os componentes estruturais no exoesqueleto de artrópodes ou na parede celular de alguns fungos e leveduras (RINAUDO, 2006).

Na natureza, dependendo da sua estrutura cristalina, a quitina apresenta três estruturas polimórficas denominadas de alfa (α), beta (β) e gama (γ) (JAWORSKA *et al.*, 2003), essas formas diferem na disposição das cadeias nas regiões cristalinas, a qual pode ser diferenciada por infravermelho e espectroscopia de RMN dos sólidos juntamente com difratometria de raio-X. No estado sólido, as cadeias da quitina são montadas pela rede de ligações-H, que controla a estabilidade, inchaço e reatividade (YOUNES e RINAUDO, 2015). Tais formas são originadas de diferentes tipos de seres vivos, podendo ser animal, vegetal ou fungo, como nos exemplos apresentados na Tabela 2.

Tabela 2 – Origem dos tipos de quitina natural

Origem	Tipo	Referências
Casca de camarão	α	(MATHUR & NARANG, 1990)
Cutícula de artrópodes	α	(JAWORSKA <i>et al.</i> , 2003)
Tentáculo de Lula	β	(LAVALL <i>et al.</i> , 2007)
Cutícula de Céfalo-poda	γ	(SORLIER <i>et al.</i> , 2001)

Fonte: Autor, 2020.

A α -quitina é a mais comum entre elas e tem uma estrutura mais densa, com diferentes lamelas ou folhas dispostas de forma antiparalela das cadeias poliméricas. Essa estrutura favorece a existência de numerosas ligações hidrogênio inter- e intra-cadeias da mesma lamela e de lamelas vizinhas (CAMPANHA-FILHO *et*

al., 2007; ARANAZ *et al.*, 2009). A β -quitina é formada por diferentes lamelas que se dispõem paralelamente. Isto dificulta a formação de ligações hidrogênio intermoleculares envolvendo cadeias de lamelas adjacentes e que resulta em material menos densamente empacotado (CAMPANHA-FILHO *et al.*, 2007; ARANAZ *et al.*, 2009). E a γ -quitina, pode se dizer que é uma combinação das α -quitina e β -quitina, sendo cadeias de duas lamelas em disposição paralela são intercaladas por lamela que se dispõem anti-paralelamente. De acordo com esses autores, essa estrutura é menos estudada e conhecida, sugerindo que possa ser uma distorção das duas estruturas anteriores. Uma representação esquemática das três formas é representada na Figura 2.

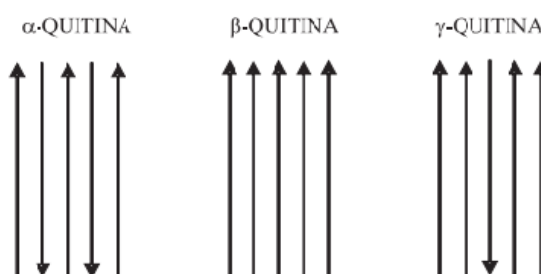


Figura 2 – Representação esquemática das estruturas polimórficas de quitina

Fonte: adaptado de Campanha Filho *et al.*, (2007).

Por outro lado, a quitosana é umas das principais derivadas da quitina, que além de ser encontrada naturalmente na parede celular de alguns e fungos e leveduras, é obtida industrialmente através do processo da desacetilação alcalina da quitina em elevadas temperaturas, ou por hidrólise enzimática com quitinases, porém esses últimos não são empregados na escala industrial, devido aos elevados custos de extração das desacetilases bem como sua baixa produtividade (CAMPANHA FILHO *et al.*, 2007; DASH *et al.*, 2011).

A quitosana (Figura 3) é um copolímero, constituído pelas unidades de 2-acetamido-2-desoxi-D-glicopiranosose (GlcNAc) e 2-amino-2-desoxi-D-glicopiranosose (GlcN), ao qual os dois tipos são interligados por ligações β (1-4), estas unidades estão distribuídas em diferentes graus, dependendo das porções acetiladas, caracterizando quitosana como baixo, médio e alto peso molecular (DASH *et al.*, 2011; FONSECA, 2016).

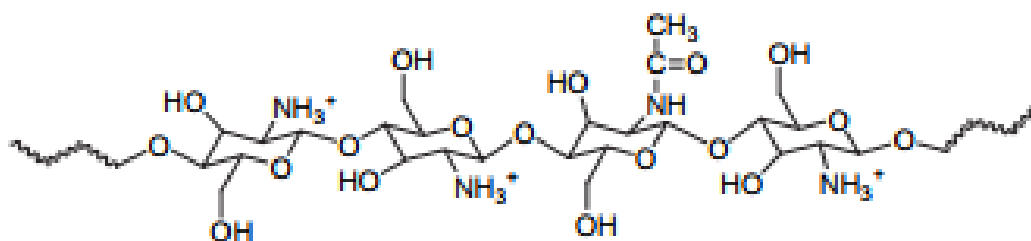


Figura 3 – Representação química da estrutura da quitosana

Fonte: adaptado de Zhang *et al.*, (2009)

2.2.1 Grau de Desacetilação (\overline{GD})

O grau de Desacetilação, juntamente com a determinação do peso molecular são as características mais importantes da quitosana, sendo que essas características afetam diretamente nas propriedades físico-químicas e biológicas do polímero, diferenciando-a da quitina, principalmente na solubilidade, hidrofiliabilidade e cristalinidade (MIRANDA, 2004; GARCIA *et al.*, 2020). O \overline{GD} determina a quantidade de grupos amino livres no polissacarídeo, ou seja, o percentual de grupos de amino livres deve ser superior a metade dos grupos de acetamido presentes no carbono número 2 do copolímero.

De acordo com Lima (2005), existem várias técnicas para determinação do Grau de Desacetilação \overline{GD} da quitosana, tais como: Ressonância Magnética Nuclear de Carbono-13 (HEUX *et al.*, 2000), espectroscopia eletrônica ultravioleta (KURITA *et al.*, 1993), titulação potenciométrica (TOLAIMATE *et al.*, 2000), titulação condutimétrica (GARCIA *et al.*, 2020), ressonância magnética nuclear de próton (PILLAI *et al.*, 2009) e a espectrometria na região infravermelho (BRUGNEROTTO *et al.*, 2001; MIN *et al.*, 2004), que a técnica tradicionalmente mais usada.

As quitosanas comerciais são fornecidas com \overline{GD} que variam de 70 – 90 %. Quitosanas com maiores que 95 % podem ser preparadas submetendo o material a mais uma etapa de desacetilação, no qual frequentemente acarreta na sua despolimerização, além de aumentar os custos de processo (FONSECA, 2016).

A desacetilação da quitina é promovida por meio da reação alcalina com hidróxidos de sódio ou potássio à quente por um período superior a 1 h para obtenção de diferentes tipos de quitosana, sendo que a temperatura e o tempo de

exposição da quitina ao álcali e a concentração desta influência no grau de desacetilação (LIMA, 2005).

2.2.2 Tipos de Gel de Quitosana

Os géis, em especial, os hidrogéis são cadeias poliméricas tridimensionais que são sensíveis a variação de pH, temperatura e tipo de solvente. Os hidrogéis retêm uma grande quantidade de água na sua estrutura, que permanece intacta, além de poder intumescer em meio aquoso (HORN, 2008).

Segundo Lima (2005), os géis de quitosana podem ser classificados em 3 subclasses, segundo o tipo de ligação entre as cadeias poliméricas, tais como: géis químicos, pseudo-géis e géis físicos. Os géis químicos são formados de ligações covalentes, as quais dão origem a uma rede tridimensional rígida do polímero. Essa sofre intumescimento quando há adição excessiva do solvente. Os pseudo géis são géis em que cadeias poliméricas ligam-se através das interações específicas, ou por entrelaçamento, ou ainda quando o gel, enquanto soluto, forma solução concentrada e sofre diluição. Os géis físicos são formados por interações iônicas ou interações secundárias (LIMA, 2005; HORN, 2008).

2.3 Os Argilominerais

Os argilominerais fizeram progressos consideráveis nos últimos anos, devido a sua abundância, baixo custo, bem como suas propriedades físicas e químicas que são vantajosas para o desenvolvimento de novos materiais (ABOLLINO *et al.*, 2008).

Os argilominerais são silicatos hidratados de Al, Fe e Mg, com estruturas cristalinas em camadas (filossilicatos), constituídas por folhas tetraedros SiO_4 , ordenados de forma hexagonal, condensados com folhas octaédricas de hidróxidos de metais tri e divalentes (TOURNASSAT *et al.*, 2015).

O primeiro critério na classificação de argilas minerais é o tipo de camada. Camada com uma folha tetraédrica formam o tipo de camada 1:1 (tetraédrico-octaédrico, T-O) e camadas com duas folhas tetraédricas (em cada lado da folha octaédrica) formam o tipo de camada 2:1 (T-O-T). Como exemplo ilustrado na figura 4, a esmectita possui estrutura de camada 2:1 enquanto a caulinita possui estrutura de camada 1:1 (TOURNASSAT *et al.*, 2015).

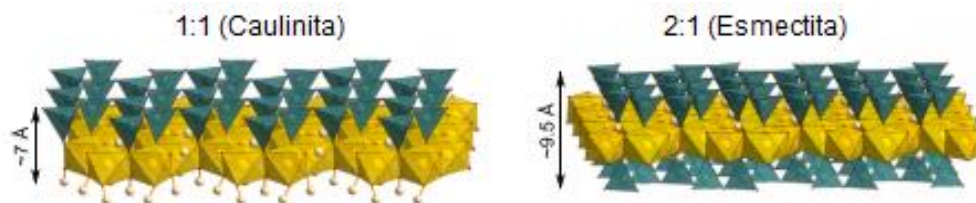


Figura 4 – Representação de estruturas de camada dos argilominerais

Fonte: adaptado de Tournassat *et al.*, (2015)

De acordo com Resende (2006), a maioria dos argilominerais tem estrutura lamelar, existindo subdivisões feitas em função de propriedades estruturais, tais como: a) a distância interplanar basal; b) o grau de substituição na camada octaédrica da cela unitária; c) a possibilidade de expansão de camadas basais pela introdução de moléculas polares e d) o tipo de arranjo ao longo dos eixos cristalográficos que definem as espécies minerais de um mesmo grupo. Na Tabela 3, são apresentadas as classificações de alguns grupos de argilominerais filossilicatos conforme os tipos da camada, suas cargas interlamelares e seus arranjos di ou trioctaédricos.

Tabela 3 – Classificação dos argilominerais considerando o tipo da camada, sua carga interlamelar, grupo, caráter e espécies

Tipo de Camada	Carga Interlamelar	Grupo	Caráter	Espécies
1:1	0	Serpentina	Tri	Amesita, cronstetita
		Caulim	Di	Caulinita, haloisita
			Tri	Odinita
2:1	0	Talco	Tri	Talco, kerolita
		Pirofilita	Di	Pirofilita
	0,2 – 0,6	Esmectita	Tri	Saponita, hectorita
			Di	Monmorilonita, bendelita e nontronita
	0,6 – 0,9	Vermiculita	Tri	Vermiculita trioctaédrica
			Di	Vermiculita dioctaédrica
	0,85 – 1,0	Mica verdade	Tri	Folgopita, biotita
Di			Muscovita, celadonita	
Variável	Clorita	Tri	Chamosita	
		Di	Dondassita	

Fonte: adaptado a partir De Oliveira (2017).

2.3.1 A Vermiculita e sua historia

A argila vermiculita foi descrita pela primeira vez como mineral por Thomas H. Webb, em 1824, a partir da amostra da região de Worcester- Massachusetts-EUA, e começou a ser explorada comercialmente em 1915 no Colorado- EUA (SILVA, 2006).

Geralmente, a vermiculita, é formada pela alteração hidrotermal de micas, como biotitas e flogopitas (EL MOUZDAHIR *et al.*, 2009; MUIAMBO *et al.*, 2015). O nome vermiculita de origem latim *vermicularis*, que significa pequeno verme. Isto se justifica pelo fato de que quando aquecidos em altas temperaturas, este argilomineral adquire a forma semelhante a um verme (MUIAMBO, *et al.*, 2015).

A exploração no Brasil, segundo o relatório do Ministério de Minas e Energia (SZNELWAR e SCALABRIN, 2009), começou na década de 50 em São Paulo (Tatuí), e somente atingiu uma maior expressão a partir de 1971. Atualmente, os principais depósitos da vermiculita situam-se nas regiões de Brumado (BA), de Sanclerlândia (GO), de São Luis de Montes Belos (GO), em Paulistana (PI) e em Santa Luiza (PB). Dados estatísticos sobre a produção mundial indicaram que a produção brasileira em 2017 participou com 12,8 % do total produzido (ANM, 2017).

2.3.2 A estrutura e as características físico-química da Vermiculita

A vermiculita (figura 5) é um silicato hidratado de magnésio, alumínio e ferro, que pode ser considerado como micas trioctaédricas. Possui estrutura cristalina lamelar pela célula unitária do grupo do argilomineral 2:1, que contém duas camadas tetraédricas de silício e uma camada octaédrica de alumínio (PADILLA-ORTEGA *et al.*, 2014). Os tetraedros e os octaedros estão ligados entre si através de um plano comum formado pelo compartilhamento do oxigênio apical (oxigênio localizado no sítio do tetraedro) da folha tetraédrica e a hidroxila da octaédrica. As camadas de água podem se formar no espaço interlamelar por ligações de hidrogênio entre as moléculas de água e os oxigênios nas folhas tetraédricas (BRIGATTI *et al.*, 2013; PADILLA-ORTEGA *et al.*, 2014). A fórmula estrutural de cela unitária da vermiculita pode ser escrita como $(\text{Mg,Ca})_{0.7}(\text{Mg, Fe, Al})_{6.0}[(\text{Al,Si})_8\text{O}_{20}](\text{OH})_4.8\text{H}_2\text{O}$, onde Mg^{2+} ou Ca^{2+} são os cátions interlamelares trocáveis (DA SILVA *et al.*, 2011).

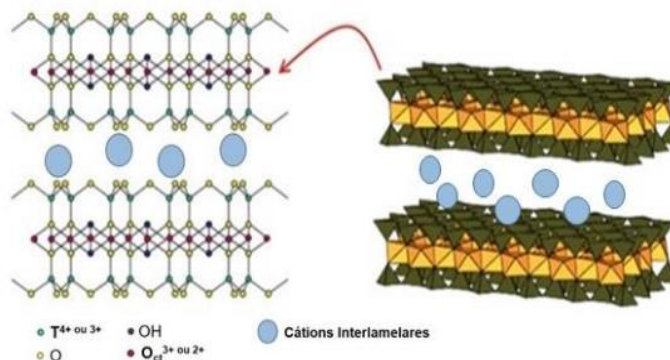


Figura 5 – Modelo da estrutura da Vermiculita

Fonte: adaptado a partir De Oliveira (2017)

As folhas tetraédricas e octaédricas têm uma carga como resultado de substituições isomórficas, onde, o Si^{4+} é substituído por Al^{3+} na folha tetraédrica e o Al^{3+} é substituído por Mg^{2+} ou Fe^{2+} na folha octaédrica (PADILLA-ORTEGA *et al.*, 2016). O excesso de carga negativa no espaço entre as camadas é balanceado por cátions hidratados como Ca^{2+} , K^+ , Na^+ e Mg^{2+} . Esses locais catiônicos são normalmente chamados de locais estruturais ou basais (ABOLLINO *et al.*, 2008) e são permanentemente carregados negativamente. Os cátions metálicos interagem com os locais basais, formando complexos de fora da esfera (HIZAL & APAK, 2006; VASCONCELOS *et al.*, 2008).

2.3.3 Expansão, Intercalação, Pilarização e Esfoliação da Vermiculita

A vermiculita possui como característica marcante sua capacidade de expansão, quando é submetida ao tratamento térmico com temperaturas elevadas (± 1000 °C) durante um curto período de tempo, a água situada entre as camadas é rapidamente convertida em vapor, interrompendo a estrutura. Como consequência, é formado um material expandido altamente poroso (MARCOS E RODRIGUEZ, 2011; MUIAMBO *et al.*, 2015), como ilustrado na Figura 6. Essa expansão ocorre em uma direção perpendicular às camadas, pode ser explicada pela forte liberação de moléculas de água por aquecimento, fazendo com que as partículas da vermiculita possam expandir vinte ou trinta vezes seu tamanho original (MARCOS E RODRIGUEZ, 2011), recebendo assim a denominação de vermiculita expandida.

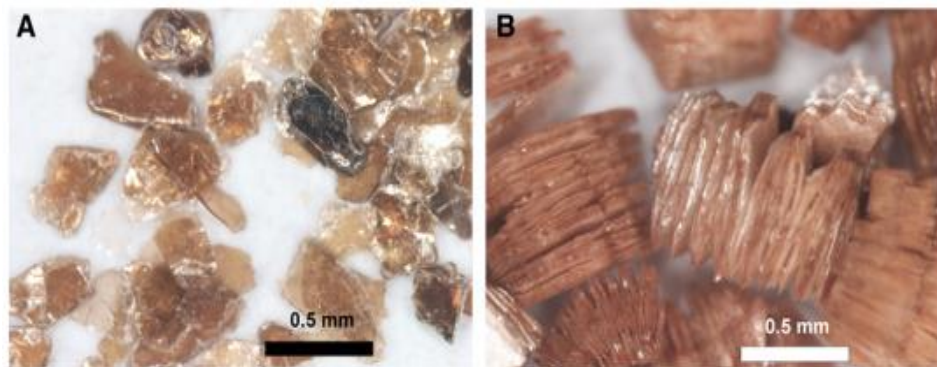


Figura 6 – Fotografias de a) Vermiculita Natural e b) Vermiculita Expandida

Fonte: adaptado de Mubiambo *et al.*, (2015)

A vermiculita, por outro lado, pode facilmente, modificar suas propriedades texturas e estruturais via tratamentos físicos e/ou químicos tais como, troca catiônica, intercalação de compostos orgânicos e/ou sais complexos, acidificação, pilarização. Assim, segundo Leitão (2003), devido às substituições isomórficas, o argilomineral apresenta um desequilíbrio de cargas na sua estrutura cristalina, que lhe permite possuir uma certa capacidade de troca de cátions (CTC), estes cátions são ligados à estrutura por forças eletrostáticas, geralmente em torno das arestas das partículas e nos planos basais. Também, segundo o mesmo autor, a capacidade troca catiônica (CTC) permite ao mineral a intercalação de cátions, os quais se encontram associados às camadas ou folhas de água de hidratação e que, devido a sua natureza, podem alterar algumas propriedades do mineral sem, no entanto, modificar a sua estrutura cristalina (LEITÃO, 2003). A CTC geralmente é expressa em meq/100 g dos argilominerais. Para a vermiculita, CTC apresenta valores elevados, compreendidos entre 100-150 meq/100 g (BERGAYA *et al.*, 2012).

A intercalação é uma propriedade em que a espécie química (orgânico ou inorgânico) interage reversivelmente por forças intermoleculares do tipo ligação de hidrogênio, forças de Van Der Waals ou interações eletrostáticas (BERGAYA *et al.*, 2012). As argilas intercaladas formam uma nova classe de materiais capazes de manter a separação das camadas e impedir o colapso da estrutura devido ao aumento da temperatura. Além da estabilidade térmica, esta alteração proporciona um aumento da atividade catalítica e permite a adsorção e conversão de moléculas de tamanhos variados (REZENDE, 2006). A intercalação da vermiculita com diferentes surfactantes catiônicos ou aniônicos tem sido estudado por İşçi (2017). Os resultados demonstraram que o surfactante catiônico cobriu a superfície da

vermiculita com uma segunda camada, mas a expansão do mineral foi limitada, enquanto o surfactante aniônico produziu interação eletrostática com as bordas carregadas positivamente da vermiculita e expandiu totalmente a estrutura da camada da vermiculita. No entanto, o aumento do espaçamento entre as camadas da vermiculita é dependente do comprimento de cadeia de cada surfactante (Figura 7).

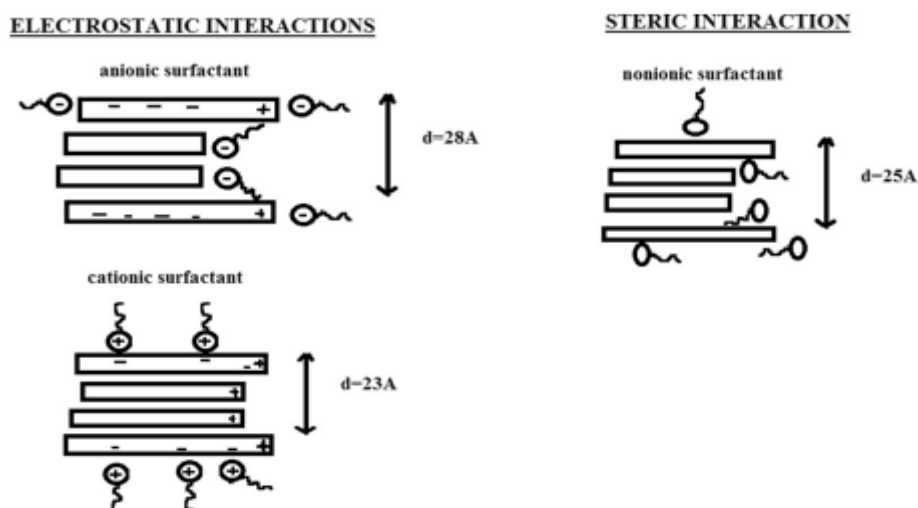


Figura 7 – representação esquemática da interação da vermiculita com surfactantes
Fonte: İşçi (2017)

O outro processo realizado após da intercalação é chamado de pilarização. Este processo consta da preparação do agente pilarizante (oligomerização) e a pilarização propriamente dita, consiste inicialmente, na troca catiônica dos cátions da argila pelos oligômeros preparados. As argilas pilarizadas são produzidas pela intercalação tanto de cátions organometálicos complexos, como de polihidroxycations, que por aquecimento posterior (e.g. calcinação) geram compostos estáveis (OLIVEIRA, 2004). Argilas pilarizadas são materiais que possuem porosidade permanente, obtida através da introdução de compostos químicos que funcionam como pilares entre as lamelas da argila, dando origem aos microporos (REZENDE, 2006).

No entanto, a esfoliação é o resultado obtido através de tais processos de modificações descritos anteriormente. A esfoliação envolve um grau de separação das camadas de uma estrutura hospedeira onde as unidades, sejam camadas individuais ou empilhamento de várias camadas, são dispersas (livremente orientadas e independentes) em um solvente ou matriz polimérica (MARTYNKOVÁ e

VALÁSKOVÁ, 2011). Marcos e Rodríguez (2014) estudaram a esfoliação das vermiculitas com tratamento químico por peróxido de hidrogênio (H_2O_2) e tratamento térmico por micro-ondas. Os resultados experimentais mostram que a velocidade da esfoliação das amostras aumentou com a concentração de peróxido de hidrogênio e pode ser atribuída à maior dissolução de quantidade dissolvidas e/ou trocadas de cátions Na, K, Fe e Mg. Enquanto, a irradiação de micro-ondas não causou grandes mudanças nas amostras estudadas.

Um dos métodos de preparação de compósitos/nanocompósitos consiste na intercalação de macromoléculas como as dos polímeros em argilominerais, gerando materiais híbridos com propriedades modificadas. Por definição, os compósitos são sólidos que resultam da combinação de dois ou mais de materiais mais simples que desenvolvem uma fase contínua (polímero, metal, cerâmica, etc.) em uma fase dispersada como fibras de vidro, partículas de carbono, sílica, argilominerais, etc. Dentro dessas possibilidades de materiais híbridos inorgânico-orgânicos, os nanocompósitos receberam muito atenção não só por causa de suas potenciais aplicações nas indústrias, mas também por sua importância acadêmica (RUIZ-HITZKY, 2004).

Os compósitos à base dos polímeros e dos minerais argilosos, que são materiais de baixo custo, compatibilidade, biodegradabilidade e altamente eficientes, devido as suas estruturas e propriedades funcionais (ZAFAR *et al.*, 2016; BENSALÉM *et al.*, 2017). Dependendo da natureza de cada componente utilizado (silicatos em camadas, cátion orgânico, matriz polimérica e método de preparação) e da intensidade da interação polímero/argila, a dispersão das partículas de argila no polímero pode resultar na formação de três diferentes híbridos, conforme Figura 8. As formas híbridas são: a) compósito convencional: quando as cadeias poliméricas não são intercaladas nas camadas dos argilominerais, gerando uma estrutura semelhante à um microcompósito, cujas as propriedades ficam na mesma faixa de microcompositos convencionais (ALEXANDRE e DUBOIS, 2000), b) nanocompósito intercalado: quando ocorre a inserção parcial de cadeias poliméricas entre as camadas do argilomineral, formando uma estrutura de multicamada bem ordenada, que apresenta propriedades superiores ao compósito convencional (ALEXANDRE e DUBOIS, 2000; PAVLIDOU e PAPASPYRIDES, 2008) e c) nanocompósito esfoliado ou delaminado: quando as camadas dos filossilicatos são completamente dispersas na matriz polimérica, maximizando as interações polímero-argilomineral e levando

melhorias significativas nas propriedades físicas e mecânicas (ALEXANDRE e DUBOIS, 2000; PAVLIDOU e PAPASPYRIDES, 2008).

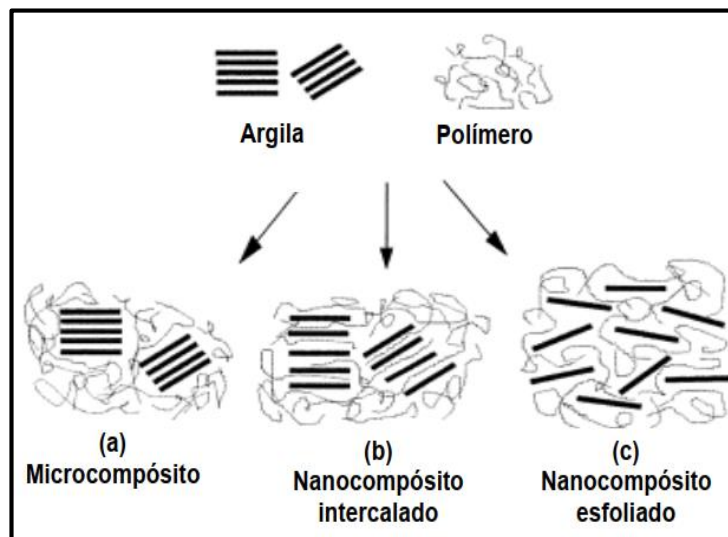


Figura 8 – Representação esquemática dos três diferentes tipos compósitos Argila/polímero
Fonte: adaptado de Alexandre e Dubois (2000).

2.4 Aplicações da vermiculita, quitosana e compósito vermiculita-quitosana

A vermiculita, seja na forma natural, modificada ou expandida, tem sido empregada na área de remediação ambiental, sendo utilizada com sucesso para remoção de metais pesados (PADILLA-ORTEGA *et al.*, 2014); sendo considerada um dos adsorventes mais eficientes para remoção de fármacos ou antibióticos (LIU *et al.*, 2017; SILVA *et al.*, 2018), utilizada na área biomédica como material antibacteriano (GAJDZIOK *et al.*, 2015; BARABASZOVÁ *et al.*, 2017), dentre outras aplicações.

Por outro lado, os polímeros naturais tiveram um grande impacto no avanço da medicina moderna. A quitosana é um dos polímeros naturais que devida as suas propriedades como biodegradabilidade, biocompatibilidade e não-tóxico, tem sido amplamente utilizado na área biomédica, sendo utilizada como atividade antibacteriana (FEI LIU *et al.*, 2001), na cicatrização das feridas (HOWLING *et al.*, 2001), no sistema de liberação dos fármacos (KOFUJI *et al.*, 2005), na engenharia de tecidos (MA *et al.*, 2003), na biocatálise (KRAJEWSKA, 2004), na remoção dos poluentes da água (GUIBAL *et al.*, 2006), dentre ademais aplicações.

Os biocompósitos à base de biopolímeros e argilominerais podem ser considerados biocompósitos/bionanocompositos verdes, pois possuem propriedades mecânicas promissoras, biocompatibilidade, biodegradabilidade, baixo custo e alta eficiência (CHEN *et al.*, 2018). Esses biocompósitos vêm provando que podem ser utilizados na área farmacêutica, biomédica, cosmética, industrial e de agricultura. No entanto, a preparação do biocompósito/bionanocompósito à base de Quitosana e Vermiculita tem dado pouca atenção quando reportado na literatura. Algumas dessas aplicações e suas respectivas referências são listadas na Tabela 4.

Tabela 4 – Algumas aplicações do compósito Quitosana/Vermiculita encontradas na literatura

Compósito	Aplicações	Referências
Quitosana-g-poli(ácido acrílico)/vermiculita e alginato de sódio	Para liberação controlada de diclofenaco	WANG <i>et al.</i> , (2010)
Quitosana-g-poli(ácido acrílico)/vermiculita	Adsorção de azul de metileno	LIU <i>et al.</i> , (2010)
Quitosana/vermiculita	Remoção de Pb ²⁺ de efluentes sintéticos	DA SILVA <i>et al.</i> , (2011)
Quitosana/vermiculita	Absorção de Cd (II)	PADILLA-ORTEGA <i>et al.</i> , (2016)
Quitosana/vermiculita	Adsorção de As(III)	SALEH <i>et al.</i> , (2016)
Quitosana/vermiculita com epiclorigrina	Adsorção de Cd(II) e Pb (II)	CHEN <i>et al.</i> , (2018)
Quitosana/vermiculita em soluções aquosas	Adsorção de corantes alimentares	ŞENOL <i>et al.</i> , (2020)

Fonte: Autor, 2020.

2.5 O Método Scherrer: medida da largura a meia altura

A equação de Scherrer é uma ferramenta bastante usada para obter o tamanho de cristalito (D) de amostras policristalinas em um experimento de difração de raios-X. Ela descreve uma relação simples entre a largura a meia altura do pico de difração (*Full Width at Half Maximum* – FWHM), o ângulo de Bragg (θ_B) e o comprimento de onda dos raios-X (λ). Essa equação é bastante usada na

caracterização de materiais porque algumas propriedades físicas desses dependem do tamanho de cristalito (MIRANDA, 2017). A equação 1 é mais comumente escrita como:

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta} \quad \text{Equação 1}$$

Onde D é o tamanho do cristalito na direção perpendicular aos planos da rede, β é a largura a meia altura do pico de difração, θ é o ângulo de Bragg para reflexão em destaque, λ é o comprimento de onda dos raios-X e k é um fator numérico frequentemente tratado como sendo um fator de forma dos cristalitos que compõe a amostra (BATISTA, 2018; MIRANDA, 2017).

A largura meia altura dos picos de difração é a medida da largura de pico na metade de sua intensidade máxima, conforme Figura 9.

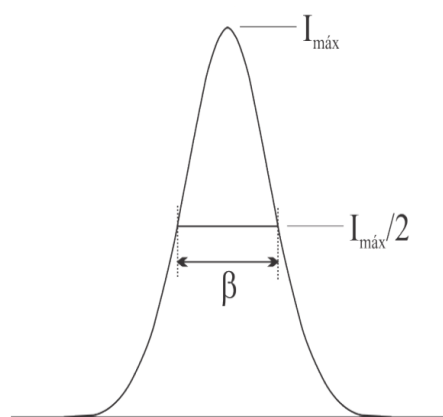


Figura 9 – Largura a meia altura de um pico de difração

Fonte: Batista (2018).

De acordo com a literatura (e.g. FOCHER *et al.*, 1990; LIMA, 2005) foi utilizado com sucesso o método Scherrer pela largura meia altura para determinação semi quantitativa do índice de cristalinidade dos sistemas celulose, quitina alfa e quitosana alfa. Sendo que na literatura o método Scherrer é muito utilizado para a determinação do tamanho cristalino aparente dos cristais.

3 METODOLOGIA

3.1 Materiais, Vidrarias e Reagentes

A identificação da matéria prima utilizada neste trabalho de síntese de compósitos de vermiculita expandida-quitosana beta são apresentados no Quadro 1.

Quadro 1 – Especificações de reagentes

Nome da Substância	Fórmula Molecular	Grau de Pureza	Marca
Ácido Acético	CH ₃ COOH	99,70 %	CHEMCO
Ácido Nítrico	HNO ₃	65,00 %	NEON
Álcool Metílico	CH ₃ OH	99,99 %	NEON
Água Deionizada	H ₂ O	-	-
Cloreto de Cálcio	CaCl ₂	96,00 %	DINÂMICA
Clorofórmio	CHCl ₃	99,80 %	FMAIA
Eter 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

Fonte: Dados do autor, 2020.

3.1.1 Vidrarias

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

3.1.2 Equipamentos e acessórios

Os equipamentos e acessórios, acessíveis ao desenvolvimento dos trabalhos, foram: Compressor de ar; Estufa / Marca Quimis; Evaporador rotativo (Rotaevaporador); Agitadores magnéticos: marca nova técnica, Marca fisaton, modelo 752^a; Spindorf; Suporte universal de ferro; Balança semi-analítica / Marca: Celta; Sistema de filtração a vácuo.

3.1.3 Instrumentos Especializados

Os difratogramas de raios X foram obtidos em um Difratorômetro de Raios-X, modelo D5000 SIEMENS-BRUKER, com fonte de radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,5406$). As varreduras foram feitas no intervalo de $2\Theta = 5-80^\circ$, passo $0,02^\circ \text{ s}^{-1}$ e velocidade de $0,5^\circ \text{ min}^{-1}$.

As análises de espectroscopia vibracional na região do infravermelho médio por transformada de Fourier (do inglês FTIR) foram realizadas utilizando um espectrofotômetro Shimadzu modelo IR Prestige-21, com acessório de refletância total atenuada (do inglês, ATR) acoplado, com as seguintes condições de análise: Região $4000 - 500 \text{ cm}^{-1}$; Resolução: 4 cm^{-1} ; Nº acumulações: 20; Modo: transmitância.

As análises de Difractometria de Raios-X e As análises de espectroscopia vibracional na região do infravermelho médio por transformada de Fourier (FTIR) foram realizadas no Laboratório de Combustíveis e Materiais (LACOM) do Campus de João Pessoa da Universidade Federal da Paraíba (UFPB).

3.2 Testes de solubilidade

Para os testes de solubilidade foram utilizados os seguintes reagentes como mostrado na figura 10, sendo os resultados são apresentados no Quadro 2.

Quadro 2 – Solubilidade da vermiculita expandida frente a alguns solventes

Solventes /Argila	H ₂ O	Éter etílico	Trietilamina	Ácido acético	Álcool metílico	Clorofórmio	Tetracloroeto de Carbono
Vermiculita expandida	Pouco solúvel	Insolúvel	Insolúvel	Insolúvel	Insolúvel	Insolúvel	Insolúvel

Fonte: Autor, 2020

Os testes de solubilidade que foram realizados em tubos de ensaio sem aquecimento, onde se colocou 1 mg de amostra da vermiculita expandida em 2 mL dos solventes da Figura 10, não sendo realizado com a quitosana beta, pois se sabe a partir de Lima (2005), que ela é solúvel em água e sua solubilização aumenta com

o aumento do grau de desacetilação (GD) e ainda que, com solução de 10% de ácido acético ou ácido nítrico em água, a quitosana se torna um pseudo gel.



Figura 10 – Reagentes para teste de solubilidade da Vermiculita expandida

Fonte: Fotografia do próprio autor

3.3 Preparação do Pseudo-gel de Quitosana beta (β)

Inicialmente 0,50 g de quitosana tipo β em pó foi adicionada a 20,0 mL de uma solução de 10% de HNO_3 , que permaneceu sob agitação mecânica, com rotação de 6 rpm por um período de 2 horas (figura 11). O produto foi denominado CHITGEL.



Figura 11 – Sistema para obtenção de gel de quitosana

Fonte: Fotografia do próprio autor, 2020.

3.4 Interação do pseudogel de quitosana β por vermiculita expandida

Num Becker de 250 mL foi adicionado 1,00 g de vermiculita expandida ao pseudo-gel de quitosana β , ao qual permaneceu sob agitação mecânica, com rotação de 6 rpm por 2 horas. Transcorrido o processo, o produto foi lavado com éter etílico no sistema de filtração a vácuo (Figura 12) e seco em rota- evaporador sob temperatura de 343,15 K por período de 2h, conforme a Figura 13. O produto final foi denominado CHIVIREX.



Figura 12 – Sistema de Lavagem previa para os compostos formados



Figura 13 – Sistema de secagem no rotoevaporador.

Fonte: Fotografias do próprio autor, 2020.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Testes de Solubilidade

Os testes de solubilidade demonstraram que havia incompatibilidade na interação da vermiculita expandida e quitosana, relativamente ao uso de solvente único na síntese. A vermiculita foi parcialmente solúvel em água, mas nos demais foi insolúvel. A quitosana apresentou solubilidade na água, entretanto, ela não deve ser solubilizada neste solvente para não formar um polieletrólito, e sim transformada em pseudo-gel por meio do uso de solução de ácido nítrico 10 %. Com o uso da quitosana no estado de pseudo-gel, a formação de uma nanoestrutura esfoliada foi possível para esses dois componentes, conforme difratogramas dos produtos formados.

4.2 Espectroscopia na Região do Infravermelho

A partir da técnica da espectroscopia de Infravermelho foram identificadas as matérias primas quitosana beta e vermiculita expandida e o nanocompósito esfoliado obtido após a síntese, conforme Figura 14.

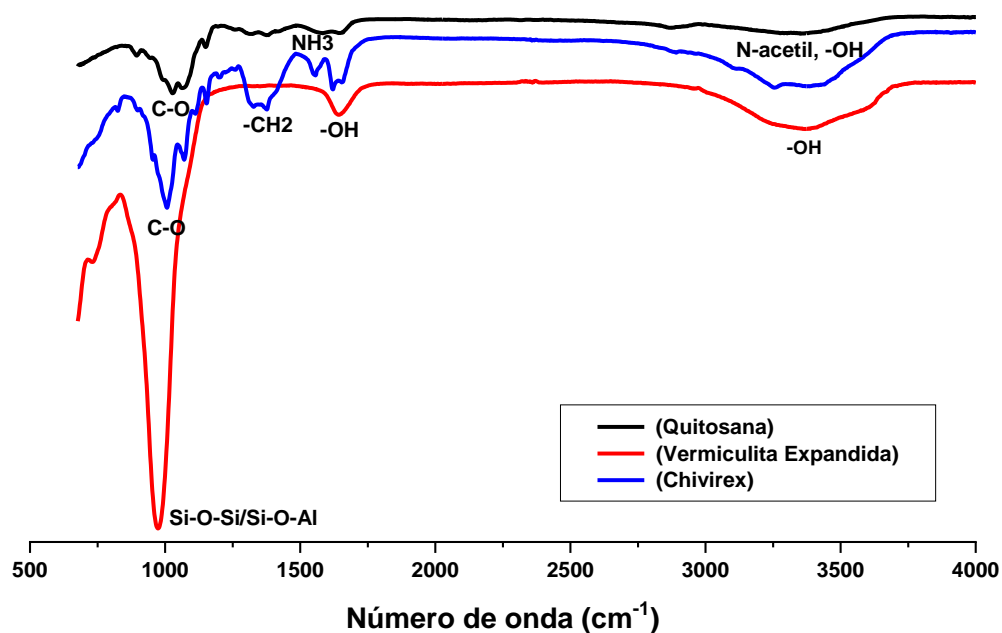


Figura 14 – Espectroscopia de Infravermelho (FTIR) da quitosana, vermiculita expandida e compósito chivirex

Fonte: Autor, 2020.

No espectro da quitosana com grau de desacetilação 80 %, utilizada como material de partida, as bandas denominadas de amida I, na faixa de 1650 e 1670 cm^{-1} e amida II, que entre 1550 e 1600 cm^{-1} são bandas características da quitosana (LIMA, 2005). As bandas de absorção de amida II tendem a se deslocar para comprimentos de ondas maiores para quitosana com alto grau de desacetilação. No espectro da quitosana utilizada na síntese as bandas de amida I e amida II, são próximas aos valores 1385 e 1584 cm^{-1} , respectivamente. Sendo que a banda que ocorre próximo a 3370 cm^{-1} engloba os grupos OH e N-H do grupo acetilado. Assim, as absorções em 1584 cm^{-1} e 3370 cm^{-1} estão associadas à carbonila dos grupos N-acetil e hidroxila, respectivamente, para o cálculo do grau de desacetilação. Por outro lado, a vermiculita expandida apresenta pico intenso em 988 cm^{-1} relativo ao estiramento assimétrico Si-O-Si / Si-O-Al (DA FONSECA, Maria et al., 2006; TURIANICOVÁ, E. et al., 2014), ainda apresentando estiramento OH em 3356 cm^{-1} , banda de deformação OH em 1649 cm^{-1} , além de importante estiramento em 665 cm^{-1} , relativo à Al-O ou Mg-O. Enquanto, no compósito vermiculita expandida-quisotana, as vibrações na região 1377 cm^{-1} relativa à C-H do grupo CH_2 e CH_3 , as bandas de estiramento vibracional do grupo C-O se encontra na região 1005 cm^{-1} .

4.3 Difractometria de Raios-X

A técnica de difração de raio-X foi utilizada para caracterização dos materiais a fim de examinar as possíveis mudanças da cristalinidade e no espaçamento basal tanto na matéria prima quanto ao produto formado.

A Difractometria de Raios-X mostra a presença de mica (M), ilita (I) e hidrobiotita (HB) (DUMAN *et al*, 2015) e expõe a incompatibilidade do sistema vermiculita expandida e quitosana beta, no que se refere a interação se considerarmos o padrão cristalográfico. No entanto, o pseudo-gel de quitosana confere maior grau de hidrofobicidade ao filossilicato, ou seja, o produto CHIVIREX (quitosana beta + vermiculita expandida) é um produto tornado amorfo ou com moléculas do biopolímero dispersas entre lamelas, bordas e espaço basal, indistintamente. Os difratogramas encontram na Figura 15 a seguir.

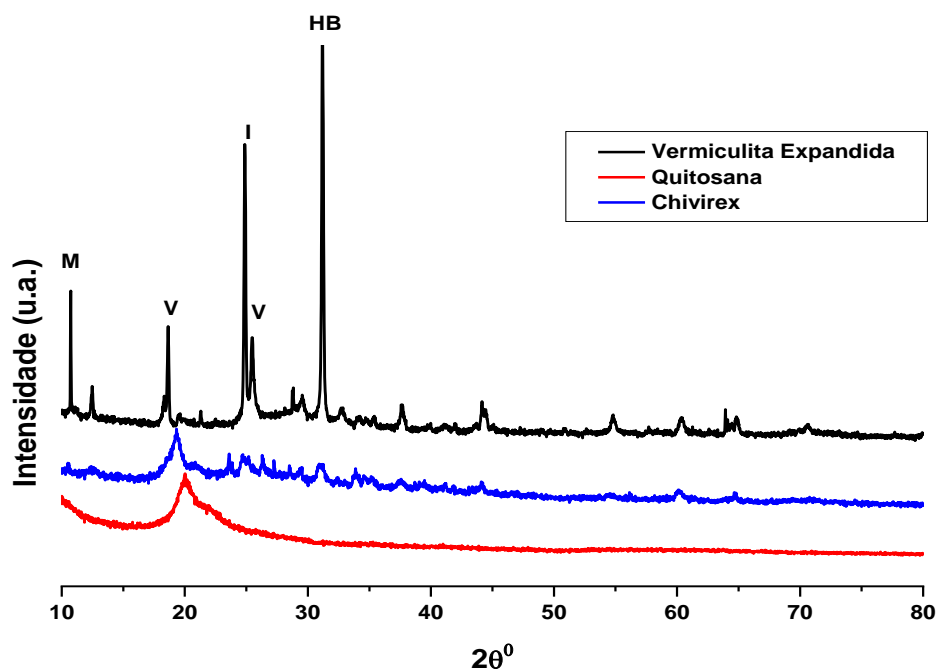


Figura 15 – Difratoograma da quitosana, vermiculita expandida e o compósito chivirex
 Fonte: Autor, 2020.

4.4 Difratomia de Raios-X: método Scherrer

A Difratomia de Raios-X (DR-X) mostrou os picos característicos da vermiculita expandida que identificáveis após o produto formado. Tal fato foi identificado pelo método da medida da largura à altura média (FOCHER *et al.*, 1990).

A vermiculita que possui dois planos de reflexões principais: d_{110} , referente a parte tetraédrica e d_{200} , que identifica a porção octaédrica do filossilicato, tem padrão de cristalinidade igual a 0,23, calculado pelo método da largura a meia altura (método Scherrer), diferenciando do valor encontrado 1,51 para a quitosana beta, característico do polimorfismo desse tipo de polímero.

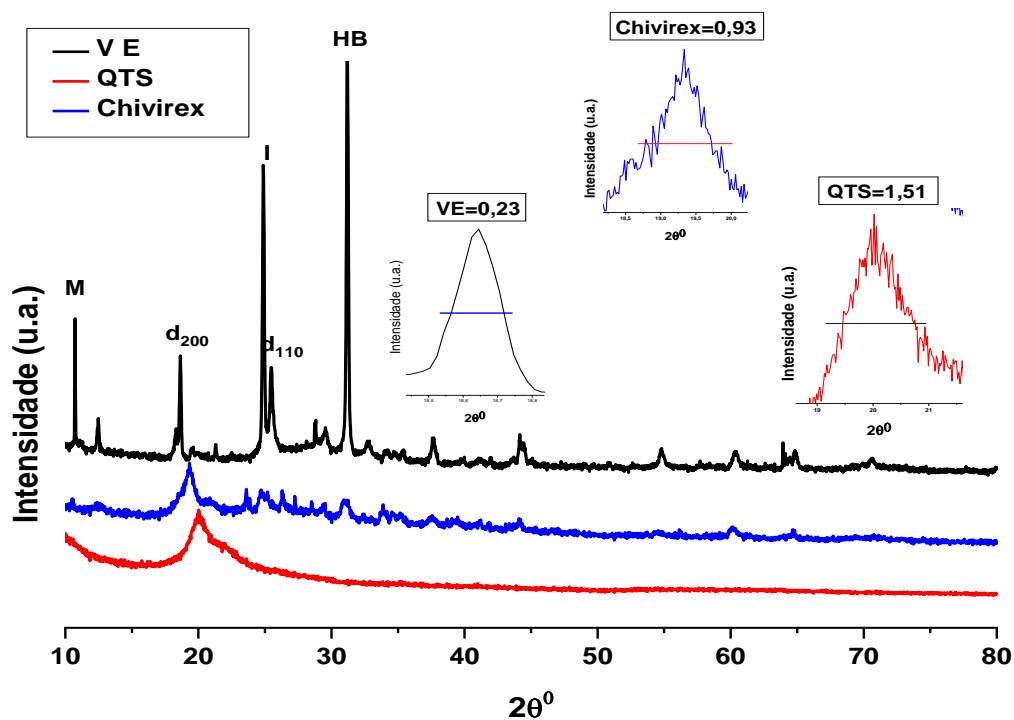


Figura 16 – Os difratogramas da quitosana (QTS), Vermiculita Expandida (VE) e o produto Chivirex com a determinação do valor largura a meia altura.

Fonte: Autor, 2020.

Da interação entre os dois polímeros é obtido o índice de cristalinidade, cujo valor é 0,93, determinado pelo método Scherrer, conforme Figura 16.

5 CONCLUSÃO

A realização da síntese quitosana beta-vermiculita expandida somente é possível com a utilização de quantidade inferior de quitosana e no seu estado de pseudo-gel, como também a escolha criteriosa do solvente como água a partir dos testes de solubilidade. O resultado da caracterização do produto final atendeu a alguns princípios da química verde, tais como: ausência de subprodutos, solventes menos tóxicos, matérias primas atóxicas, produtos atóxicos e lavagem com solventes que foram guardados para tratamento e descarte posterior.

Na espectroscopia vibracional na região do infravermelho, as principais absorções dos dois polímeros foram identificadas, sendo que para a quitosana, por apresentar grau de desacetilação (GD) 80 % tem as bandas referentes a amida II deslocadas para valores maiores, característicos de quitosana com alto GD. Na vermiculita, são identificados os estiramentos em 988 cm^{-1} , 3356 cm^{-1} e 665 cm^{-1} relativos a Si-O-Si ou Si-O-Al, OH e Al-O ou Mg-O, respectivamente, além da banda de deformação OH em 1649 cm^{-1} . No DR-X foi caracterizado na vermiculita os dois planos de reflexões principais: d_{110} , referente a parte tetraédrica e d_{200} , que identifica a porção octaédrica do filossilicato. Enfim, as duas técnicas instrumentais permitiram caracterizar o produto final, embora, eles não tenham sido levados a linha de secagem a vácuo, mas a um rotaevaporador com rotação e aquecimentos adequados.

A determinação do valor da largura a meia altura pelo método Scherrer a partir do plano de reflexão d_{200} forneceu o valor igual a 0,23 para a vermiculita expandida 1,51 para a quitosana beta e 0,93 para o sistema quitosana beta-vermiculita expandida, que é totalmente condizente com os índices de cristalinidade esperados. E provavelmente o substrato quitosana deve ter se inserido nas lamelas da vermiculita, bem como nos espaços basais e bordas, devido a homogeneidade do material obtido.

REFERÊNCIAS

- ABOLLINO, Ornella et al. Interaction of metal ions with montmorillonite and vermiculite. **Applied Clay Science**, v. 38, n. 3-4, p. 227-236, 2008.
- AGRAWAL, Pankaj et al. Effect of ethylene-methyl acrylate compatibilizer on the thermo-mechanical, rheological, and morphological properties of poly (Lactic acid)/biopolyethylene/clay biocomposites. **Polymer Composites**, v. 39, p. E164-E173, 2018.
- ALEXANDRE, Michael; DUBOIS, Philippe. 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.
- ANASTAS, P.T.; WARNER, J. **Green Chemistry: Theory and Practice**; Oxford University Press: Oxford, 1998.
- ANM/GO- **AGENCIA NACIONAL DE MINERAÇÃO-GOIAS**, Vermiculita, 2017. Disponível: <http://www.anm.gov.br/@@busca?SearchableText=vermiculita>. Acesso: 12/07/2020.
- ARANAZ, Imaculada et al. Functional characterization of chitin and chitosan. **Current chemical biology**, v. 3, n. 2, p. 203-230, 2009.
- BARABASZOVÁ, Karla Čech et al. Antibacterial LDPE nanocomposites based on zinc oxide nanoparticles/vermiculite nanofiller. **Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials**, v. 27, n. 4, p. 986-995, 2017.
- BATISTA, Anderson Marcio de Lima. **Aplicação de óxido de Cério na determinação da largura instrumental**. 2018. p. 32, 36. Tese (Doutorado em Engenharia e Ciência de Materiais) –Centro de Tecnologia, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2018.
- BENSALEM, S.; HAMDY, B.; DEL CONFETTO, S.; IGUER-OUADA, M.; CHAMAYOU, A.; BALARD, H.; CALVET, R. Characterization of chitosan/montmorillonite bionanocomposites by inverse gas chromatography. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 516, p. 336-344, 2017.
- BERGAYA, Faïza; JABER, Maguy; LAMBERT, Jean-François. Clays and clay minerals as layered nanofillers for (bio) polymers. In: **Environmental Silicate Nano-Biocomposites**. p. 41-75. Springer, London, 2012.
- BRIGATTI, Maria Franca; GALAN, Emilio; THENG, B. K. G. Structure and mineralogy of clay minerals. In: **Developments in clay science**. Elsevier, p. 21-81, 2013.
- BRUGNEROTTO, J. et al. An infrared investigation in relation with chitin and chitosan characterization. **Polymer**, v. 42, n. 8, p. 3569-3580, 2001.

CAMPANA-FILHO, Sergio P. et al. Extração, estruturas e propriedades de alfa-e beta-quitina. **Química Nova**, v. 30, n. 3, p. 644, 2007.

CHEN, Liya et al. Preparation and characterization of the eco-friendly chitosan/vermiculite biocomposite with excellent removal capacity for cadmium and lead. **Applied Clay Science**, v. 159, p. 74-82, 2018.

CHUAYJULJIT, S.; WONGWAIWATTANAKUL, C.; CHAIWULTTHINAN, P.; PRASASSARAKICH, P. Biodegradable poly (lactic acid)/poly (butylene succinate)/wood flour composites: Physical and morphological properties. **Polymer Composites**, v. 38, n. 12, p. 2841-2851, 2017.

CORRÊA, Arlene G.; ZUIN, Vânia G. Química Verde: fundamentos e aplicações. **São Carlos: EdUFSCar**, 2009.

DA FONSECA, Maria G. et al. Interaction of aliphatic diamines with vermiculite in aqueous solution. **Applied clay science**, v. 32, n. 1-2, p. 94-98, 2006.

DA SILVA, Anne Priscila Oliveira et al. Remoção de íons chumbo (Pb^{2+}) de efluentes sintéticos através de adsorção em vermiculita revestida com quitosana. **Revista Liberato**, v. 12, n. 17, p. 29-38, 2011.

DAHL, Jennifer A.; MADDUX, Bettye L. S.; HUTCHISON, James E. Toward greener nanosynthesis. **Chemical reviews**, v. 107, n. 6, p. 2228-2269, 2007.

DASH, Mamoni et al. Chitosan - A versatile semi-synthetic polymer in biomedical applications. **Progress in polymer science**, v. 36, n. 8, p. 981-1014, 2011.

DE OLIVEIRA, Luís Humberto. **Vermiculitas modificadas com derivados orgânicos contendo grupo mercaptopropil aplicadas como agentes antimicrobianos**. 2017. p. 25-26. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa. 2017

DUMAN, Osman; TUNÇ, Sibel; POLAT, Tülin Gürkan. Determination of adsorptive properties of expanded vermiculite for the removal of Cl Basic Red 9 from aqueous solution: kinetic, isotherm and thermodynamic studies. **Applied Clay Science**, v. 109, p. 22-32, 2015.

EL MOUZDAHIR, Y. et al. Synthesis of nano-layered vermiculite of low density by thermal treatment. **Powder Technology**, v. 189, n. 1, p. 2-5, 2009.

ERYTHROPEL, Hanno C. et al. The Green ChemistREE: 20 years after taking root with the 12 principles. **Green chemistry**, v. 20, n. 9, p. 1929-1961, 2018.

FEI LIU, Xiao et al. Antibacterial action of chitosan and carboxymethylated chitosan. **Journal of applied polymer science**, v. 79, n. 7, p. 1324-1335, 2001.

FOCHER, B. et al. Alkaline N-deacetylation of chitin enhanced by flash treatments. Reaction kinetics and structure modifications. **Carbohydrate Polymers**, v. 12, n. 4, p. 405-418, 1990.

FONSECA, Ana Carolina Moreira. **Processos de obtenção e caracterização físico-química de quitinas e quitosanas extraídas dos rejeitos da indústria pesqueira da região de Cananéia-SP**. 2016. p. 29,45. Dissertação (Mestrado em Ciências na área de Tecnologia Nuclear - Materiais) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Universidade de São Paulo, sp., 2016.

GAJDZIOK, Jan et al. Carmellose mucoadhesive oral films containing vermiculite/chlorhexidine nanocomposites as innovative biomaterials for treatment of oral infections. **BioMed research international**, v. 2015.

GARCIA, Isadora Atrib et al. Avaliação de métodos titulométricos para determinação do grau de desacetilação em quitosana/Evaluation of titulometric methods for determination of deacetylation's degree in chitosan. **Brazilian Journal of Development**, v. 6, n. 1, p. 4066-4084, 2020.

GUIBAL, Eric et al. A review of the use of chitosan for the removal of particulate and dissolved contaminants. **Separation science and technology**, v. 41, n. 11, p. 2487-2514, 2006.

HANKEN, Ruth BL et al. Effect of natural and expanded vermiculite clays on the properties of eco-friendly biopolyethylene-vermiculite clay biocomposites. **Composites Part B: Engineering**, v. 175, p. 107184, 2019.

HEUX, L. et al. Solid state NMR for determination of degree of acetylation of chitin and chitosan. **Biomacromolecules**, v. 1, n. 4, p. 746-751, 2000.

HIZAL, Jülide; APAK, Resat. Modeling of cadmium (II) adsorption on kaolinite-based clays in the absence and presence of humic acid. **Applied Clay Science**, v. 32, n. 3-4, p. 232-244, 2006.

HORN, Marília Marta. **Obtenção e caracterização de hidrogéis de quitosana, xantana e colágeno aniônico**. 2008. p. 13-14. Tese (Doutorado em Química Analítica) -Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2008.

HOWLING, Graeme et al. The effect of chitin and chitosan on the proliferation of human skin fibroblasts and keratinocytes in vitro. **Biomaterials**, v. 22, n. 22, p. 2959-2966, 2001.

İŞÇİ, Sevim. Intercalation of vermiculite in presence of surfactants. **Applied Clay Science**, v. 146, p. 7-13, 2017.

JAWORSKA, Malgorzata et al. Influence of chitosan characteristics on polymer properties. I: Crystallographic properties. **Polymer International**, v. 52, n. 2, p. 198-205, 2003.

KOFUJI, Kyoko et al. Relationship between physicochemical characteristics and functional properties of chitosan. **European Polymer Journal**, v. 41, n. 11, p. 2784-2791, 2005.

KRAJEWSKA, Barbara. Application of chitin-and chitosan-based materials for enzyme immobilizations: a review. **Enzyme and microbial technology**, v. 35, n. 2-3, p. 126-139, 2004.

KURITA, Keisuke et al. Squid chitin as a potential alternative chitin source: deacetylation behavior and characteristic properties. **Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry**, v. 31, n. 2, p. 485-491, 1993.

KURITA, Keisuke. Chitin and chitosan: functional biopolymers from marine crustaceans. **Marine biotechnology**, v. 8, n. 3, p. 203, 2006.

LAVALL, Rodrigo L.; ASSIS, Odilio BG; CAMPANA-FILHO, Sérgio P. β -Chitin from the pens of *Loligo* sp.: Extraction and characterization. **Bioresource Technology**, v. 98, n. 13, p. 2465-2472, 2007.

LEITÃO, Ted Johnson Vasconcelos. **A intercalação de cátions metálicos e seu efeito sobre as propriedades de esfoliação e inchamento da vermiculita de Santa Luzia-PB**. 2003. p. 22, 27. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Minas), programa de pós-graduação em Exploração Petrolífera e Mineral, Universidade federal de campina grande, Paraíba, 2003

LIMA, Ilauro de Souza. **Quitosanas e quitosanas química e morfologicamente modificadas com anidrido cussínico- propriedades, adsorção e termoquímica**. 2005. p. 5-6,11. Tese (Doutorado em Química Inorgânica) – Instituto de Química, Universidade estadual de Campinas, Campinas, 2005.

LIU, Shuai et al. Preparation and characterization of organo-vermiculite based on phosphatidylcholine and adsorption of two typical antibiotics. **Applied Clay Science**, v. 137, p. 160-167, 2017.

LIU, Yi; ZHENG, Yian; WANG, Aiqin. Enhanced adsorption of Methylene Blue from aqueous solution by chitosan-g-poly (acrylic acid)/vermiculite hydrogel composites. **Journal of environmental Sciences**, v. 22, n. 4, p. 486-493, 2010.

MA, Lie et al. Collagen/chitosan porous scaffolds with improved biostability for skin tissue engineering. **Biomaterials**, v. 24, n. 26, p. 4833-4841, 2003.

MALEKI, Ali; MOVAHED, Hamed; RAVAGHI, Parisa. Magnetic cellulose/Ag as a novel eco-friendly nanobiocomposite to catalyze synthesis of chromene-linked nicotinonitriles. **Carbohydrate polymers**, v. 156, p. 259-267, 2017.

MARCOS, Celia; RODRÍGUEZ, Irene. Exfoliation of vermiculites with chemical treatment using hydrogen peroxide and thermal treatment using microwaves. **Applied clay science**, v. 87, p. 219-227, 2014.

MARCOS, Celia; RODRÍGUEZ, Irene. Expansibility of vermiculites irradiated with microwaves. **Applied Clay Science**, v. 51, n. 1-2, p. 33-37, 2011.

MARTYNKOVÁ, Grazyna Simha; VALÁSKOVÁ, Marta. Vermiculite in Nanocomposites. **Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology**, ed. by H.S. Nalwa (American Scientific Publisher, New York), p. 115–145, 2011

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.

MIN, Byung-Moo et al. Chitin and chitosan nanofibers: electrospinning of chitin and deacetylation of chitin nanofibers. **Polymer**, v. 45, n. 21, p. 7137-7142, 2004.

MIRANDA, Marcus Aurélio Ribeiro. **O limite de aplicação da equação de Scherrer**. 2017. p. 15, 24. Tese (Doutorado em Física) – Centro de ciências, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2017.

MIRANDA, Maria Enoi dos Santos. **Caracterização físico-química, bioquímica, microscópica e sensorial da n-carboximetilquitosana em solução e filme**. 2004. p. 25. Tese (Doutorado em Ciência dos alimentos) –Universidade Federal de Santa Catarina, Santa Catarina, 2004.

MUIAMBO, H. F.; FOCKE, W. W.; ATANASOVA, M.; BENHAMIDA, A. M. Characterization of urea-modified Palabora vermiculite. **Applied Clay Science**, v. 105, p. 14-20, 2015.

OLIVEIRA, Ana Lúcia Nunes Falcão de. **Pirralização das Argilas Montmorilonita e Estevensita com oligômero de alumínio. Caracterização e estudo de propriedades catalíticas em reações de hidroisomerização de n-octano**. 2004. p. 122. Tese (Doutorado em Química) – Universidade federal do Ceará, Fortaleza, 2004

PADILLA-ORTEGA, Erika et al. Ultrasound assisted preparation of chitosan–vermiculite bionanocomposite foams for cadmium uptake. **Applied Clay Science**, v. 130, p. 40-49, 2016.

PADILLA-ORTEGA, Erika; LEYVA-RAMOS, Roberto; MENDOZA-BARRON, Jovita. Role of electrostatic interactions in the adsorption of cadmium (II) from aqueous solution onto vermiculite. **Applied clay science**, v. 88, p. 10-17, 2014.

PAVLIDOU, S.; PAPASPYRIDES, C. D. A review on polymer–layered silicate nanocomposites. **Progress in polymer science**, v. 33, n. 12, p. 1119-1198, 2008.

PILLAI, C. K. S.; PAUL, Willi; SHARMA, Chandra P. Chitin and chitosan polymers: Chemistry, solubility and fiber formation. **Progress in polymer science**, v. 34, n. 7, p. 641-678, 2009.

PRADO, Alexandre G. S. Química verde, os desafios da química do novo milênio. **Química Nova**, v. 26, n. 5, p. 738-744, 2003.

REZENDE, Michelle Jakeline Cunha. **Uso de argila brasileira como catalisador na produção de biodiesel**. 2006. p. 11-16. Tese (Doutorado em Ciências) - Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2006.

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

ROSCHANGAR, F.; SHELDON, R. A.; SENANAYAKE, C. H. Overcoming barriers to green chemistry in the pharmaceutical industry—the Green Aspiration Level™ concept. **Green Chemistry**, v. 17, n. 2, p. 752-768, 2015.

RUIZ-HITZKY, Eduardo. Organic-inorganic materials: From intercalation chemistry to devices. **Functional hybrid materials**, p. 15-49, 2004.

SALEH, Tawfik A.; SARI, Ahmet; TUZEN, Mustafa. Chitosan-modified vermiculite for As(III) adsorption from aqueous solution: equilibrium, thermodynamic and kinetic studies. **Journal of Molecular Liquids**, v. 219, p. 937-945, 2016.

ŞENOL, Zeynep Mine et al. Removal of food dyes from aqueous solution by chitosan-vermiculite beads. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 148, p. 635-646, 2020.

SILVA, Andreia et al. Application of vermiculite-derived sustainable adsorbents for removal of venlafaxine. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 25, n. 17, p. 17066-17076, 2018.

SILVA, Heloisa Helena Azevedo Barbosa da. **Caracterização mineralógica e filiação da vermiculita da mina Cerrado III-Sanclerlândia-GO**. 2006. p. 4. Dissertação (Mestrado em Geologia) – Instituto de Geociências, Universidade Federal de Brasília, Brasília, 2006.

SORLIER, Pierre et al. Relation between the degree of acetylation and the electrostatic properties of chitin and chitosan. **Biomacromolecules**, v. 2, n. 3, p. 765-772, 2001.

SZNELWAR J. J.; SCALABRIN, R. **Relatório Técnico nº 48 – Perfil da Vermiculita. Projeto ESTAL - Projeto de assistência técnica ao setor de energia**. CONTRATO Nº 48000.003155/2007-17. 2009.

TOLAIMATE, A. et al. On the influence of deacetylation process on the physicochemical characteristics of chitosan from squid chitin. **Polymer**, v. 41, n. 7, p. 2463-2469, 2000.

TOURNASSAT, Christophe et al. Surface properties of clay minerals. In: **Developments in clay science**. Elsevier. p. 5-31, 2015.

TURIANICOVÁ, E. et al. Interaction of natural and thermally processed vermiculites with gaseous carbon dioxide during mechanical activation. **Applied clay science**, v. 88, p. 86-91, 2014.

VASCONCELOS, Igor F. et al. EXAFS analysis of cadmium (II) adsorption to kaolinite. **Chemical Geology**, v. 249, n. 3-4, p. 237-249, 2008.

WANG, Qin et al. Preparation and swelling properties of pH-sensitive composite hydrogel beads based on chitosan-g-poly (acrylic acid)/vermiculite and sodium alginate for diclofenac controlled release. **International journal of biological macromolecules**, v. 46, n. 3, p. 356-362, 2010.

WEN, Ruilong et al. Synthesis and characterization of lauric acid/expanded vermiculite as form-stabilized thermal energy storage materials. **Energy and Buildings**, v. 116, p. 677-683, 2016.

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

XIE, Xinkai; TANG, Yi. Efficient synthesis of simvastatin by use of whole-cell biocatalysis. **Applied and environmental microbiology**, v. 73, n. 7, p. 2054-2060, 2007.

YOUNES, Islem; RINAUDO, Marguerite. Chitin and chitosan preparation from marine sources. Structure, properties and applications. **Marine drugs**, v. 13, n. 3, p. 1133-1174, 2015.

YU, Xubiao et al. Development of organovermiculite-based adsorbent for removing anionic dye from aqueous solution. **Journal of hazardous materials**, v. 180, n. 1-3, p. 499-507, 2010.

ZAFAR, Rabia et al. Polysaccharide based bionanocomposites, properties and applications: A review. **International journal of biological macromolecules**, v. 92, p. 1012-1024, 2016.

ZHANG, K. et al. Preparation and characterization of chitosan nanocomposites with vermiculite of different modification. **Polymer Degradation and Stability**, v. 94, n. 12, p. 2121-2127, 2009.

ZHANG, Weiyi et al. Preparation and characterization of capric-palmitic-stearic acid ternary eutectic mixture/expanded vermiculite composites as form-stabilized thermal energy storage materials. **Journal of Materials Science & Technology**, v. 34, n. 2, p. 379-386, 2018.

APÊNDICE- Espectros e difratogramas da quitosana e vermiculita expandida

