



Síntese, Caracterização e Estimativa da Cristalinidade Relativa de Compósitos de Bentonita e Quitosana Beta¹

Kátia Maria Arruda Vianna dos Santos², Carlos Christiano Lima dos Santos³, Francisco Ferreira Dantas Filho⁴, Ilauro de Souza Lima^{5,}*

Resumo

O uso da filosofia da Química Verde na pesquisa química é praticado na maioria das vezes, entretanto não é enfatizado. Neste trabalho, a Química Verde tem papel preponderante na síntese de nanocompósitos de bentonitas e quitosana beta. A partir de menor quantidade de quitosana no estado pseudo gel com relação ao argilominerais foram obtidos os nanocompósitos quitosana-argilominerais, sendo caracterizados por espectroscopia de infravermelho e difratometria de raios-X. As medidas dos valores das larguras à meia altura pelo método Scherrer dos picos de maior intensidade nos difratogramas foram: 1,51; 0,39 e 0,26, respectivamente para quitosana, bentonita sódica e bentonita cálcica e para os compósitos formados: 0,49 e 0,36, respectivamente para (quitosana + bentonita sódica) e (quitosana + bentonita cálcica). Assim, os valores seguem a sequência de acordo com a cristalinidade: bentonita cálcica > bentonita sódica > quitosana beta e para os compósitos: quitosana + bentonita cálcica > quitosana + bentonita sódica. Acerca do produto final, podemos inferir que, provavelmente, a quitosana interagiu a partir de ligações de hidrogênio, com as bordas e outras regiões do espaçamento basal das bentonitas, que não no espaço interlamelar. Por outro lado, a presença da quitosana nos argilominerais, promoveu a diminuição do índice cristalinidade, verificado pelo aumento nos valores de largura à meia altura, no entanto, os índices de cristalinidade ficaram próximos dos valores originais das bentonitas, indicando a formação dos produtos.

Palavras-Chave: Material Híbrido, Cristalinidade Relativa e Resíduos.

Synthesis, Characterization and Relative Crystallinity Estimate da Cristalinidade of Composites of Bentonite and Chitosan Beta. The use of the philosophy of Green Chemistry in chemical research is practiced most of the time, however it is not emphasized. In this work, Green Chemistry plays a major role in the synthesis of nanocomposites from bentonites and beta chitosan. From the lower amount of chitosan in the pseud state with respect to clay minerals, there were obtained nanocomposites chitosan-clay minerals, wich are characterized by infrared spectrophotometry and X-ray diffractometry. The measures width value at half height by the Scherrer Method of the peak major intensity in the diffractograms were 1.51, 0.39 and 0.26, respectively for chitosan, sodium bentonite and calcium bentonite and for formed composites 0.49 and 0.36, respectively (chitosan + sodium bentonite) and (chitosan + calcium bentonite). Thus, the values follow the sequence accordinhg to cristallinity: calcium bentonite > sodium bentonite > chitosan and for the composites (chitosan + calcium bentonite) > chitosan + sodium bentonite). Concerning the final product, we can conclude that, probably, the chitonsan interacted from the hydrogen bonds, with the boundary and other regions of the basal spacing of the bentonites, other than in the interlamellar space. Other than hand, the presence of chitosan in the clay minerals, promoted



decrease of the cristallinity index, verificated by the increase in the with values at half height, however, the cristallinity index evalueted from the original values of the bentonites, indicating the formation of the products.

Keywords: Hybrid Material, Relative Crystallinity and Waste.

Introdução

O termo bentonita é usado para designar uma argila com alto teor de montmorilonita, podendo ser cálcica, sódica, policatiônica, etc. Portanto, é uma rocha formada essencialmente por argilomineral montmorilonítico (esmeectito). Sendo a montmorilonita um grupo pertencente aos filossilicatos, constituídos por duas folhas tetraédricas de sílica com uma folha octaédrica de alumínio e unidas por átomos de oxigênio, comuns a essas estruturas cristalográficas (MAISANABA et al., 2015).

Como é crescente a preocupação com as questões ambientais, então temos cada vez mais estudos direcionados a fim de minimizar os impactos causados ao meio ambiente. De acordo com os 12 (doze) princípios da Química Verde (QV) (prevenção de resíduos, eficiência atômica, síntese segura, desenvolvimento de produtos seguros, uso de solventes e auxiliares seguros, busca pela eficiência energética, uso de fontes de matérias-primas renováveis, evitar a formação de derivados, catálise, produtos degradáveis, análise em tempo real para a produção de poluição e química intrinsecamente segura para a prevenção de acidentes). Neste contexto, tanto a bentonita quanto a quitosana vem sendo utilizada com a finalidade de preservação da natureza, como adsorção de pesticidas, corantes, elementos bioacumulativos e compostos orgânicos (ZANG et al., 2021; VARMA, 2012).

Os avanços industriais e tecnológicos que propiciam a comodidade,

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

O uso de fertilizantes minerais tradicionais ou de fontes alternativas, como alguns pesticidas e corretivos utilizados para a melhoria das condições químicas e físicas do solo tem incorporado muito desses grupos químicos ao solo, contribuindo para a contaminação e poluição ambiental. A bentonita por ser um argilomineral composto predominantemente de esmeectita, com alta capacidade de troca catiônica, possuindo forte afinidade com metais pesados, havendo um aumento da adsorção destes com o aumento do teor de argila, fornece motivos para a aplicação dos princípios da QV, como a incorporação de bentonita no solo para promover uma diminuição das concentrações de zinco nas diferentes partes da planta, provocando uma possível diminuição na disponibilidade deste elemento no solo, decorrente de sua adsorção pela bentonita (KUMPIENE et al., 2008).



Por outro lado, o desenvolvimento de novos materiais a partir de quitosana vem se destacando como alternativa para ampliação da aplicação desse biopolímero em importantes áreas, tais como em tratamento de efluentes, cosméticos, alimentos, indústria farmacêutica e na produção de biomateriais. A importância da quitosana se deve, principalmente, às seguintes propriedades: biodegradabilidade, biocompatibilidade, não toxicidade, habilidade na formação de filmes, ser moldável, capacidade de quelação de elementos bioacumulativos (MENDES et al., 2011) e ainda possui hidrofobicidade (MUXIKA et al., 2017), relevante propriedade para estudos biomédicos e reológicos.

Mesmo sem recorrer a técnicas mais sofisticadas, como de raios-X (4), a Fluorescência de raios-X (FRX) e espectroscopia de raios-X por energia dispersiva (EDX), pode-se utilizar a análise de difratogramas, principalmente para valores de angulação com $2\theta > 10^\circ$, para determinar o índice de cristalinidade relativa de argilas bentoníticas, que contém muitas fases cristalinas – destacadamente, com a presença de esmectita e quartzo (SILVA et al., 2008) – como também de polímeros ou biopolímeros, como a quitosana. Ou, ainda, estudar o comportamento de compósitos quitosana-bentonita (SILVA et al., 2012).

A finalidade deste trabalho é sintetizar os nanocompósitos atóxicos e biocompatíveis quitosana-bentonita sódica e quitosana-bentonita cálcica tendo a quitosana como substrato, caracterizar por espectroscopia de infravermelho e difratometria de raios-X, com a adoção de critérios básicos da QV. E ainda, classificar e diferenciar esses materiais quanto ao índice de cristalinidade relativa, por meio do método de Scherrer (LIMA, 2005).

1 Fundamentação Teórica

1.1 Polímeros, Biopolímeros e Química Verde (QV)

O aumento do consumo de produtos plásticos ou polímeros ao longo dos anos vem produzindo grande número de resíduos desse material, os quais se acumulam pelos aterros e pontos aquáticos, gerando problemas ambientais consideráveis (KUMAR et al., 2010). Felizmente, a sociedade já vem adotando timidamente o uso de biopolímeros, que são polímeros ou copolímeros produzidos a partir de matérias-primas de fontes renováveis, como: milho, cana-de-açúcar, celulose, quitina e outras (ZANG et al., 2021).

Cada vez mais se intensifica a busca por produtos naturais com propriedades poliméricas que possam contribuir para a sustentabilidade, há uma tendência mundial por produtos que não causem impacto negativo ao meio ambiente. Os biopolímeros sustentáveis são aqueles materiais que estão contemplados nos três pilares do desenvolvimento sustentável e zelam pela harmonia da tríade: desenvolvimento econômico, desenvolvimento social e a proteção ambiental (WU et al., 2006; PLOTKA-WASYLKA et al., 2021).

A quitosana é um dos principais biopolímeros no qual é muito utilizada como filmes, nanopartícula e nanocompósito. O aumento do interesse nas aplicações biomédicas da quitosana tem gerado oportunidades de produção de biomateriais especializados, principalmente com novas modificações químicas e físicas, as quais têm promovido novas atividades biológicas para fins específicos. Estas estratégias também têm envolvido a combinação da quitosana com outros polímeros e materiais inorgânicos na produção de materiais compósitos. A alta



hidrofilicidade da quitosana, devida ao grande número de grupos hidroxila e grupos amino presentes na cadeia polimérica, permite sua utilização como biomaterial na forma de micropartículas, gel e membrana em diversas aplicações, como bandagens, géis injetáveis, membranas periodontais, devido a sua propriedade antimicrobiana (MENDES et al., 2011).

O uso de biopolímeros sustentáveis ou de polímeros que apresentam um caráter de promoção do meio ambiente torna a QV um tema recorrente na pesquisa e na indústria. A QV pode ser definida como o desenho, desenvolvimento e surgimento de produtos químicos e processos para reduzir ou eliminar o uso ou geração de substâncias nocivas à saúde humana e ao ambiente. Este conceito, que pode também ser atribuído à tecnologia limpa (KU et al., 2018), já é relativamente comum em aplicações industriais, especialmente em países com indústria química muito desenvolvida e que apresentam controle rigoroso na emissão de poluentes. E felizmente, vem sendo, gradativamente, incorporado ao meio acadêmico, no ensino e pesquisa (SHELDON, 2012).

Os produtos ou processo da química verde podem ser divididos em três grandes categorias: 1) o uso de fontes renováveis ou recicladas de matéria-prima; 2) aumento da eficiência de energia, ou a utilização de menos energia para produzir a mesma ou maior quantidade de produto; 3) evitar o uso de substâncias persistentes, bioacumulativas e tóxicas. Essas categorias atendem aos 12 (doze) princípios da QV (PRADO, 2003; FARIAS e FÁVARO, 2011; MACHADO, 2012; AVILA-ZÁRAGA et al., 2010).

Para promover a QV se faz necessário evitar a produção de resíduo e não apenas tratá-lo, após sua

geração. Portanto, deve-se procurar desenhar metodologias sintéticas que possam maximizar a incorporação de todas as matérias primas de partida no produto final. Na síntese de um produto químico deve-se utilizar e gerar substâncias que possuam pouca ou nenhuma toxicidade à saúde humana e ao ambiente. Eles devem ser atóxicos e as substâncias auxiliares como solventes, ser inócuas. A utilização de energia pelos processos químicos precisa ser reconhecida pelos seus impactos ambientais e econômicos. Assim, os processos químicos que envolvam temperatura e pressão ambientes devem ser minimizados. A utilização de matérias primas renováveis deve ser escolhida em detrimento de fontes não-renováveis (PILLAI e RAY, 2012).

Para Roschangar et al. (2015), a proliferação métrica de QV sem conhecimento e consenso sobre os padrões da indústria é uma barreira significativa para adoção da QV 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 recebendo atenção de muitos pesquisadores, nos últimos anos, são materiais potenciais para servir a filosofia da QV. E além do mais, dependendo das condições experimentais, algumas propriedades dos bionanocompósitos podem



ser preservadas ou potencializadas, tais como: 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).

Após mais de duas décadas de criação dos 12 (doze) princípios da QV, 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.

1.2 Capacidade de troca catiônica (CTC) das bentonitas

Dentre o grande número de compostos “argilas + substâncias orgânicas” pesquisados, aqueles com maior importância industrial são os provenientes das argilas organofílicas obtidas a partir de argilas bentoníticas sódicas, com alto grau de intumescimento (inchamento) em água e sais quaternários de amônio (FIORI et al., 2014). É sabido que a capacidade de troca de cátions das bentonitas policatiônicas

“puras” varia de 70 a 130 meq/100 g e que cerca de 80% da CTC das esmectitas é devida às cargas resultantes da substituição isomórfica na estrutura cristalina e em torno de 20% devida às cargas resultantes das ligações “quebradas” nas arestas (ANDERSON et al., 2010).

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

A CTC das argilas é um importante parâmetro de argilas organofílicas, porque é a partir dele que é possível fazer estimativas da intercalação espécies no espaço basal ou interlamelar (BOHÁČ et al., 2019).

1.3 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 (CULLITY, 2001). 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 (CULLITY, 2001). A largura meia altura dos picos de difração é a medida da largura de pico na metade de sua intensidade máxima, conforme Figura 1.

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

2 Materiais e Métodos

2.1 Materiais, vidraria e reagentes

A Tabela 1 relaciona as matérias primas e os tipos de solventes/reagentes disponíveis para a síntese proposta. A seleção do melhor agente carreador será baseada na solubilidade e nos princípios da QV.

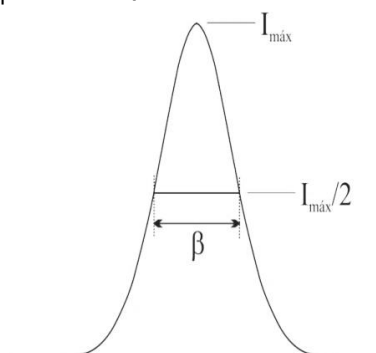


Figura 1 – Largura a meia altura de um pico de difração. Fonte: Cullity (2001)

Tabela 1 – Especificações de reagentes e matérias primas

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
Éter Etílico	(C ₂ H ₅) ₂ O	99,99%	Vetec
Éter de Petróleo	(C ₂ H ₅) ₂ O	-	Dinâmica
Tetracloroeto de Carbono	CCl ₄	99,50%	Dinâmica
Trietilamina	C ₈ H ₁₅ N	99,00%	Vetec
Bentonita sódica	Cedida pela empresa Bentonisa, Boa Vista-Paraíba		
Quitosana β com GD = 80%	Cedida pela empresa Primex (www.primex.is/chtininni.htm)		

Fonte: autoria própria.

2.1.1 Vidraria

Foram utilizados Beckeres de 250 mL, bastão de vidro, balão volumétrico, funil de

Buchner, Kitassato, balão de reação 125 mL, pipeta graduada, pipeta volumétrica de 10 e 5 mL, dessecador, proveta de 50 mL.



2.1.2 Equipamentos e Acessórios

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

2.1.3 Instrumentos Especializados

Os difratogramas de raios X foram obtidos em um Difrátometro de Raios-X, modelo D5000 SIEMENS-BRUKER, com fonte de radiação CuK α ($\lambda = 1,5406$). 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 foram realizadas utilizando um espectrofotômetro Shimadzu modelo IR Prestige-21, com as seguintes condições de análise: Região $4000 - 600 \text{ cm}^{-1}$; Resolução: 4 cm^{-1} ; N $^\circ$ acumulações: 20; Modo: transmitância.

A fotometria de chama é a mais simples das técnicas analíticas baseadas em espectroscopia atômica. Nesse caso, após a construção da curva analítica, a amostra contendo

cátions metálicos é inserida em uma chama e analisada pela quantidade de radiação emitida pelas espécies atômicas ou iônicas excitadas. Os elementos, ao receberem energia de uma chama, geram espécies excitadas que, ao retornarem para o estado fundamental, liberam parte da energia recebida na forma de radiação, em comprimentos de onda característicos para cada elemento químico em análise.

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

2.2 Testes de Solubilidade

Os testes de solubilidades foram realizados com as matérias primas bentonita sódica, bentonita cálcica e quitosana, utilizando os solventes: água, éter etílico, trietilamina, ácido nítrico, álcool metílico, clorofórmio e tetracloreto de carbono. Os testes foram feitos em tubos de ensaio sem aquecimento, onde se colocou 1 mg do argilomineral e 2 mL dos solventes listados na Tabela 2.

Tabela 2 – Testes de solubilidade das matérias primas

Matéria prima /solvente	H ₂ O	Éter Etílico	Trietil Amina	Ácido Nítrico	Álcool Metílico	Clorofórmio	Tetra cloreto de carbono
Bentonita Sódica	PS	I	S	S	S	S	S
Bentonita Cálcica	PS	I	S	S	S	S	S
Quitosana	I	I	I	S (*)	I	I	I

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

(*) em solução diluída torna a quitosana um pseudo gel.

Fonte: autoria própria

A Tabela 2 identifica a maioria dos solventes comumente utilizados nestas sínteses, exceto o éter etílico e com forte restrição para o uso da água para o caso da quitosana, devido ao seu comportamento anômalo, pois a torna um polieletrólito em meio aquoso. Por outro lado, com relação à quitosana, literatura sempre utiliza como solvente uma solução diluída de ácido acético ou ácido nítrico pelo fato de transformar a quitosana num pseudo gel. Assim, em concordância com os princípios da QV, a interação deverá ser feita entre o gel de quitosana e os argilominerais.

2.3 Sínteses

Após os testes de solubilidade e síntese de todos os produtos, os resíduos obtidos foram armazenados em recipientes para posterior e adequada destinação.

2.3.1 Preparação do gel de quitosana beta (β)

Inicialmente 0,50 g de quitosana tipo β em pó foi adicionada a 20,0 mL de uma solução aquosa de 10 % de HNO_3 , que permaneceu sob agitação mecânica, com rotação de 6 rpm por

um período de 2 horas (Figura 2). O produto foi denominado CHITOGEL.



Figura 2- Sistema para obtenção do pseudo gel de quitosana

2.3.2 Interação do gel de quitosana β com betonita sódica em pó

Num Becker de 250 mL foi adicionado 1,0000 g de betonita sódica ao CHITOGEL, ao qual ficou sob agitação de 6 rpm por 2 h (Figura 3). Transcorrido o tempo necessário, o produto foi seco em rotaevaporador sob temperatura de 343,15 K por período de 2 h (Figura 4). O produto final denominado CHIBENA.

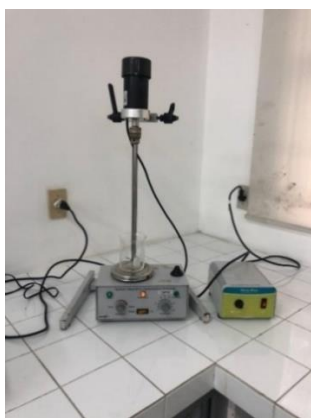


Figura 3– Sistema para obtenção dos compostos bentonita sódica/cálcica + quitosana



Figura 4 – Sistema de secagem no rotaevaporador

2.3.3 Reação de troca iônica para obter bentonita cálcica

A bentonita sódica (BENCA 1) foi quimicamente modificada para bentonita cálcica (BENCA 2), conforme procedimento de troca iônica. Inicialmente foi construída a curva de calibração do instrumento para se dá prosseguimento as leituras das alíquotas das soluções sobrenadantes de íons sódio. As alíquotas foram retiradas das soluções sobrenadantes e diluídas para se adequarem a curva analítica construída para o Fotômetro de Chama do laboratório de Química Analítica Aplicada I da Universidade Estadual da Paraíba.

De acordo com procedimento adaptado de Laranjeira (2012), 100,000 mg de bentonita sódica foram introduzidas em cada 6 (seis) Beckeres contendo 200 mL de CaCl_2 2 mol.L⁻¹ e em seguida cada mistura foi aquecida a 323,15 K sob agitação mecânica de 20 rpm por 6 h (Figura 5). Após o processo e esperado o tempo 30 minutos de acomodação do sólido, alíquota de 5 mL da solução sobrenadante de íons sódio foi, seguidamente, retirada de cada Becker, a cada 1h, num total de 6 alíquotas para análise no fotômetro de chama (Figura 6). O produto final denominado BENCA 2 foi lavado com água e seco à 343,15 K por 2 h no rotaevaporador.



Figura 5 – Sistema para troca iônica bentonita sódica e bentonita cálcica (representação para um ponto)



Figura 6 – Fotômetro de chama para a determinação quantitativa de íons

2.3.4 Interação do gel de quitosana β com bentonita cálcica em pó

2.3.4.1 Cristalização da bentonita cálcica

Diante do aspecto obtido da bentonita cálcica, um processo de cristalização foi realizado com a utilização da mistura volumétrica de 1 parte de metano e 2 partes de éter de petróleo, onde a bentonita cálcica foi inicialmente dissolvida 5 mL metanol, seguido da adição de 10 mL de éter de petróleo e após a mistura, o Becker foi levado ao freezer por 3 (três) dias.

Transcorrido o tempo, o produto BENCA 2 foi adequadamente lavado com éter etílico, seco e guardado em dessecador.

Também neste procedimento de cristalização, nenhum princípio da QV foi afrontado, visto que, os solventes são materiais auxiliares e extensamente utilizados na síntese química (LI e TROST, 2008; BADAMI, 2008), assim, atualmente o seu uso é inevitável, Além do fato de que qualquer solvente não compõe o produto final, e ainda, neste caso, quantidade utilizada foi irrisória.

2.3.4.2 Interação da bentonita cálcica e quitosana β propriamente dita

Num Becker de 250 mL foi adicionado 1,0000 g de bentonita cálcica em pó ao gel de quitosana (CHITO-GEL), ao qual ficou sob agitação de 6 rpm por 2 h. O produto final denominado CHIBENCA foi seco em rotaevaporador à temperatura de 343,15 K por 2 h.

3 Resultados e Discussão

3.1 Troca Iônica na Bentonita

A partir da leitura da concentração em ppm das alíquotas sobrenadantes da reação de troca iônica da bentonita, em períodos de tempo determinado, foi construído o gráfico

mostrado na Figura 7. Assim, a partir de considerações da equação de Langmuir (WOJNICKI et al, 2020; LIMA, 2005) do estudo de equilíbrio do processo de adsorção/quimissorção, ao qual fornece os valores de capacidade máxima de adsorção, foi construída a isoterma de adsorção, corroboradas pelas equações da teoria, graficados o tempo de retiradas dessas alíquotas versus a leitura de cada alíquota para obtenção do gráfico da Figura 7 pelo programa Microcal Origin - 5.0, a qual a curva prática ajustada corresponde, geralmente, a uma função hipérbole equilátera, própria da formação de uma única camada, quando da interação entre os íons e a superfície da bentonita.

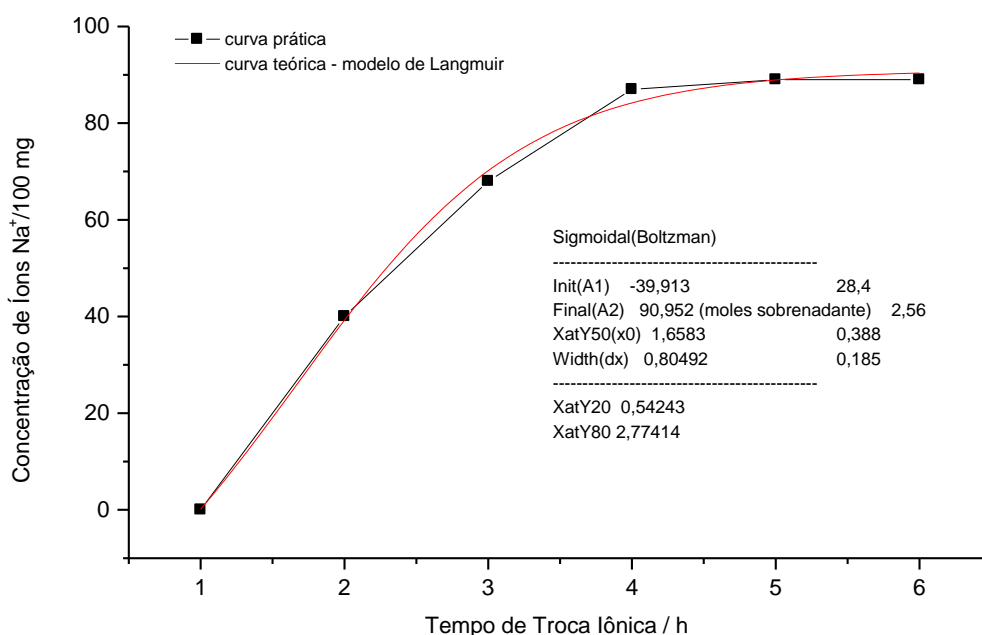


Figura 7 - Troca Iônica do sódio por cálcio no polímero bentonita

O gráfico da Figura 7 atesta o sucesso da síntese da BENCA 2, mediante a modificação química da bentonita sódica para bentonita cálcica. O patamar atingido no tempo de 6 h, indicando uma concentração de íons sódio na solução sobrenadante, ao qual

corresponde a Capacidade de Troca Catiônica (CTC) de 90,9 meq/100mg, conforme curva ajustada do Gráfico 1, mediante o uso da teoria de Langmuir, comprovando que houve a saturação por íons cálcio no espaço da região interplanar basal da bentonita.

3.2 Espectroscopia Vibracional

Na Figura 8 tem-se o espectro da quitosana. As bandas denominadas de amida I, na faixa de 1650 e 1670 cm^{-1} e amida II, entre 1550 e 1600 cm^{-1} são bandas características da quitosana, embora somente as bandas referentes

a amida II são identificáveis no espectro. Sendo que a banda que ocorre próximo a 3370 cm^{-1} engloba os grupos OH e N-H do grupo acetilado. As bandas próximas a 1584 cm^{-1} e 3370 cm^{-1} estão associadas à carbonila dos grupos N-acetil e hidroxila, respectivamente

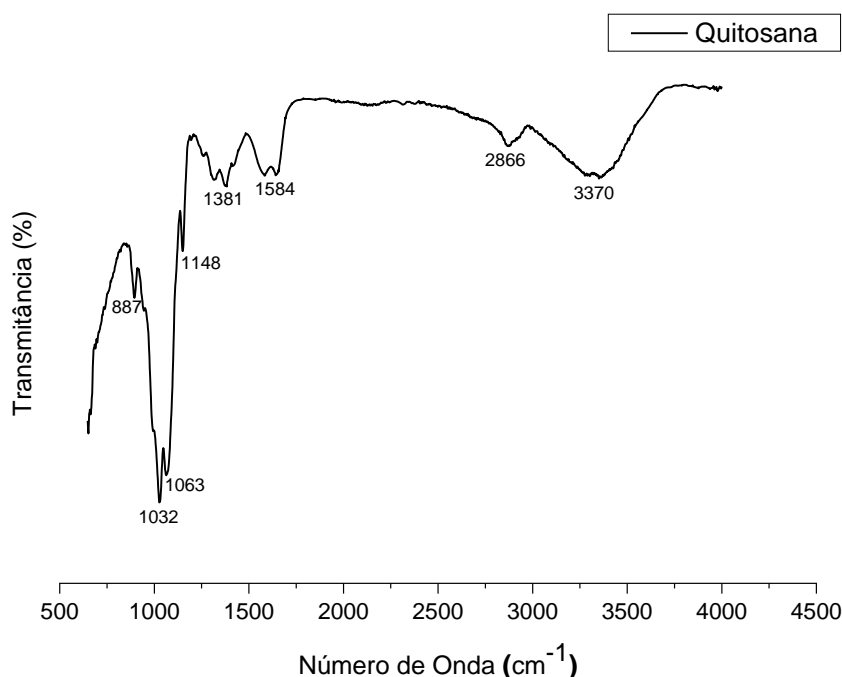


Figura 8 – Espectro vibracional da quitosana

Na Figura 9, os espectros FTIR das bentonitas sódica e cálcica são identificadas as principais bandas correspondentes às vibrações das unidades constituintes esperadas em silicatos aluminosos.

No caso da esmectita envolvem os grupos hidroxilas, tetraédricos SiO_4 e octaédricos AlO_6 . As frequências mais prováveis para os grupos hidroxilas e unidades tetraédricas já são bem definidas pela literatura: vibrações de estiramentos de grupamentos OH situados na região 3400-3700 cm^{-1} e outros tipos de vibrações dos grupos OH situadas na região 600-900 cm^{-1} , vibrações Si-O entre 700-1200 cm^{-1} (vibrações de estiramento) e entre 150 a 600 cm^{-1} .

Na Figura 10 a seguir é apresentado o FTIR da bentonita cálcica.

Na figura 10, as vibrações de estiramento dos grupos OH da bentonita cálcica estão na faixa de 3448 a 3622 cm^{-1} e muitos trabalhos da literatura reportam que estas se encontram superpostas com as vibrações de estiramento simétricas e assimétricas da molécula da água.

No espectro da Figura 10, as absorções 3393 e 3622 cm^{-1} são mais pronunciadas comparadas ao espectro do produto BENCA 1 (bentonita sódica), apresentado na Figura 9, sendo devido potencialização da laminação (MARKARIAN, 2005) provocadas pelo

processo de cristalização do produto BENCA 2 (bentonita cálcica). A seguir os espectros considerados são sobrepostos.

A banda em 1638 cm^{-1} na bentonita sódica e em 1634 cm^{-1} na bentonita cálcica são referentes à deformação angular e confirma a presença de água na região interlamelar e adsorvida por ligação de hidrogênio, sendo que para a bentonita cálcica, o processo de troca iônica propiciou uma

maior intensidade desta absorção. Outras bandas observadas nas bentonitas absorvem praticamente na mesma região.

Na Figura 12 a seguir são sobrepostos os FTIR da matéria prima quitosana (Chitogel) e dos produtos obtidos: Chibena (quitosana + bentonita sódica), chitosana (quitosana) e Chibenca (quitosana + bentonita cálcica).

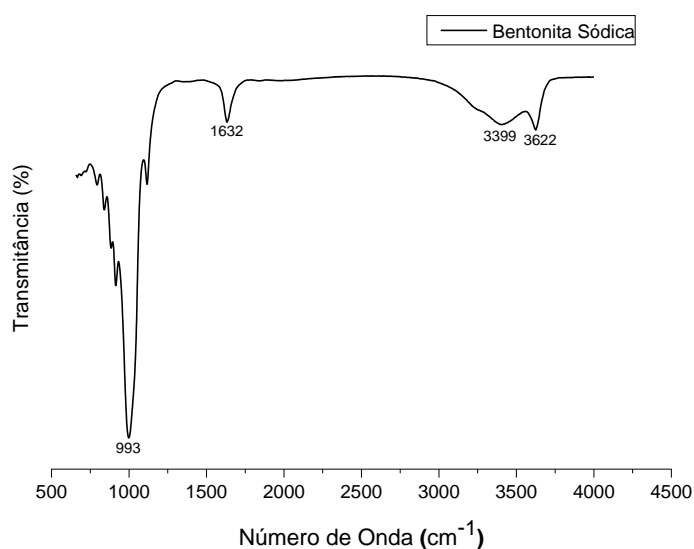


Figura 9 – Espectro vibracional da bentonita sódica

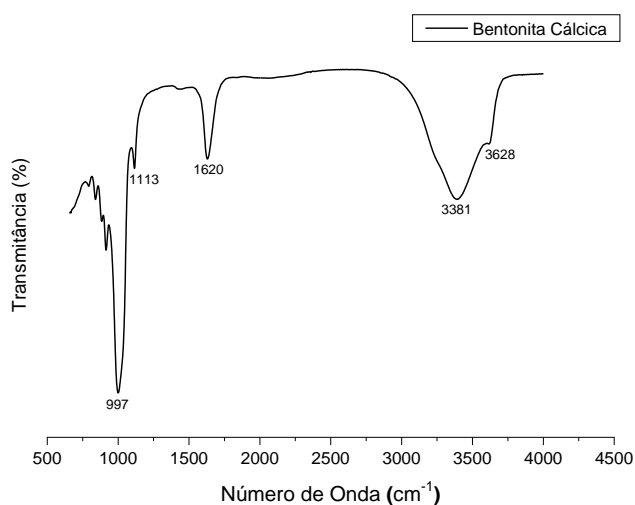


Figura 10– Espectro vibracional da bentonita cálcica

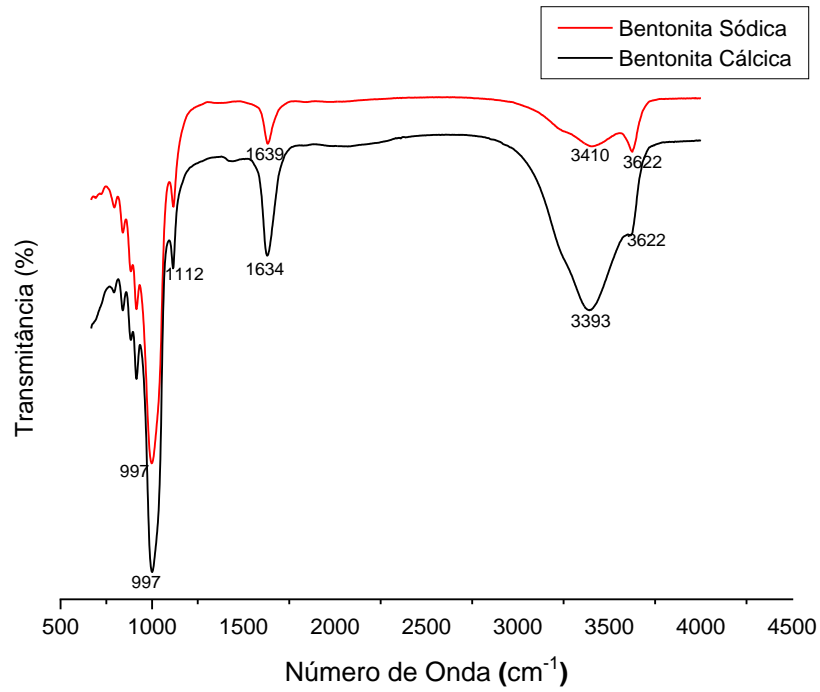


Figura 11 – Espectro vibracional da bentonita sódica e bentonita cálcica

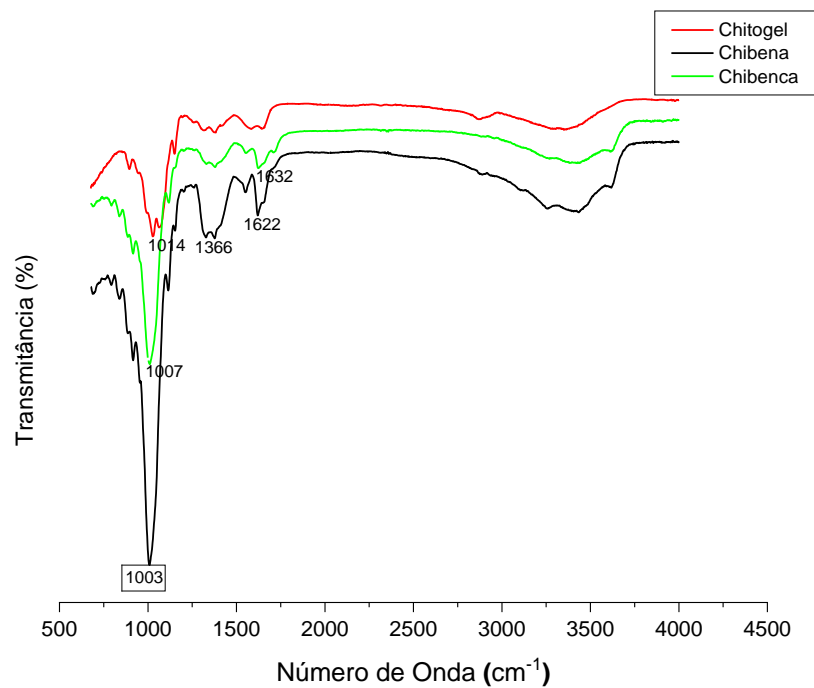


Figura 12– Espectro vibracional da Chibena, Chitogel e Chibenca.

Os espectros da Figura 12, além das absorções características já mencionadas anteriormente, a principal contribuição da sobreposição dos espectros é que eles mostram a compatibilidade do substrato quitosana com os argilominerais, indicando que provavelmente a interação dos argilominerais com a quitosana não altera o tipo de cristalinidade dos suportes e que esta não se depositou no espaço interlamelar de ambos os argilominerais.

3.3 Difratometria de Raios-X

Todos os Difratomogramas de Raios-X foram graficados com o uso do Programa Microcal Origin, versão 5.0. Também, o referido programa permite encontrar graficamente os valores de altura e largura dos picos principais para a determinação da largura a meia altura, conforme Lima (2005).

Na Figura 13 são mostrados os Difratomogramas de Raios-X das bentonitas sódica e cálcica, onde é constatada a similaridade entre os dois sistemas.

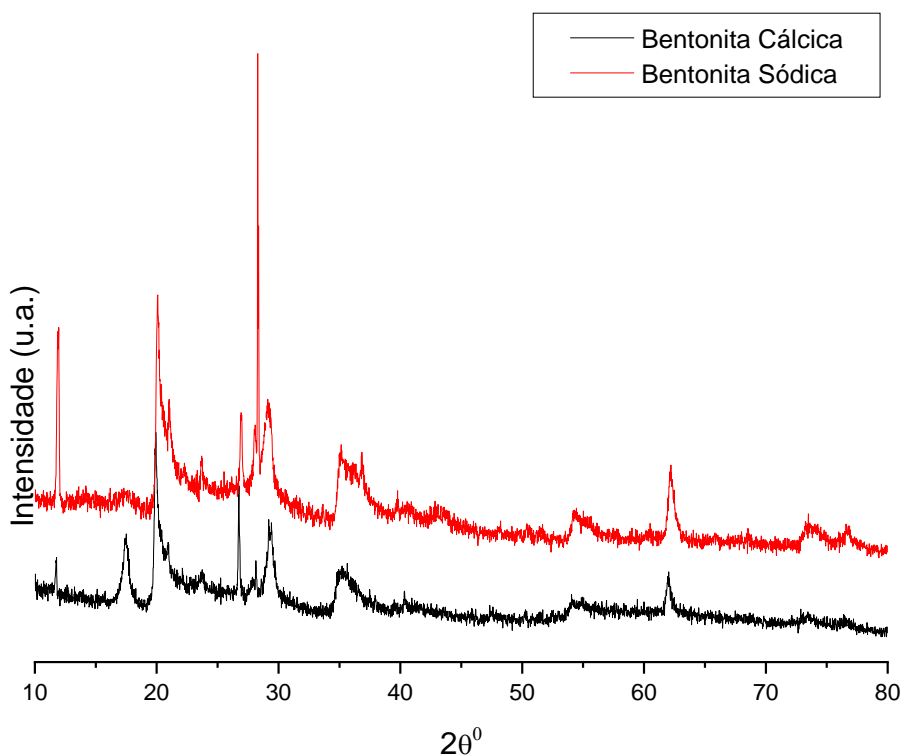


Figura 13– Difratomogramas de Raios-X da bentonita sódica e bentonita cálcica

Os principais picos em ambos os argilominerais estão em 20 (ângulo 2θ) referente a 14,87 Angstroms, característico da distância interplanar e em 28 (ângulo 2θ) referente a esmectita.

A principal diferença entre os dois tipos de bentonitas é o pico em 18 (2θ) referente ao processo de cristalização

realizado com a bentonita cálcica. Por outro lado, a linha em 2 theta, próximo a 28° surge na bentonita sódica devido a um erro no aparelho quando da formação do difratograma.

No Difratomograma de Raios-X da Figura 14 é apresentado os produtos formados e a matéria prima quitosana.

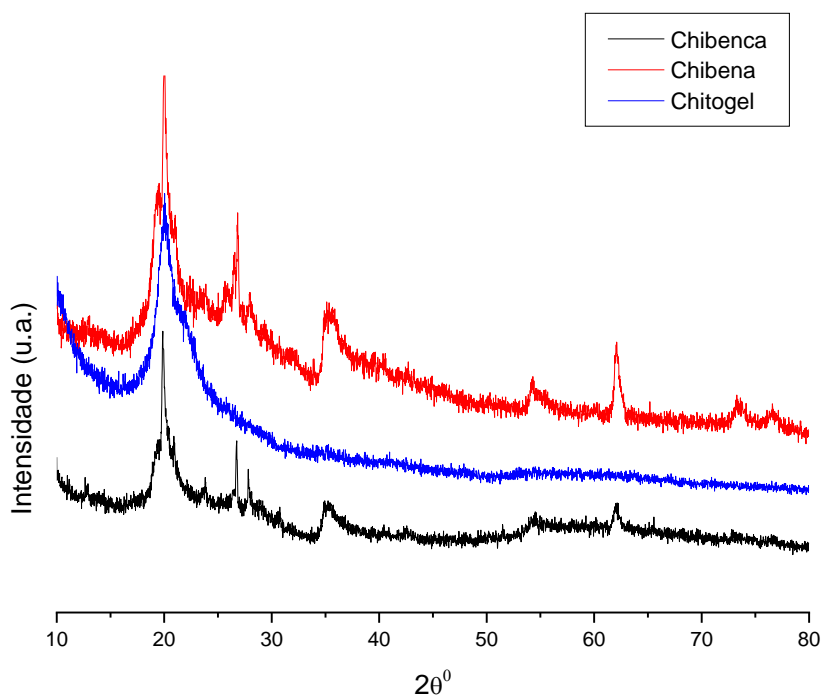


Figura 14 – Difratomogramas de Raios-X dos produtos Chibenca, Chibenca e Chitogel

E finalmente, no Difrátograma de Raios-X da Figura 15 é possível, a partir do método Scherrer, diferenciar as matérias-primas, servindo de parâmetro para comparar esses tipos de materiais de acordo com o grau de organização deles.

Os valores da largura a meia altura da bentonita cálcica e bentonita sódica foram determinados pelo uso da ferramenta gráfica do Programa Microcal Origin 5.0. Assim, o procedimento realizado no pico de maior intensidade apresentou os valores 0,39 e 0,26, respectivamente, para a Benca 1 (bentonita sódica) e Benca 2 (bentonita cálcica).

De forma semelhante, a largura a meia altura foi determinada para os compósitos formados pelo uso da mesma ferramenta gráfica. Os valores da largura a meia altura para esses sistemas estão na Figura 16 a seguir.

De acordo com a Figura 16, os valores das medidas das larguras apresentaram os valores: 1,51 para Chitogel (quitosana) e para os compósitos formados: 0,49 e 0,36, respectivamente para Chibena (chitosana + bentonita sódica) e Chibenca (chitosana + bentonita cálcica), demonstrando que ocorre um aumento da cristalinidade relativa com a incorporação do substrato quitosana.

4 Conclusão

Na espectroscopia FTIR, as principais absorções dos dois polímeros foram identificadas, sendo que para a quitosana, por apresentar grau de desacetilação 80% tem as bandas referentes à amida II deslocadas para valores maiores. Sendo que as absorções são as 1584 cm^{-1} e 3370 cm^{-1} estão associados à carbonila dos grupos N-acetil e hidroxila, respectivamente, para o cálculo do grau de

desacetilação. A banda em 1632 cm^{-1} na bentonita sódica e em 1622 cm^{-1} na bentonita cálcica são referentes à deformação angular e confirma a presença de água na região interlamelar e adsorvida por ligação de hidrogênio,

sendo que para a bentonita cálcica, o processo de troca iônica propiciou uma maior intensidade desta absorção, porém, o fato não prejudicou a síntese.

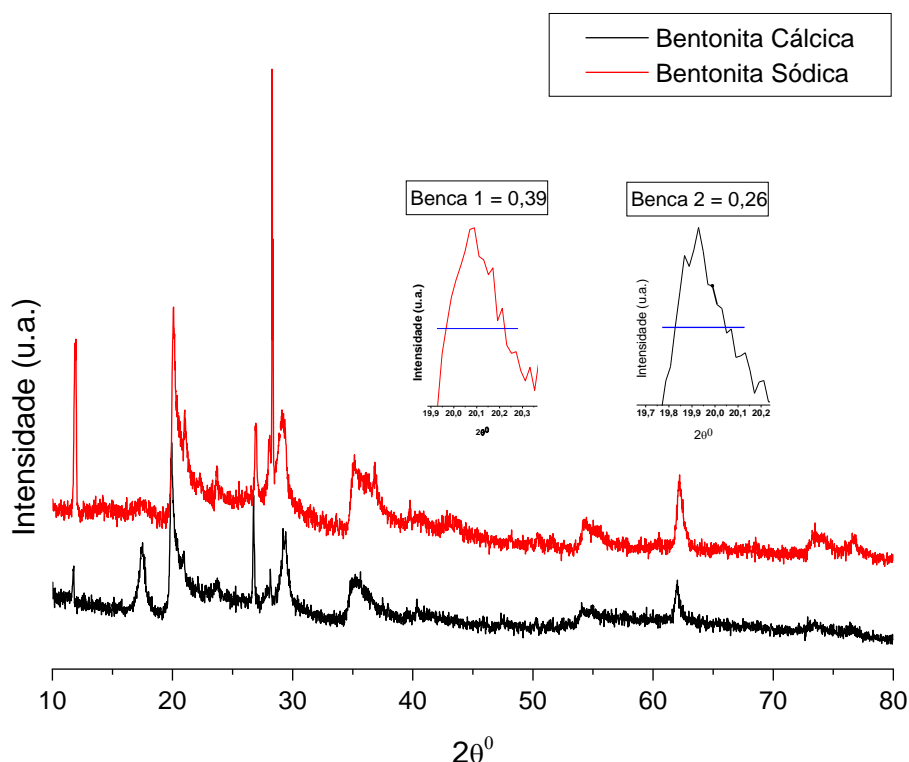


Figura 15 – Difratoogramas de Raios-X da bentonita cálcica e bentonita sódica com a determinação do valor da largura a meia altura.

Provavelmente, a quitosana integrou, a partir de ligações de hidrogênio, com as bordas e outras regiões do espaçamento basal, que não na região interlamelar. Por outro lado, a presença do gel de quitosana nos argilominerais, não alterou o padrão de cristalinidade relativa ao elevar os valores de largura à meia altura.

Durante as sínteses foram observados os princípios da QV e as caracterizações propostas tiveram sucesso, obedecendo a não geração de subprodutos, solventes menos tóxicos ou

atóxicos, matérias primas atóxicas, produtos atóxicos quando da obtenção dos nanocompósitos de quitosana-argilominerais, que são produtos potenciais para aplicações na área biomédica, ambiental e industrial.

Os valores das medidas das larguras à meia altura dos picos de maior intensidade nos difratogramas obtidos a partir da ferramenta gráfica do Microcal Origin 5.0 foram: 1,51; 0,39 e 0,26, respectivamente para quitosana beta, bentonita sódica e bentonita cálcica e para os compósitos formados: 0,49 e

0,36, respectivamente para (quitosana beta + bentonita sódica) e (quitosana beta + bentonita cálcica). Assim, há aumento do padrão de cristalinidade relativa pela diminuição dos valores encontrados pela medida da largura a meia altura, tanto na formação do produto final, quanto na comparação das

matérias primas, isoladamente, ou seja, o padrão de cristalinidade decresce na sequência: bentonita cálcica > bentonita sódica > quitosana beta e para os sistemas compostos: quitosana beta + bentonita cálcica > quitosana beta + bentonita sódica.

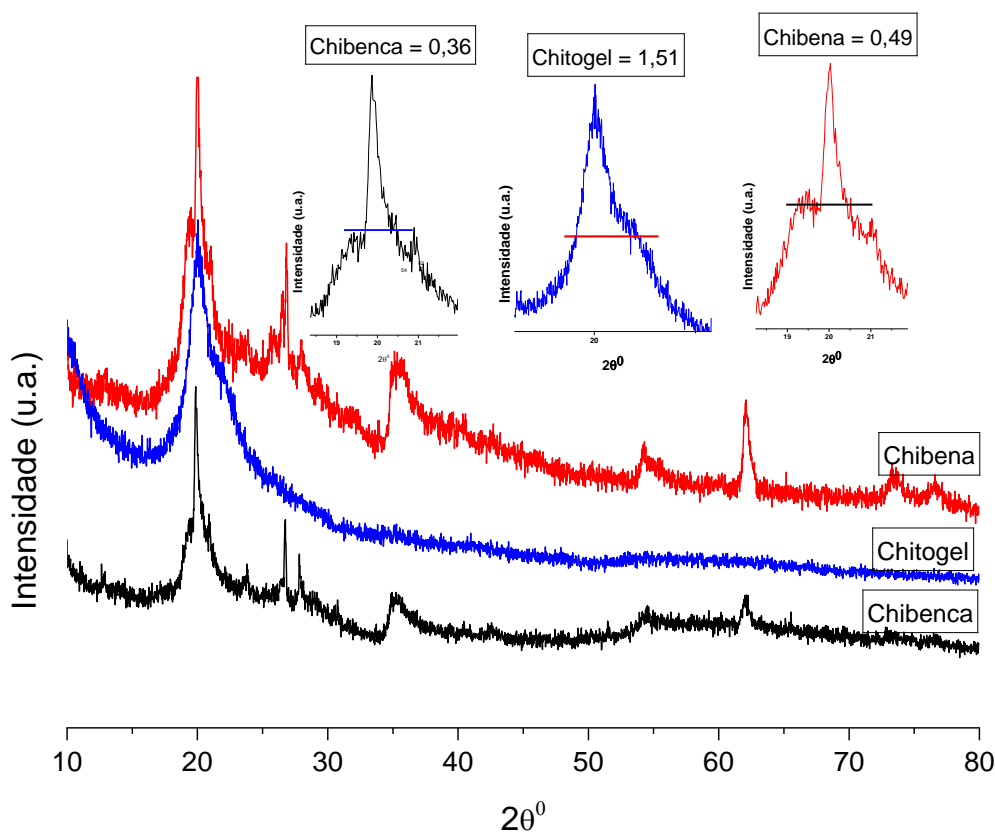


Figura 16– Difractogramas de Raios-X da Chitogel, Chibenca e Chibena com a determinação do valor da largura a meia altura

Agradecimento

Agradecemos a assembleia do Departamento de Química da Universidade Estadual da Paraíba pela aprovação do projeto que gerou este manuscrito.

Divulgação

Este artigo é inédito e não está sendo considerado para qualquer outra publicação. Os autores e revisores não relataram qualquer conflito de interesse durante a sua avaliação. Logo, a revista *Scientia Amazonia* detém os



direitos autorais, tem a aprovação e a permissão dos autores para divulgação, deste artigo, por meio eletrônico.

Referências

- ANDERSON, R. L.; RATCLIFFE, I.; GREENWELL, H. C.; WILLIAMS, P. A.; CLIFFE, S.; COVENEY, P. V. Clay Swelling - a Challenge in the Oil-field. **Earth-Science Reviews**, v. 98, n. 3-4, p. 201-216, 2010.
- ÁVILA-ZÁRRAGA, J. G.; CANO, S.; GAVILÁN-GARCIA, I. Obtención de Alquenos Aplicando los Principios de la Química Verde. **Educación Química**, v. 21, n.2, 2010.
- BADAMI, B. V. Concept of Green Chemistry, Redesigning Organic Synthesis. **Resonance**, p. 1041-1048, 2008.
- BOHÁC, P.; DELAVERNHE, L.; ZERVAS, E.; KÖNIGER, F.; SCHUHMANN, R.; EMMERICH, K. Cation Exchange Capacity of Bentonite in a Saline Environment. **Applied Geochemistry**, v.100, p.407-413, 2019.
- CULLITY, B. D. Elements of X-ray diffraction. 3ª ed. Canadá: Addison-Wesley Publishing Company, 2001.
- ERYTHROPEL, H. C.; ZIMMERMAN, J. B.; DE WINTER, T. M.; PETITJEAN, L.; MELNIKOV, F.; LAM, C. H.; LOUNSBURY, A. W. The Green ChemistREE: 20 Years After Taking Root With the 12 Principles. **Green Chemistry**, v. 20, n. 9, p. 1929-1961, 2018.
- FARIAS, L. A.; FÁVARO, D. I. T. Vinte Anos de Química Verde: Conquistas e Desafios. **Química Nova**, v. 34, n.6, p.1089-1093, 2011.
- FIORI, A. P. S. M.; GABIRABA, V. P.; PRAXEDES, A. P. P.; NUNES, M. R. S.; BALLIANO, T. L.; SILVA, R. C.; TONHOLO, J.; RIBEIRO, A. S. Preparação e Caracterização de Nanocompósitos Poliméricos Baseados em Quitosana e Argilo Minerais. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 24, n.5, p. 628-635, 2014.
- FOCHER, B.; BELTRAME, P. L.; NAGGI, D.; TORRI, G. Alkaline N-Deacetylation of Chitin Enhanced by Flash Treatments. Reaction Kinetics and Structure Modifications. **Carbohydrate Polymers**, v. 12, n. 4, p. 405-418, 1990.
- KU, A. Y.; LOUDIS, J.; DUCLOS, S. J. The Impact of Technological Innovation on Critical Materials Risk Dynamics. **Sustainable Materials and Technologies**, v. 15, p.19-26, 2018.
- KUMAR, M.; MOHANTY, S.; NAYAK, S.; K.; PARVAIZ, M. R. Effect of Glycidyl Methacrylate (GMA) on the Thermal, Mechanical and Morphological Property of Biodegradable PLA/PBAT Blend and its Nanocomposites. **Bioresource Technology**, v. 101, n. 21, p. 8406-8415, 2010.
- KUMPIENE, J.; LAGERKVIST, A.; MAURICE, C. Stabilization of As, Cr, Cu, Pb and Zn in Soil Using Amendments—a Review. **Waste Management**, v. 28, n. 1, p. 215-225, 2008.
- 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 – **20º CBECIMAT**, Joinville, SC – Brasil, 2012.
- LI, CHAO-JUN.; TROST, B. M. Green Chemistry For Chemical Synthesis. **PNAS**, v.105, n.6, p. 13197-13202, 2008.
- LIMA, I. S. Quitosana e Quitosanas Química e Morforlogicamente Modificadas com Anidrido Succínico – propriedades, adsorção e termoquímica. 2005. Tese (Doutorado em Química Inorgânica). Campinas-SP, Universidade Estadual de Campinas, 127p.
- MACHADO, A. A. S. C. Dos Primeiros aos Segundos Doze Princípios da Química Verde. **Química Nova**, v. 35, n.6, p. 1250-1259, 2012.
- MAISANABA, S.; PICHARDO, S.; PUERTO, M.; GUTIÉRREZ-PRAENA, D.; CAMEÁN, A. M.; JOS, A. Toxicological evaluation of clay minerals and derived nanocomposites: A review. **Environmental Research**, Vol. 138, p. 233-254, 2015.
- MARKARIAN, J. Automotive and Packaging Offer Growth Opportunities for Nanocomposites. **Plastics, Additives and Compounding**, p.18-21. November – December, 2005.
- MENDES, A. A.; OLIVEIRA, P. C.; CASTRO, H. F; GIORDANO, R. L. C. Aplicação de Quitosana como Suporte para a Imobilização de Enzimas de Interesse Industrial. **Química Nova**, São Paulo, v. 34, n. 5, p. 831-840, 2011.



- MUXIKA, A.; ETXABIDE A.; URANGA, J.; GUERRERO, P.; DE LA CABA, K. Chitosan as a Bioactive Polymer: Processing, Properties and Applications. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 105, p. 1358-1368, 2017.
- PILLAI, S.K.; RAY S. Chitosan-based nanocomposites. **Journal of Natural Polymers**, p. 33-68, 2012.
- POGGERE, P. A.; RAFAEL DAVIS, R.; MONTANHER, S. F.; LOBO, V. S. Azul de Metileno: Propriedades e Tratamentos. **Anais do III EN-DICT–Encontro de Divulgação Científica e Tecnológica**, p. 2176-3046, 2011.
- PLOTKA-WASYLKA, J.; MOHAMED, H. M.; KUROWSKA-SUSDORF, A.; DEWANI, R.; FARES, M. Y.; ANDRUCH, V. Green Analytical Chemistry as na Integral Part of Sustainable Education Development. **Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry (Journal Pre-proof)**, 2021.
- PRADO, A. G. S. Química Verde, os Desafios da Química do Novo Milênio. **Química Nova**, v. 26, n. 5, p. 738-744, 2003.
- 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.
- SILVA, A. R. V.; FERREIRA, H. C. Argilas bentoníticas: Conceitos, Estruturas, Propriedades, Usos Industriais, Reservas, Produção e Produtores/Fornecedores Nacionais e Internacionais. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 3, n. 2, p. 26-35, 2008.
- SILVA, I. A.; COSTA, J. M. R.; FERREIRA, H. S.; MENEZES, R. R.; NEVES, G. A.; FERREIRA, H. C. Organofilização de Agilas Bentoníticas com Tensoativos Não-iônicos Visando seu Uso em Fluidos de Perfuração Base Óleo. **Cerâmica**, v. 58, n. 347, p. 317-327, 2012.
- SHELDON, R. A. Fundamentals of Green Chemistry: Efficiency in Reaction Design. **Chemical Society Reviews**, v. 41, n. 4, p. 1437-1451, 2012.
- VARMA. R. S. Greener Approach to Nanomaterials and Their Sustainable Applications, **Current Opinion in Chemical Engineering**. Elsevier BV, AMSTERDAM, Netherlands, vol 1, n.2, p. 123-128, 2012.
- WOJNICKI, M.; NABEC, P.; LUTY-BLOCHO, M.; SOCHA, R.; YANG, X.; PEDZICH, Z. Batch Reactor vs. Flow Column – Mechanistic Investigation and Modeling of Au(III) Íons Adsorption from Aqueous Solutions Containing Ni²⁺, Na⁺, Cl⁻ and ClO₄⁻ as Impurities. **Sustainable Materials and Technologies**, v. 23, p. 1-12, 2020.
- 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.
- ZAFAR, Rabia et al. Polysaccharide Based Bi-nanocomposites, Properties and Applications: A Review. **International journal of biological macromolecules**, v. 92, p. 1012-1024, 2016.
- ZHANG, Y.; ZHAO, M.; CHENG, Q.; WANG, C.; LI, H.; HAN, X.; FAN, Z.; SU, G.; PAN, D.; LI, Z. Research Progress of Adsorption and Removal of Heavy Metals by Chitosan and its Derivatives: A Review. **Chemosphere**, v.249, p. 1-19, 2021.