



UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE  
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E  
ENGENHARIA DE MATERIAIS**



## **DISSERTAÇÃO**

### **PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS QUITOSANA/BENTONITA**

Aluno: FRANK MADSON ARAÚJO DE MELO  
Orientadora: Profa. Dra. Suédina Maria de Lima Silva

Campina Grande  
Março/2010

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE  
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E  
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

**PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS  
QUITOSANA/BENTONITA**

Frank Madson Araújo de Melo

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais como requisito parcial à obtenção do título de MESTRE EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS

Orientador: Profa. Dra. Suédina Maria de Lima Silva

Agência Financiadora: CAPES

Campina Grande

Março/2010

UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE  
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E  
ENGENHARIA DE MATERIAIS

PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS  
QUITOSANA/BENTONITA

UFCG - BIBLIOTECA - CAMPUS I	
683	30.04.010

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL DA UFCG

M528p

2010

Melo, Frank Madson Araújo de.

Preparação e caracterização de nanocompósitos quitosana/bentonita /  
Frank Madson Araújo de Melo. - Campina Grande, 2010.

40 f. : il. color.

Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) –  
Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e  
Tecnologia.

Referências.

Orientadora: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Suédina Maria de Lima Silva.

1. Bentonita. 2. Quisiana. 3. Nanocompósitos. I. Título.

CDU – 666.322(043)

**PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS  
QUITOSANA/BENTONITA.**

**Frank Madson Araújo de Melo**

Dissertação Aprovada em 30/03/2010 pela banca examinadora constituída dos seguintes membros:

Suédina Maria de Lima Silva

Dr<sup>a</sup>. Suédina Maria de Lima Silva

Orientadora

UAEMa – UFCG

Marcus Vinicius Lia Fook

Dr. Marcus Vinicius Lia Fook

Examinador Interno

UAEMa – UFCG

Claudia Maria de Oliveira Raposo

Dr<sup>a</sup>. Claudia Maria de Oliveira Raposo

Examinadora Externa

UAMG – UFCG

**Dedico esta dissertação em especial a Dona Santina (in memoriam), e a todos os meus familiares, colegas de trabalho e amigos.**

## VITAE DO CANDIDATO

- **Licenciado em Química pela UEPB (2006)**
- **Bacharel em Química Industrial pela UEPB (2004)**

## AGRADECIMENTOS

Em Primeiro lugar, quero agradecer a **DEUS** pela oportunidade e privilegio de estar concluindo com êxito mais uma etapa vitoriosa da minha vida.

A minha **FAMÍLIA** que sempre torceu por mim e pela paciência que tiveram em tolerar a minha ausência.

A professora e orientadora **Dra. Suédina Maria de Lima Silva**, pelo apoio e encorajamento contínuos para o termino desta dissertação.

Aos demais **MESTRES** do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, pelos conhecimentos transmitidos, e funcionários da Universidade Federal de Campina Grande pelo apoio institucional.

A **TODOS** que direta ou indiretamente contribuíram para a elaboração desse trabalho.

## **PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS QUITOSANA/BENTONITA**

### **RESUMO**

A quitosana pode ser modificada e intercalada em silicatos em camadas, através de reação de troca catiônica, resultando em nanocompósitos com propriedades funcionais e estruturais interessantes. Neste estudo, nanocompósitos quitosana/bentonita natural foram preparados pelo processo de intercalação por solução e a influência da quantidade de bentonita na morfologia, propriedades térmicas e mecânicas dos nanocompósitos preparados. Filmes de quitosana pura e de quitosana/bentonita preparados em solução de ácido acético foram caracterizados por espectroscopia no infravermelho, difração de raios X, termogravimetria e ensaios mecânicos de tração. A morfologia dos nanocompósitos obtidos foi afetada pela razão de quitosana/bentonita. Nanocompósitos com morfologia predominantemente intercalada foram obtidos quando a razão quitosana/bentonita foi de 5:1. Por outro lado, nanocompósitos com morfologia predominantemente esfoliada foram obtidos quando a razão de quitosana/bentonita foi de 10:1. Em comparação com os filmes de quitosana pura, a estabilidade térmica, resistência mecânica e rigidez dos filmes dos nanocompósitos quitosana/bentonita foram consideravelmente superiores. Portanto, bentonita natural poderá ser usada com sucesso na preparação de nanocompósitos a base de quitosana e estes nanocompósitos poderão, em um futuro próximo, serem aplicados nos mais diversos seguimentos, dentre eles, como sistema para a liberação controlada de fármacos e como base para preparação de biosensores.

## ABSTRACT

Chitosan can be modified and intercalated layered silicate through cation exchange reaction, resulting in nanocomposites with interesting structural and functional properties. In this study, nanocomposites of chitosan and natural bentonite were prepared by solution intercalation and influence on the amount of bentonite in the morphology, thermal and mechanical properties of the nanocomposites. Films of pure chitosan and chitosan/bentonite prepared in acetic acid solution were characterized by infrared spectroscopy, X-ray diffraction, thermogravimetric and mechanical tests. The morphology of the nanocomposites was affected by the ratio of chitosan / bentonite. Morphology with predominantly intercalated nanocomposites were obtained when the ratio of chitosan and bentonite was 5:1. Moreover, morphologically predominantly exfoliated nanocomposites were obtained when the ratio of chitosan / bentonite ratio was 10:1. Compared with pure chitosan films, thermal stability, mechanical strength and stiffness of the nanocomposite films of chitosan / bentonite were considerably higher. Therefore, natural bentonite can be successfully used in the preparation of nanocomposites based on chitosan nanocomposites and these may in the near future, be applied in various segments, among which, as a system for controlled drug delivery and as a basis for preparing biosensors.

## SUMÁRIO

	Pág.
<b>AGRADECIMENTOS .....</b>	<b>i</b>
<b>RESUMO .....</b>	<b>ii</b>
<b>ABSTRACT .....</b>	<b>iii</b>
<b>SUMÁRIO .....</b>	<b>iv</b>
<b>INDICE DE TABELAS .....</b>	<b>vi</b>
<b>INDICE DE FIGURAS .....</b>	<b>vii</b>
<b>1. INTRODUÇÃO .....</b>	<b>1</b>
<b>2. OBJETIVOS .....</b>	<b>3</b>
<b>2.1. Objetivo Geral .....</b>	<b>3</b>
<b>2.2. Objetivos Específicos .....</b>	<b>3</b>
<b>3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>	<b>4</b>
<b>3.1. Introdução .....</b>	<b>4</b>
<b>3.2. Quitina .....</b>	<b>5</b>
<b>3.3. Quitosana .....</b>	<b>6</b>
<b>3.3.1 Morfologia da Quitosana .....</b>	<b>9</b>
<b>3.3.2 Aplicações da Quitosana .....</b>	<b>10</b>
<b>3.4. Argilas Esmectíticas .....</b>	<b>11</b>
<b>3.5. Argilas Bentonitas .....</b>	<b>14</b>
<b>3.6. Nanocompósitos Poliméricos .....</b>	<b>15</b>
<b>3.6.1. Nanocompósito Polímero/Argila .....</b>	<b>16</b>
<b>3.6.2. Nanocompósito Quitosana/Argila .....</b>	<b>17</b>
<b>4. METODOLOGIA .....</b>	<b>21</b>
<b>4.1. Materiais .....</b>	<b>21</b>
<b>4.2. Métodos .....</b>	<b>21</b>
<b>4.2.1. Preparação das Soluções de Quitosana e dos Filmes de Quitosana .....</b>	<b>21</b>
<b>4.2.2. Preparação dos Filmes de Nanocompósito Quitosana/Bentonita .....</b>	<b>23</b>
<b>4.3. Caracterização .....</b>	<b>25</b>
<b>4.3.1. Difração de Raios X (DRX) .....</b>	<b>25</b>
<b>4.3.2. Espectroscopia na Região do Infravermelho (IV) .....</b>	<b>26</b>
<b>4.3.3. Análise Termogravimétrica (TG) .....</b>	<b>26</b>
<b>4.3.4. Ensaio Mecânico .....</b>	<b>26</b>
<b>5. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>27</b>

<b>5.1. Espectroscopia no Infravermelho .....</b>	<b>27</b>
<b>5.2. Difração de Raios X.....</b>	<b>28</b>
<b>5.3. Análise Termogravimétrica.....</b>	<b>29</b>
<b>5.4. Resistência Mecânica.....</b>	<b>31</b>
<b>6. CONCLUSÕES .....</b>	<b>35</b>
<b>7. SUGESTÕES PARA PESQUISAS FUTURAS .....</b>	<b>36</b>
<b>8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>37</b>

## ÍNDICE DE TABELAS

	Pág
<b>Tabela 1</b> Aplicações da quitosana por área.....	13
<b>Tabela 2</b> Etapas de decomposição dos filmes de quitosana pura (CS) e dos filmes de quitosana/bentonita preparados com proporções de quitosana:bentonita correspondentes a 5:1 (CS5/AN1) e 10:1 (CS10/AN1).....	33
<b>Tabela 3</b> Propriedades mecânicas dos filmes de quitosana pura (CS) e dos filmes de quitosana/bentonita preparados com proporções de quitosana:bentonita correspondentes a 5:1 (CS5/AN1) e 10:1 (CS10/AN1).....	35

## ÍNDICE DE FIGURAS

		Pág
<b>Figura 1</b>	Estrutura química da quitina .....	5
<b>Figura 2</b>	Representação esquemática da obtenção da quitosana apartir da quitina .....	6
<b>Figura 3</b>	Estrutura química da quitosana.....	7
<b>Figura 4</b>	Representação esquemática da estrutura cristalina de uma esmectita.....	13
<b>Figura 5</b>	Representação esquemática da troca catiônica entre a argila e a quitosana.....	18
<b>Figura 6</b>	Preparação da Solução de quitosana sob agitação magnética a 45 ° por 2 horas.....	22
<b>Figura 7</b>	Filtração sob vácuo da solução de quitosana, para remover o material insolúvel.....	22
<b>Figura 8</b>	Verificação do pH da solução polimérica com o auxílio do pHmetro.....	22
<b>Figura 9</b>	Ajuste do pH para 4.9 com adição de uma solução de hidróxido de sódio 1M sob agitação magnética.....	22
<b>Figura 10</b>	Preparação da dispersão bentonita/água destilada na concentração de 1% (m/v) sob agitação mecânica de 3000 rpm a 60°C por 5 min.....	23
<b>Figura 11</b>	Adição da dispersão argila/água à solução de quitosana usando razões de quitosana/bentonita equivalentes a 5:1 e 10:1 e mantidas sob agitação mecânica a 60°C por 4h.....	23
<b>Figura 12</b>	A solução quitosana/argila foi vertida em placas petri e acondicionadas em estufa a 50°C, por aproximadamente 20h, para a formação dos filmes.....	24

<b>Figura 13</b>	As placas contendo a solução quitosana/argila foram e acondicionadas em estufa a 50 <sup>0</sup> C, por aproximadamente 20h, para a formação dos filmes.....	24
<b>Figura 14</b>	Os filmes obtidos foram cobertos com uma solução de hidróxido de sódio a 1M por 2h para assegurar a neutralização dos resíduos de ácido.....	24
<b>Figura 15</b>	Os filmes obtidos foram cobertos com uma solução de hidróxido de sódio a 1M por 2h para assegurar a neutralização dos resíduos de ácido.....	24
<b>Figura 16</b>	Depois do processo de lavagem os filmes são secos a temperatura ambiente em suportes adaptados.....	25
<b>Figura 17</b>	Espectros no infravermelho da bentonita natural (AN), dos filmes de quitosana pura (CS) e dos filmes de quitosana/bentonita preparados com proporções de quitosana:bentonita correspondentes a 5:1 (CS5/AN1) e 10:1 (CS10/AN1).....	27
<b>Figura 18</b>	Difratograma da bentonita natural (AN) e dos filmes de quitosana/bentonita preparados com proporções de quitosana:bentonita correspondentes a 5:1 (CS5/AN1) e 10:1 (CS10/AN1).....	29
<b>Figura 19</b>	Curvas de perda de massa dos filmes de quitosana pura (CS) e dos filmes de quitosana/bentonita preparados com proporções de quitosana:bentonita correspondentes a 5:1 (CS5/AN1) e 10:1 (CS10/AN1).....	30
<b>Figura 20</b>	Tensão máxima apresentada pelos filmes de quitosana (CS) e pelos filmes dos nanocompósitos quitosana/bentonita (CS <sub>5</sub> /AN <sub>1</sub> e CS <sub>10</sub> /AN <sub>1</sub> ).....	32
<b>Figura 21</b>	Módulo apresentado pelos filmes de quitosana (CS) e pelos filmes dos nanocompósitos quitosana/bentonita (CS <sub>5</sub> /AN <sub>1</sub> e CS <sub>10</sub> /AN <sub>1</sub> ).....	33
<b>Figura 22</b>	Alongamento apresentado pelos filmes de quitosana (CS) e pelos filmes dos nanocompósitos quitosana/bentonita (CS <sub>5</sub> /AN <sub>1</sub> e CS <sub>10</sub> /AN <sub>1</sub> ).....	34

## 1. INTRODUÇÃO

O desenvolvimento de novos materiais baseados na quitosana, a serem empregados em aplicações tecnológicas e biomédicas, é um campo de pesquisa muito atraente, o que tem resultado no grande número de publicações científicas e patentes (Ayala et al., 2008).

O aumento do interesse nas aplicações biomédicas da quitosana tem gerado oportunidades de produção de biomateriais especializados, principalmente com novas modificações químicas e físicas. Estas estratégias também têm envolvido a combinação da quitosana com outros polímeros e materiais inorgânicos na produção de materiais compósitos e nanocompósitos (Hein et al., 2008). Publicações científicas utilizando quitosana e suas modificações estruturais têm discutido vários aspectos das aplicações biomédicas deste biopolímero, principalmente na engenharia de tecidos, liberação de fármacos e biossensores para diagnósticos clínicos (Ayala et al., 2008; Hein et al., 2008)

A quitosana é um polissacarídeo amino, biodegradável, atóxico e derivado do processo de desacetilação da quitina, que constitui a maior fração dos exoesqueletos de insetos e crustáceos, sendo assim assumido como o segundo composto orgânico mais abundante da natureza, ficando atrás apenas da celulose. Sua estrutura é formada com predominância de repetição de unidades D-glicosamina apresentando uma cadeia polimérica similar à da celulose (exceto pela substituição dos grupos hidroxila na posição 2 por grupos acetamido) (Assis, 2003). Enquanto a quitina é inerte e insolúvel, a quitosana é reativa e solúvel em ácidos fracos, podendo ser caracterizada como um polieletrólito catiônico, sendo geralmente purificada na forma neutra.

Na forma pura, a quitosana apresenta baixas propriedades mecânicas, térmicas e de barreira o que limita suas aplicações nos mais diversos seguimentos. Devido à natureza policatiônica da quitosana em meio ácido, este biopolímero pode ser intercalado em montmorilonita sódica por reação de troca catiônica e processos de ligação de pontes de hidrogênio, resultando em nanocompósitos com propriedades funcionais e estruturais interessantes (Darder et al., 2003; Darder et al., 2005). Isto é possível porque a quitosana apresenta grupos funcionais amino (-NH<sub>2</sub>) e hidroxílicos (-OH) em sua estrutura

e esses grupos funcionais podem formar ligações de pontes de hidrogênio com os grupos hidroxílicos terminais presentes na montmorilonita. Assim, forte interação entre a matriz de quitosana e a montmorilonita poderá ocorrer e nanocompósitos com propriedades térmicas, mecânicas e de barreira melhoradas poderão ser obtidos.

Atualmente, a tecnologia de obtenção dos nanocompósitos polímero/silicatos em camadas (materiais compósitos onde cargas de dimensões nanométricas, em quantidades de 1 a 5% em massa são dispersas dentro de uma matriz polimérica e interagem com a mesma em escala nanométrica) já provou ser uma boa alternativa para promover melhoria significativa de diversas propriedades dos polímeros (Wang et al., 2005). Porém, são poucos os estudos reportados na literatura sobre preparação e caracterização de nanocompósitos quitosana/silicatos em camadas. Além disso, dentre os silicatos em camadas empregados na preparação dos nanocompósitos, a montmorilonita tem sido o silicato predominantemente investigado. Sabendo-se que as características morfológicas e as propriedades dos nanocompósitos são fortemente dependentes do tipo de silicato empregado e que a bentonita tem se mostrado como um silicato promissor na preparação de nanocompósitos a base de poliolefinas, poliésteres e poliamidas, neste estudo uma bentonita natural proveniente de uma empresa local (Bentonite União Nordeste-Campina Grande/PB) foi utilizada como carga para a preparação de nanocompósitos a base de quitosana. O desenvolvimento destes nanocompósitos (quitosana/bentonita) possibilitará a valorização das matérias-primas regionais como a argila bentonita e quitosana à medida que agregará valor a esses produtos.

## **2. OBJETIVOS**

### **2.1. Objetivo Geral**

O objetivo deste trabalho foi avaliar o efeito de uma bentonita natural na preparação de nanocompósitos a base de quitosana. Objetivou-se também avaliar o efeito da quantidade de bentonita na morfologia, propriedades térmicas e mecânicas dos nanocompósitos preparados.

### **2.2. Objetivos Específicos**

- ✓ Preparar filmes de quitosana;
- ✓ Preparar filmes de quitosana/bentonita pela técnica de intercalação por solução;
- ✓ Avaliar o efeito do teor de bentonita na morfologia, propriedades térmicas e mecânicas dos filmes de quitosana/bentonita preparados.

### 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1. Introdução

Quitina e quitosana são polímeros atóxicos, biodegradáveis, biocompatíveis e produzidos por fontes naturais renováveis, cujas propriedades vêm sendo exploradas em aplicações industriais e tecnológicas há quase setenta anos. Ambas as estruturas são constituídas por unidades de 2-acetamido-2-deoxi-D-glicopiranosose e 2-amino-2-deoxi-D-glicopiranosose unidas por ligações glicosídicas  $\beta(1\rightarrow4)$ , entretanto os polímeros diferem quanto à proporção relativa dessas unidades e quanto à solubilidade. Na estrutura da quitina, que é insolúvel na maioria dos solventes testados, predominam unidades de 2-acetamido-2-deoxi-D-glicopiranosose enquanto que quitosana, que é predominantemente formada por unidades de 2-amino-2-deoxi-D-glicopiranosose, é solúvel em soluções aquosas diluídas de ácidos orgânicos e inorgânicos (Roberts, 1992; Goosen, 1996; Mathur et al., 1990).

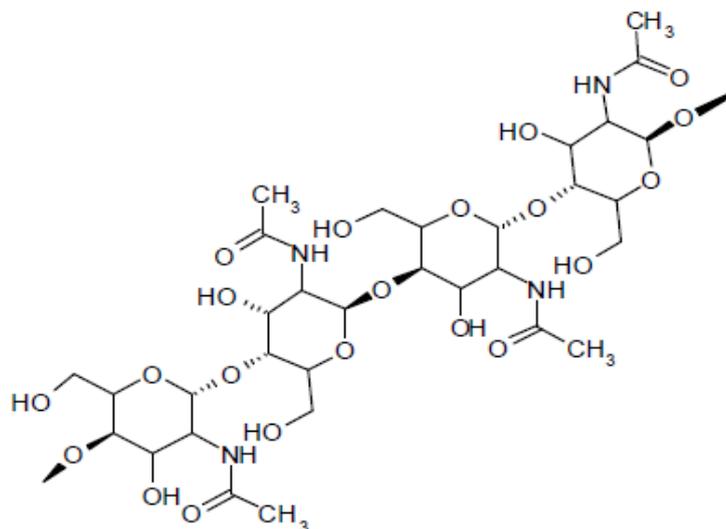
A quitina e a quitosana são biologicamente sintetizadas em um total de aproximadamente 1 bilhão de toneladas anualmente, sendo biodegradadas sem acúmulo excessivo na natureza, através do “ciclo da quitina”. As enzimas hidrolíticas envolvidas nesse processo (lisoenzima, quitinase, quitina desacetilase e quitosanase) estão largamente distribuídas nos tecidos e fluidos corporais dos animais e plantas, e também no solo. A estimativa mundial para produção industrial de quitina a partir de carapaças de crustáceos é de 50.000 toneladas anualmente. A disponibilidade mundial de quitina é estimada em mais de 39.000 toneladas anualmente, a partir de carapaças de crustáceos. Somente a produção de crustáceos nos Estados Unidos (150.000 ton. de camarão, 25.000 ton. de lagosta e 85.000 ton. de caranguejo) é capaz de fornecer matéria-prima para produção de aproximadamente 15.000 toneladas de quitina todo ano. Essa estimativa não inclui o krill (o maior sub-produto da indústria pesqueira), que tem potencial para fornecer 56.000 toneladas, anualmente. O krill é a fonte convencional de alimentação para as baleias. Com a matança indiscriminada das baleias ocorreu redução drástica na população desse cetáceo, resultando em um crescimento exagerado na população do krill, que tem se mostrado uma excelente fonte de proteínas e de quitina. No Brasil,

não existem dados sobre a produção de carapaças de crustáceos como resíduo da indústria pesqueira (<http://www.polymar.com.br>, 2009).

### 3.2. Quitina

A quitina foi descoberta em cogumelos pelo professor francês Henri Braconnot, em 1811, recebendo então a denominação inicial de fungina. O nome quitina foi dado por Odier, em 1823, quando esta foi isolada de insetos. Somente em 1843 foi descoberto por Payen que a quitina continha nitrogênio em sua estrutura (Muzzarelli, 1977).

Este biopolímero é o segundo polissacarídeo mais abundante na natureza depois da celulose, sendo o principal componente do exoesqueleto de crustáceos e insetos; sua presença ocorre também em nematóides e parede celular de fungos e leveduras. Na Figura 1 está apresentada a estrutura química da quitina (Roberts, 1992; Goosen, 1996; Mathur et al., 1990).



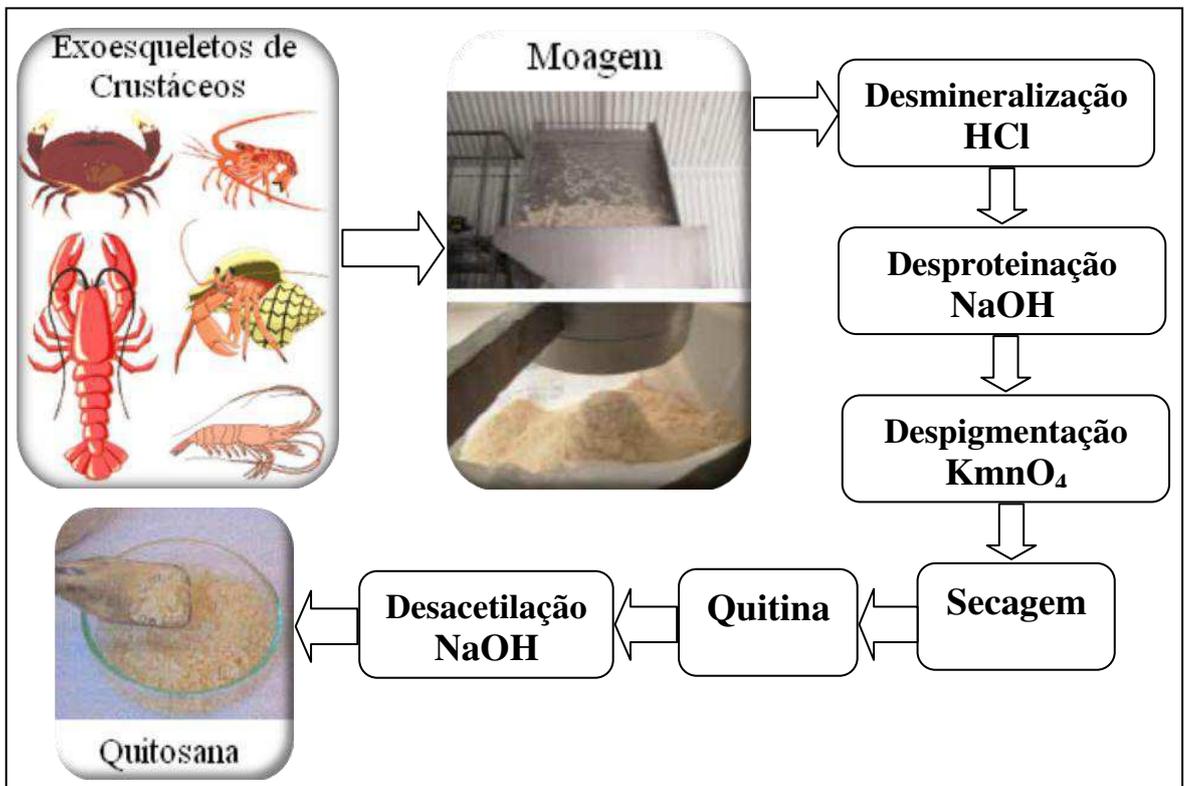
**Figura 1.** Estrutura Química da Quitina.

A quitina é separada da carapaça de crustáceos ou insetos por um processo químico que envolve as etapas de desmineralização e desproteíntização com soluções diluídas de ácido clorídrico (HCl) e hidróxido de sódio (NaOH), seguida de descoloração com permanganato de potássio

( $\text{KMnO}_4$ ) e ácido oxálico ( $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ ). A quitina obtida, o biopolímero contendo grupos acetil ( $\text{NHCOCH}_3$ ), é desacetilada com solução concentrada de  $\text{NaOH}$ , produzindo a quitosana (Goosen, 1996).

### 3.3. Quitosana

O processo de obtenção da quitosana é realizado em várias etapas a partir da moagem dos exoesqueletos de camarão como indicado na Figura 2. A partir da moagem é dado início ao tratamento químico para promover a desproteinização, para isso podem ser utilizadas soluções alcalinas de hidróxido de sódio  $\text{NaOH}$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{KOH}$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  entre outras, sendo a de  $\text{NaOH}$  a mais utilizada. A segunda etapa ou desmineralização é feita através de tratamento ácido com  $\text{HCl}$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , entre outros, sendo o  $\text{HCl}$  o mais utilizado e em concentrações diferentes. Os pigmentos presentes nos exoesqueletos são removidos na terceira etapa do tratamento através do etanol ou acetona, ou ainda por processo de branqueamento através de  $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{NaOCl}$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{NaHSO}_2$  ou  $\text{H}_2\text{O}_2$  (Muzzarelli, 1985).

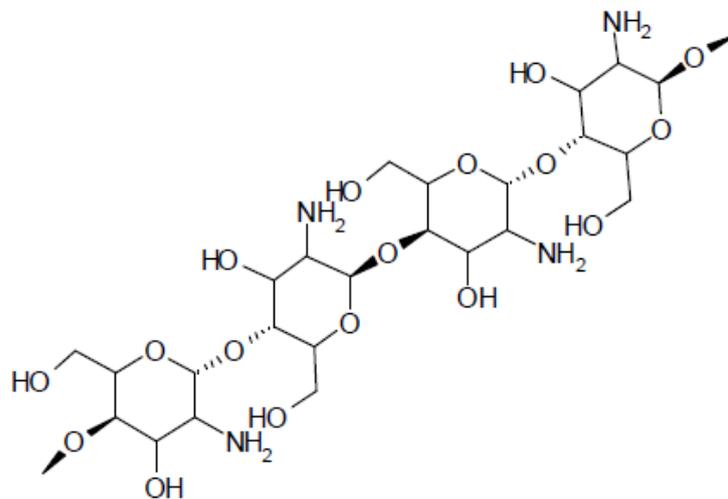


**Figura 2.** Representação esquemática da obtenção da quitosana a partir da quitina.

A quitosana pode ser obtida a partir da quitina por meio da desacetilação com álcalis, podendo também estar naturalmente presente em alguns fungos, como aqueles pertencentes aos gêneros *Mucor* e *Zygomycetes*. Geralmente, é difícil de se obter quitosana com elevado grau de desacetilação, pois, à medida que este aumenta, a possibilidade de degradação do polímero também aumenta (Costa Silva et al., 2006).

A quitosana é a forma desacetilada da quitina, sua descoberta data do século XIX. No entanto, somente nas últimas duas décadas a importância deste polímero tem crescido significativamente em função de ser uma fonte renovável e biodegradável e, também, por causa do recente aumento no conhecimento da sua funcionalidade nas aplicações tecnológicas e biomédicas (Ajun et al., 2009).

São polímeros formados por longas cadeias de monossacarídeos unidos por ligações glicosídicas. Em uma definição mais atualizada são copolímeros lineares. A Figura 3 mostra a estrutura química da quitosana (Roberts, 1992; Goosen, 1996; Mathur et al., 1990).



**Figura 3.** Estrutura química da quitosana.

A quitosana é um produto natural, de baixo custo, renovável e biodegradável, de grande importância econômica e ambiental. As carapaças de crustáceos são resíduos abundantes, rejeitados pela indústria pesqueira que, em muitos casos as consideram poluentes. Sua utilização reduz o impacto ambiental causado pelo acúmulo nos locais onde é gerada ou estocada

(Goosen, 1996). É um biopolímero do tipo polissacarídeo, possui uma estrutura molecular quimicamente similar à fibra vegetal chamada celulose, diferenciando-se somente nos grupos funcionais onde grupos hidroxila (OH) estão dispostos na estrutura geral do carboidrato para a celulose e grupos amino (NH<sub>2</sub>) para a quitosana. É solúvel em meio ácido diluído, formando um polímero catiônico, com a protonação (adição de prótons) do grupo amino (NH<sub>3</sub><sup>+</sup>), que confere propriedades especiais diferenciadas em relação às fibras vegetais (Goosen, 1996). A princípio, a hidrólise dos grupos acetamida da quitina pode ser alcançada em meio ácido ou alcalino, mas a primeira condição não é empregada devido à susceptibilidade das ligações glicosídicas à hidrólise ácida. De fato, mesmo quando realizada em meio alcalino, a desacetilação da quitina raramente é completa, pois quitosanas são obtidas quando a extensão da reação atinge cerca de 60% (ou mais) e o prolongamento da reação, que gera produtos mais desacetilados, também provoca severa degradação das cadeias poliméricas (Mathur et al., 1990). Assim, condições muito severas de reação, tais como as empregadas na desacetilação da quitina por fusão alcalina, e o emprego de soluções alcalinas concentradas, por tempos prolongados e a temperaturas elevadas, são evitadas quando o objetivo é a obtenção de quitosana de massa molar elevada (Roberts, 1992).

A quitosana é um biopolímero cujo grau de desacetilação; distribuição de massa molar e conteúdo de impurezas, dependem das fontes naturais de matéria-prima e dos métodos de preparação. A massa molar média da quitina nativa é geralmente maior do que 10<sup>6</sup> Daltons, enquanto a quitosana comercial tem uma massa molar média na faixa de 1,0 x 10<sup>5</sup> – 1,2 x 10<sup>6</sup> Daltons (Roberts, 1992; Li et al., 1992).

A alta hidrofiliabilidade da quitosana, devida ao grande número de grupos hidroxila e grupos amino presentes na cadeia polimérica, permite sua utilização como biomaterial na forma de micropartículas, gel e membrana em diversas aplicações, como veículo de liberação de fármacos, bandagens, géis injetáveis, membranas periodontais, etc (Tonhi et al., 2002).

A presença de uma alta porcentagem de grupos amino reativos distribuídos na matriz polimérica permite inúmeras modificações químicas, tais como imobilização de agentes quelantes, quaternização, carboxilação,

acilação, sulfonação, amidação, formação de complexo polieletrólítico, etc (Prashanth & Tharanathan, 2007).

O biopolímero quitosana pode ser modificado fisicamente, sendo uma das vantagens mais interessantes a sua grande versatilidade em ser preparado em diferentes formas, tais como pós, flocos, microesferas, nanopartículas, membranas, esponjas, colméias, fibras e fibras ocas (Vitali et al., 2008).

A prática industrial mais comum, e que também é bastante empregada em laboratórios de pesquisa, é aquela na qual a desacetilação da quitina é realizada em suspensão de solução aquosa de hidróxido de sódio, sendo que: a concentração dessa solução, o excesso de álcali, o tempo e a temperatura da reação variam conforme o procedimento adotado (Roberts, 1992; Mathur et al., 1990).

### **3.3.1 Morfologia da Quitosana**

No estado sólido, a quitosana é um polímero semicristalino. Sua morfologia tem sido muito investigada e muitos polimorfismos são mencionados na literatura. Cristais de quitosana são obtidos usando-se a desacetilação completa da quitina de baixa massa molar (Cartier, 1990). Na difração de raios-X da quitosana é observada uma célula unitária ortorrômbica com os seguintes parâmetros:  $a = 0,807\text{nm}$ ,  $b = 0,844\text{ nm}$  e  $c = 1,034\text{ nm}$ .

A célula unitária contém duas cadeias antiparalelas de quitosana e nenhuma molécula de água. A influência das condições de processamento na cristalinidade tem sido estudada (Ogawa, 1992).

A alta desacetilação tem sido explorada para investigar métodos de caracterização da quitosana (Domard & Rinaudo, 1993). As propriedades da quitosana não dependem apenas do seu grau de desacetilação, mas, também da distribuição média dos grupos acetil ao longo da cadeia principal, além da sua massa molar (Kubota & Eguchi, 1997). A desacetilação feita normalmente no estado sólido promove a obtenção de uma estrutura irregular, devido à natureza semicristalina do polímero inicial. A solubilidade da quitosana é normalmente investigada dissolvendo-se em ácido acético a 1% ou 0,1M. De fato, a solubilidade é um parâmetro difícil de ser controlado e está relacionada diretamente com a desacetilação, a concentração iônica, o pH, a natureza do

ácido usado para a protonação e a distribuição dos grupos acetil ao longo da cadeia, bem como, das condições de extração e secagem do polissacarídeo (Rinaudo, 2006).

### 3.3.2 Aplicações da Quitosana

A quitosana pode ser quimicamente modificada; é biodegradável e biocompatível; pode ser processada em diferentes formas (soluções, blends, esponjas, filmes, membranas, gel, pasta, tabletes, microesferas, microgrânulos e fibras, entre outros), além de ser um polieléctrolito catiônico em meio ácido, são essas características que a fazem um polissacarídeo de grande interesse para um número expressivo de aplicações, conforme mostra a Tabela 1.

**Tabela 1.** Aplicações da quitosana por área.

<i>Área</i>	<i>Aplicação</i>
Biomédica	Biomembranas artificiais e sutura cirúrgica
Farmacêutica	Agente cicatrizante, aditivo de medicamentos e liberação controlada de drogas
Oftalmológica	Lente de contato
Cosmética	Umectante, fungicida e bactericida.
Indústria de Alimentos	Aditivos alimentares e embalagem biodegradável
Agricultura	Fertilizantes, liberação controlada de agroquímicos e defensivo agrícola
Biotecnologia	Imobilização de enzimas e de células, separação de proteínas e cromatografia
Indústria Têxtil e de Papel	Tratamento de superfície
Indústria Fotográfica	Filmes
Tratamento de Efluentes	Remoção de íons metálicos, remoção de corantes, floculantes e coagulantes
Nanotecnologia	Biossensor para ânions (nanocópito quitosana/argila)

Fonte: KUMAR, 2000; TENG et al., 2001.

Devido à baixa resistência mecânica da quitosana pura, tem sido uma prática comum a preparação de nanocompósitos de quitosana, empregando

argilas esmectitas, particularmente as montmorilonitas como nanocarga visando não só melhorar as propriedades mecânicas como também estabilidade térmica, dureza e propriedades de barreira (Wang et al., 2005).

### 3.4. Argilas Esmectíticas

Argilas têm sido usadas pela humanidade desde a antiguidade para a fabricação de objetos cerâmicos, como tijolos e telhas e, mais recentemente, em diversas aplicações tecnológicas. As argilas são usadas como adsorventes em processos de clareamento na indústria têxtil e de alimentos, em processos de remediação de solos e em aterros sanitários. São usadas para ajustar as propriedades reológicas de fluidos de perfuração de petróleo e de tintas, como carreadoras de moléculas orgânicas em cosméticos e fármacos e como suporte para catalisadores. O interesse em seu uso vem ganhando força devido à busca por materiais que não agridam o meio ambiente quando descartados, que sejam abundantes em todo o continente e que sejam de baixo custo (Bergaya et al., 2006).

As argilas são comumente definidas como materiais naturais, terrosos, de granulação fina que, quando umedecidos com água, apresentam plasticidade. De modo geral, o termo *argilas* refere-se às partículas do solo que possuem diâmetro inferior a 2  $\mu\text{m}$  e das quais podem fazer parte diferentes tipos de minerais: silicatos lamelares de magnésio e de alumínio (filossilicatos), quartzo, feldspato, carbonatos, óxidos metálicos e até mesmo matéria orgânica. O termo *argilominerais* é usado para designar especificamente os filossilicatos (Bergaya et al., 2006; Souza Santos, 1992), que são hidrofílicos e conferem a propriedade de plasticidade às argilas. O total de componentes que não são argilominerais nas argilas dificilmente é inferior a 10% em massa (Baltar, 2003)

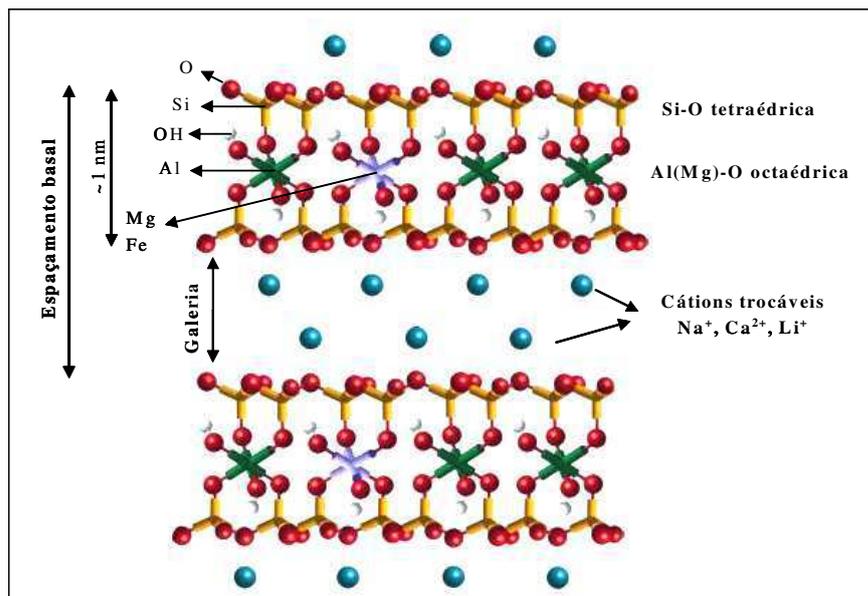
Argilas esmectíticas são argilominerais trifórmicos di ou trioctaédricos constituídos predominantemente por argilominerais do grupo da montmorilonita ou esmectita, que compreende os seguintes argilominerais: montmorilonita propriamente dita, beidelita, nontronita, saponita, hectorita e salconita. Nas posições tetraédricas, pode haver substituição isomórfica de  $\text{Si}^{4+}$  por  $\text{Al}^{3+}$ , e nas posições octaédricas o cátion pode ser  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$  ou outros. Quaisquer

que sejam os cátions, as camadas estarão desequilibradas eletricamente, com, uma deficiência de aproximadamente 0,66 carga positiva por célula unitária. Essa deficiência é equilibrada principalmente por cátions hidratados fixados reversivelmente às camadas, podendo assim ser trocados por outros cátions.

De acordo com os cátions fixados as camadas, as moléculas de água podem penetrar entre elas, até separá-las completamente (distância interplanar acima de 4,0 nm). Contribui para isso a ligação fraca entre as camadas e o elevado grau de substituição isomórfica.

As argilas esmectíticas naturais possuem com maior frequência como cátions trocáveis o  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  e  $\text{Ca}^{2+}$ . A ocorrência mais comum é de esmectitas policatiônicas com predominância de um cátion como o  $\text{Na}^+$  nas bentonitas (argilas esmectíticas cujo argilomineral predominante é a montmorilonita propriamente dita) de Wyoming (EUA) ou  $\text{Ca}^+$  nas bentonitas do Mississippi (EUA). As bentonitas brasileiras são normalmente policatiônicas, sendo geralmente cálcio e magnésio os cátions predominantes. A única bentonita brasileira contendo parte apreciável de sódio como cátion trocável é a de Boa Vista – Estado da Paraíba (Zandonadi, 1972; Souza Santos, 1992).

A fórmula estrutural das esmectíticas pode variar entre  $\text{M}_{x+y} (\text{Al}_{2-y}\text{Mg}_y) (\text{Si}_{4-x}\text{Al}_x)\text{O}_{10} \cdot (\text{OH})_2$  e  $\text{M}_{x-y} (\text{Mg}_{3-y}\text{Al}_y) (\text{Si}_{4-x}\text{Al}_x)\text{O}_{10} \cdot (\text{OH})_2$  onde  $\text{M}^+$  é cátion interlamelar e  $(x-y)$  e  $(x+y)$  variam entre 0,3 e 0,5. O cátion pode ser mono, di ou trivalente, sua abundância e facilidade de troca por outros cátions diminuem nessa ordem e não há alteração na fórmula estrutural devido a presença dos diferentes cátions (Souza Santos, 1989). A Figura 4 mostra a representação esquemática de uma esmectita.



**Figura 4.** Representação esquemática da estrutura cristalina de uma esmectita. Fonte: Valezuela Diaz, 1992.

Em solução aquosa, as esmectitas (assim como os demais argilominerais) possuem a capacidade de trocar os cátions fixados na superfície (devido ao desbalanceamento de carga nas arestas das partículas) e entre as camadas (devido às substituições isomórficas nas folhas dos tetraedros e octaedros) sem sofrer modificação na estrutura cristalina. A capacidade de troca de cátions (CTC) das esmectitas varia de 80 a 150 meq/100g, sendo superior à dos demais argilominerais que não ultrapassa 40 meq/100g. A facilidade de troca de cátions depende da sua valência, concentração, dimensões e hidratação além de outros fatores (Souza Santos, 1989).

Além de adsorverem cátions inorgânicos e água, as esmectitas podem captar moléculas orgânicas em posições interlamelares. Essas moléculas podem ser derivadas de aminas, proteínas, ácidos e outros; elas substituem os cátions trocáveis formando camadas mono ou dimoleculares. Os cátions orgânicos também podem ser fixados rigidamente à superfície externa e reagir com outros compostos orgânicos. De acordo com o grau de substituição catiônica, o argilomineral pode adquirir um caráter parcialmente ou totalmente hidrofóbico, permitindo a síntese de materiais com propriedades bastante específicas. Essas argilas recobertas por substâncias orgânicas são denominadas de argilas organofílicas (Souza Santos, 1992).

### 3.5. Argilas Bentonitas

As bentonitas do tipo sódica têm sido amplamente utilizadas na preparação de nanocompósitos. Este tipo de bentonita foi encontrada na região de Rock Creed, estado de Wyoming, Estados Unidos no ano de 1988. Essa argila possui capacidade de adsorver grande quantidade de água, formando uma massa volumosa semelhante a uma gelatina. O nome “bentonita” foi dado em função de o depósito ter sido descoberto no Fort Benton (Souza Santos, 1989).

As bentonitas brasileiras são classificadas como policatiônicas. Conforme descrito anteriormente, a única bentonita brasileira contendo parte aceitável de sódio como cátion trocável estão localizados a 60Km do município de Campina Grande no Estado da Paraíba nos sítios de Bravo, Lajes e Juá, no município de Boa Vista (Baraúna, 1993).

É muito comum o uso do termo *bentonita* para designar o mineral constituído principalmente pela montmorilonita ou por materiais com alto teor de esmectitas (da Luz, 2005) embora sejam silicatos com características e propriedades diferentes. Para uso industrial, existem dois tipos de argilas bentoníticas: as que não incham em presença de água, que têm o cálcio como cátion interlamelar predominante, e as que incham em presença de água, nas quais o sódio é o cátion interlamelar predominante. As bentonitas sódicas adsorvem água continuamente inchando e aumentando de volume até a completa esfoliação de suas lamelas cristalinas em água, proporcionando à bentonita sódica os seus usos tecnológicos característicos e exclusivos. As bentonitas cálcicas não se esfoliam em suspensão aquosa: o inchamento de suas partículas é pequeno e elas precipitam rapidamente. As bentonitas produzidas no Brasil são cálcicas e o país não tem reservas de bentonitas sódicas. Toda bentonita sódica disponível no país ou é importada ou é produzida a partir da bentonita cálcica, em um processo de beneficiamento (ativação), usando carbonato de sódio (Alves et al., 2008).

Geologicamente, as bentonitas foram formadas a partir de cinzas ou rochas vulcânicas. Segundo o Departamento Nacional de Produção Mineral, o Brasil é responsável por 2% da produção mundial de bentonita. Os Estados Unidos são os maiores produtores de bentonita no mundo, sendo responsáveis

por mais de 43% da produção mundial, seguido pela Grécia (9,4%) e pela Turquia (8,5%). As maiores reservas mundiais localizam-se nos Estados Unidos, no estado de Wyoming. As maiores reservas brasileiras estão localizadas nos estados da Paraíba e do Paraná, com respectivamente 55 e 24% do total disponível (Teixeira-Neto & Teixeira-Neto, 2009).

Em 2007, a produção estimada de bentonita bruta no Brasil atingiu 329.647 t. O estado da Paraíba produziu 88,5% de toda a bentonita bruta brasileira, seguido por São Paulo com 7,3%, Bahia com 3,9%, e Paraná, com apenas 0,2%. Oficialmente, 14 empresas exploram argilas bentonitas no país. No ano de 2007 houve uma diminuição de 21% na produção de bentonita bruta no Brasil em relação a 2006 (Teixeira-Neto & Teixeira-Neto, 2009).

Os dados preliminares relativos ao consumo estimado de bentonita bruta no Brasil, no ano de 2007, indicaram a seguinte distribuição de aplicações: extração de petróleo/gás (54%) e pelletização (46%). As finalidades industriais para a bentonita beneficiada (moída e seca) distribuíram-se entre graxas e lubrificantes com 78,7%, fertilizantes com 11,1%, óleos comestíveis com 7,7% e fundição com 2,4%. Os usos industriais da bentonita ativada (sódica) distribuíram-se entre pelletização de minério de ferro com 63%, fundição com 19,7%, ração animal com 11,6%, extração de petróleo e gás com 5,5% e outros produtos químicos com 0,2% (Teixeira-Neto & Teixeira-Neto, 2009).

### **3.6. Nanocompósitos Poliméricos**

Nanocompósitos poliméricos compreende uma classe de materiais compósitos onde substâncias de dimensões nanométricas (nano argilas, nano tubos e nano partículas) são dispersas dentro de uma matriz polimérica (Utracki, 2004). Neste caso, as cargas (fase dispersa) apresentam dimensões nanométricas e interagem com a matriz polimérica em escala nanométrica. Os nanocompósitos mostram melhoramento de propriedades (mecânicas, térmicas, de barreira, retardância de chama e estabilidade dimensional) a baixos níveis de carga (1-5% em peso), comparado com os compósitos convencionais. Isto é possível uma vez que as cargas nos nanocompósitos não estão apenas em dimensões nanométricas, mas dispersas e interagindo com o

polímero em escala nanométrica (Novak, 1993; Vaia & Giannelis, 1997; Kaempfer et al., 2002).

### **3.6.1. Nanocompósito Polímero/Argila**

A combinação entre cerâmicas e polímeros vem sendo há muitos anos usada para produzir compósitos poliméricos. O grande objetivo tem sido fazer uso de propriedades inerentes dos componentes envolvidos, propriedades estas que estão fundamentalmente ligadas à estrutura básica destes materiais (como ligações químicas primárias e arranjo atômico). Assim, a associação entre o alto módulo elástico e resistência mecânica de cargas cerâmicas micrométricas como a tenacidade, baixas densidades e facilidade de processamento de vários polímeros propiciou a fabricação de materiais com propriedades especiais não existentes nos materiais de origem. A extensão no aumento das propriedades depende de muitos fatores incluindo razão de aspecto das cargas, seu grau de dispersão e orientação na matriz e a adesão na interface carga-matriz. Nos compósitos convencionais a interação entre os diferentes tipos de materiais componentes do compósito, que abriria uma gama de oportunidades em termos de novas propriedades, fica restrita à dimensão do reforço (micrométricas). Com a utilização dos silicatos em camadas como reforço para polímeros a interação entre polímero/argila pode aumentar consideravelmente devido à elevada razão de aspecto dessas argilas e características únicas de intercalação/esfoliação. Isto maximiza a interação entre os componentes ampliando o número de superfícies e interfaces carga/matriz (Oréfice et. al., 1997; Cho & Paul, 2001). Desde então surgiram os nanocompósitos polímero/argila.

Nos nanocompósitos polímero/argila, as áreas superficiais extremamente elevadas das argilas (aproximadamente 700 - 800 m<sup>2</sup>/g), são responsáveis pelos benefícios tais como: reforço com uma pequena quantidade de carga (1-5% em peso) de tamanho nanométrico, melhoramento das propriedades de barreira, aumento da estabilidade dimensional, aumento da resistência térmica e redução da inflamabilidade. Alguns desses melhoramentos podem ser atingidos com cargas convencionais (minerais ou vidros), mas em quantidades

de 20 - 40% em massa comparado a quantidades típicas de 1 - 5% em massa com nanoargila. Todas essas ocorrências estão relacionadas com a grande interação das moléculas de polímero-argila (Gilman,1999).

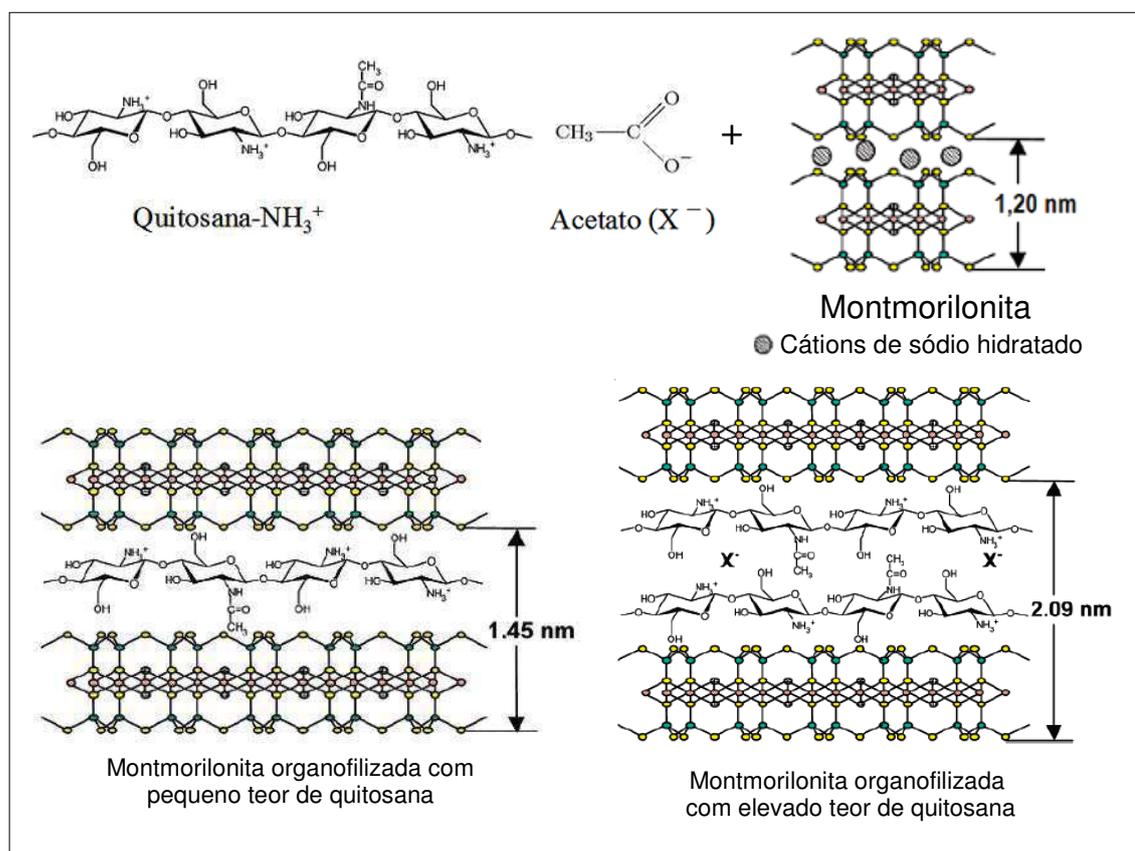
A esfoliação homogênea de baixas frações mássicas (inferiores a 5 %) de lamelas de argila dentro de matrizes poliméricas modifica as propriedades mecânicas, térmicas e de barreira a gases dos polímeros, resultando em materiais com propriedades melhoradas para diversas aplicações, mantendo boas propriedades óticas (evitando a opacificação dos materiais) (Ray & Okamoto, 2003).

### **3.6.2. Nanocompósito Quitosana/Argila**

De acordo com Wang e colaboradores (2005), os polímeros não-biodegradáveis tradicionais que são produzidos a partir de combustíveis fósseis têm danificado e perturbado consideravelmente o ecossistema. Por este motivo há uma necessidade urgente de desenvolver materiais baseados em fontes renováveis, como biopolímeros, que não envolva o uso de componentes tóxicos ou nocivos em sua manufatura e possa permitir a degradação através de um processo natural.

Ainda de acordo com Wang e colaboradores (2005), a quitosana foi investigada extensivamente por diversas décadas para aplicações como separação molecular, filmes para embalagem de alimentos, pele artificial, entre outras aplicações, devido a sua biocompatibilidade, biodegradabilidade e grupos funcionais múltiplos. Entretanto, suas propriedades, tais como estabilidade térmica, dureza e propriedades mecânicas não são adequadas para serem aplicadas em determinados usos. Portanto, a fim tornar biopolímeros capazes de competir com polímeros mais resistentes termicamente e mecanicamente, tais como o polietileno ou o polipropileno, há uma necessidade de melhorar suas propriedades incluindo a estabilidade térmica e propriedades mecânicas. Com base nisto, diversas pesquisas vêm sendo realizadas com o objetivo de estudar nanocompositos a partir de quitosana/argila que ofereçam propriedades estruturais e funcionais interessantes.

Segundo Darder e colaboradores (2003), devido à natureza hidrofílica e policatiónica da quitosana, em meio ácido, este biopolímero apresenta boa miscibilidade com a montmorilonita sódica e pode ser intercalada entre as lamelas do argilomineral por meio de troca catiónica. Como a quitosana apresenta grupos funcionais amino ( $-\text{NH}_2$ ) e hidroxílicos ( $-\text{OH}$ ), esses grupos funcionais podem formar ligações de pontes de hidrogênio com os grupos hidroxílicos terminais presentes na montmorilonita, acarretando fortes interações entre a quitosana e a montmorilonita, conseqüentemente com a intercalação da quitosana entre as lamelas do argilomineral há um aumento da distância interplanar basal, conforme esquematizado na Figura 5.



**Figura 5.** Representação esquemática da troca catiónica entre a argila e a quitosana. Fonte: Darder et al., 2003.

Darder e colaboradores (2004), relataram a aplicação de nanocompósitos quitosana/montmorilonita no desenvolvimento de sensores eletroquímicos para a determinação potenciométrica de espécies aniônicas. Observaram a alta afinidade entre a quitosana e o substrato de argila montmorilonita, que resultou na alta estabilidade dos sensores desenvolvidos. Os filmes de quitosana

preparados, devido à sua interação com a montmorilonita, exibiram ótimas propriedades estruturais e funcionais. Devido à natureza de seus componentes, tais dispositivos são de baixo impacto ambiental. Estes eletrodos modificados apresentam inúmeras vantagens como a renovação da superfície fácil, robustez e durabilidade e, ao mesmo tempo, o nanocompósito de quitosana/montmorilonita são um reservatório da fase ativa. Os sensores resultantes são aplicados na determinação de ânions diversos, mostrando uma maior seletividade para monovalente, em vez de ânions di ou trivalentes e a melhor resposta potenciométrica para íons nitrato. Essa seletividade notável pode ser atribuída à conformação espacial do biopolímero no espaço interlamelar da argila.

Dilip e colaboradores (2008), avaliaram o uso potencial de híbridos quitosana-g-ácido láctico e montmorilonita sódica (MMT) na liberação controlada de medicamentos e na engenharia de tecidos. Onde, medicamentos carregados com filmes nanohíbridos e andaimes porosos foram preparados por vazamento de solvente e liofilização da solução de polímero enxertado, respectivamente. Ibuprofeno de sódio foi carregado no nanohíbrido de quitosana-g-ácido láctico montmorilonita sódica (CS-g-LA/MMT) e caracterizado por espectroscopia no infravermelho. A Formação de nanocompósitos intercalados foi confirmada por difração de raios X. As propriedades mecânicas mostraram melhora no módulo e força e diminuição do alongamento. Os nanohíbridos foram incorporados para serem estáveis, independentemente do pH do meio. O perfil de proliferação celular também mostra que os nanohíbridos preparados são biocompatíveis. A montmorilonita foi incorporada para controlar a droga (Ibuprofeno) em solução tampão de fosfato salina (pH 7,4).

Kun-Ho e colaboradores (2008), obtiveram nanocompósitos de hidrogel (nanohidrogel), compostos de quitosana (CS) e montmorilonita (MMT), que foram preparados e sistematicamente estudados o comportamento da liberação da droga após a eletroestimulação. A deterioração da capacidade de resposta e reversibilidade da CS sobre repetidas manobras de eletroestimulação são as grandes limitações para aplicações clínicas, uma vez que ela sofre de excesso de instabilidade estrutural para o controle preciso da liberação da droga sobre a eletroestimulação cíclica. Para superar essa

limitações, uma fase inorgânica, MMT, foi incorporada na matriz da CS para aumentar a propriedade anti-fadiga e correspondente a longo prazo estável liberação cinética. Análise de difração de raios-X mostraram que a MMT incorporada no nanohidrogel exibiu uma nanoestrutura esfoliada.

Casariego e colaboradores (2009), estudaram blends de quitosana e micro/nanopartículas de montmorilonita, nas quais foram preparadas pela dispersão das partículas de argila na matriz do filme e os filmes obtidos foram caracterizados em termos de solubilidade em água, vapor de água, permeabilidade ao oxigênio e dióxido de carbono, propriedades ópticas, mecânicas e térmicas, calorimetria diferencial de varredura, análises termogravimétrica e microscopia eletrônica de varredura (MEV). As propriedades de barreira dos filmes foram significativamente melhoradas pela incorporação da montmorilonita na sua composição, enquanto a solubilidade em água diminuiu com o aumento da concentração de montmorilonita (para uma concentração de quitosana constante). A resistência à ruptura dos filmes de quitosana/montmorilonita aumentou significativamente com o aumento da concentração de quitosana e montmorilonita, enquanto os valores de alongamento diminuíram ligeiramente para valores elevados de concentração de quitosana.

## **4. METODOLOGIA**

### **4.1. Materiais**

A quitosana (CS) usada neste estudo para preparação dos nanocompósitos, fornecida na forma de pó pela Polymar – Fortaleza/CE, foi empregada sem purificação. Esta quitosana foi obtida pela desacetilação da quitina proveniente de carapaças de caranguejos e seu grau de desacetilação é de 90% de acordo com as informações do fornecedor.

A bentonita Argel 35, fornecida pela Bentonit União Nordeste-Campina Grande/Paraíba, sob a forma de pó (com granulometria inferior a 45  $\mu\text{m}$  e tamanho médio de partículas  $\leq 0,074$  mm) foi empregada neste estudo. Esta argila apresenta uma capacidade de troca de cátions (CTC) de 92 meq/100g de argila conforme determinado previamente (Silva et al., 2009).

O ácido acético glacial foi usado como solvente para a quitosana, cujo título percentual é de 99,7% e massa molar de 60,05 (Vetec).

Para ajustar o pH da solução de quitosana e remover o ácido acético residual, bem como assegurar a completa neutralização dos filmes de quitosana e dos nanocompósitos quitosana/bentonita utilizou-se o NaOH, cujo título percentual é 97% e a massa molar é de 40,00 (Vetec).

### **4.2. Métodos**

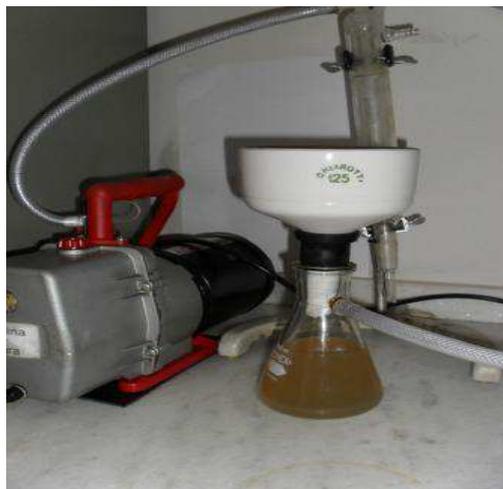
#### **4.2.1. Preparação das Soluções de Quitosana e dos Filmes de Quitosana**

As soluções de quitosana foram preparadas pela dissolução de 1g de quitosana em 100 ml de uma solução a 1% (m/v) de ácido acético sob agitação magnética a 45°C por 2 h (Figura 7). Em seguida, a solução polimérica foi filtrada, sob vácuo, para remover o material insolúvel (Figura 8). Uma parte da solução foi vertida em placas petri, 50 mL, para cada placa de 12,5 mm de diâmetro, e acondicionadas em estufa a 50°C, por aproximadamente 20h, para a formação dos filmes. Decorrido o tempo, os filmes de quitosana pura (CS) foram cobertos com uma solução de hidróxido de sódio a 1M por 2h para assegurar a neutralização dos resíduos de ácido. Por fim, foram lavados com

água destilada num intervalo de 30 min para cada troca de água, até pH neutro.



**Figura 6** – Preparação da Solução de quitosana sob agitação magnética a 45 ° por 2 horas



**Figura 7** – filtração sob vácuo da solução de quitosana, para remover o material insolúvel.

A outra parte da solução de quitosana foi empregada na preparação dos filmes quitosana/bentonita. Inicialmente o pH da solução de quitosana foi ajustado para 4.9 com adição de uma solução de hidróxido de sódio 1M sob agitação para evitar a alteração estrutural do silicato (Figuras 9 e 10). Dado que um valor de pH ácido é necessário para promover grupos  $-NH_3^+$  da estrutura da quitosana e como a acidez do grupo amina primário (pKa) na estrutura da quitosana é 6,3, um valor final de pH igual a 5 na mistura quitosana/argila protonará 95% dos grupos amina (Darder et al., 2005).



**Figura 8** – Verificação do pH da solução polimérica com o auxílio do pHmetro.



**Figura 9** – Ajuste do pH para 4.9 com adição de uma solução de hidróxido de sódio 1M sob agitação magnética.

#### 4.2.2. Preparação dos Filmes de Nanocompósito Quitosana/Bentonita

A preparação dos filmes dos nanocompósitos quitosana/bentonita foi conduzida da seguinte maneira: Inicialmente foi preparada a dispersão bentonita/água destilada na concentração de 1% (m/v) sob agitação mecânica de 3000 rpm a 60°C por 5 min (Figura 11). Em seguida, a dispersão argila/água foi adicionada a solução de quitosana usando razões de quitosana/bentonita equivalentes a 5:1 e 10:1 e mantidas sob agitação mecânica a 60°C por 4h (Figura 12).



**Figura 10** – Preparação da dispersão bentonita/água destilada na concentração de 1% (m/v) sob agitação mecânica de 3000 rpm a 60°C por 5 min.



**Figura 11** – Adição da dispersão argila/água à solução de quitosana usando razões de quitosana/bentonita equivalentes a 5:1 e 10:1 e mantidas sob agitação mecânica a 60°C por 4h.

Após 4 horas sob agitação mecânica a solução quitosana/argila foi vertida em placas petri, 50 mL para cada placa de 12,5 mm de diâmetro, e acondicionadas em estufa a 50°C, por aproximadamente 20h, para a formação dos filmes (Figuras 13 e 14). Decorrido o tempo, os filmes formados foram cobertos com uma solução de hidróxido de sódio a 1M por 2h para assegurar a neutralização dos resíduos de ácido (Figura 15). Em seguida, foram lavados com água destilada num intervalo de 30 min para cada troca de água, até pH neutro (Figura 16).



**Figura 12** – A solução quitosana/argila foi vertida em placas petri e acondicionadas em estufa a 50 °C, por aproximadamente 20h. para a formação dos filmes.



**Figura 13** – As placas contendo a solução quitosana/argila foram e acondicionadas em estufa a 50 °C, por aproximadamente 20h. para a formação dos filmes.



**Figura 14** – Os filmes obtidos foram cobertos com uma solução de hidróxido de sódio a 1M por 2h para assegurar a neutralização dos resíduos de ácido.



**Figura 15** – Os filmes obtidos foram cobertos com uma solução de hidróxido de sódio a 1M por 2h para assegurar a neutralização dos resíduos de ácido.

Após todo o processo de lavagem os filmes foram secos a temperatura ambiente em suportes adaptados (Figuras 17). Os filmes dos nanocompósitos quitosana/bentonita natural com razões equivalentes a 5:1 e 10:1 foram codificados como CS<sub>5</sub>/AN<sub>1</sub> e CS<sub>10</sub>/AN<sub>1</sub>, respectivamente.



**Figura 16** – Depois do processo de lavagem os filmes são secos a temperatura ambiente em suportes adaptados.

### **4.3. Caracterização**

#### **4.3.1. Difração de Raios X (DRX)**

As análises de difração de raios X foram conduzidas em aparelho XRD-6000 Shimadzu, utilizando radiação  $K\alpha$  do cobre (1,5418 Å), tensão de 40kV e corrente 30mA. Os filmes de quitosana (CS) e de quitosana/bentonita (CS/AN) foram analisados em um intervalo de  $2\theta$  entre 1,5 e 12,0 graus a uma velocidade de 1°/min. O espaçamento interplanar basal ( $d_{001}$ ) da argila não modificada (AN) e modificada organicamente com a quitosana (CS/AN) foi determinado por meio da lei de Bragg.

#### **4.3.2. Espectroscopia na Região do Infravermelho (IV)**

As análises de espectroscopia no infravermelho dos filmes de quitosana (CS) bem como dos filmes de quitosana/bentonita (CS/AN) foram realizadas em um espectrômetro AVATAR TM 360 ESP Nicolet com varredura de 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$ .

#### **4.3.3. Análise Termogravimétrica (TG)**

As análises termogravimétricas foram realizadas em um aparelho Shimadzu TGA-50. Os filmes de quitosana e de quitosana/argila foram aquecidos a partir de 30°C até 900°C a uma taxa de 10°C/min, sob atmosfera de ar com fluxo de 50 ml/min. A quantidade de amostra empregada foi de aproximadamente 5 mg para cada determinação.

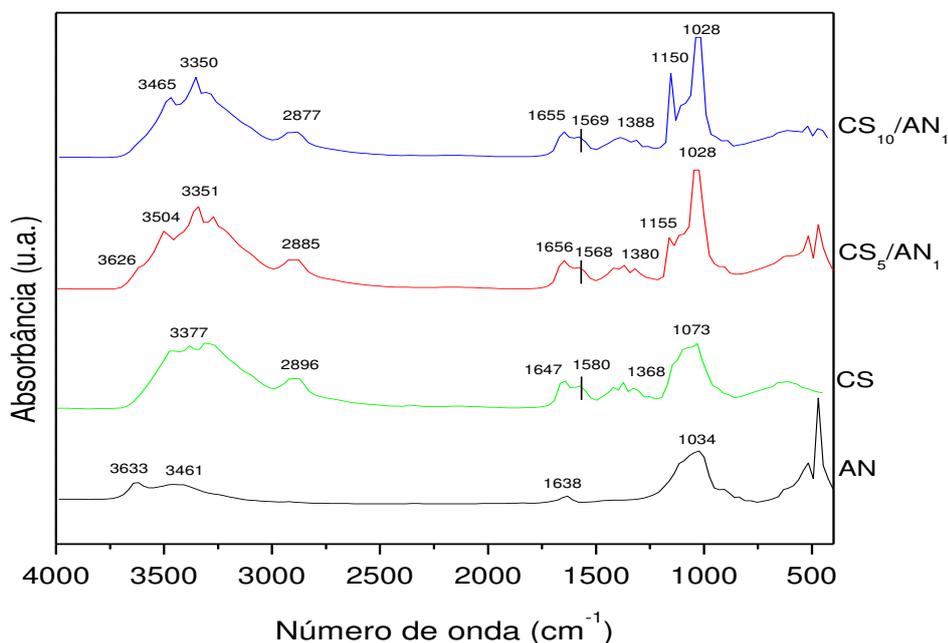
#### **4.3.4. Ensaio Mecânico**

O ensaio mecânico de medidas de resistência à tração foi realizado empregando máquina universal EMIC (DL 10.000) e Software – Tesc 304, operando a uma velocidade de 5 mm/min (ASTM D882). As dimensões dos corpos de prova ensaiados mecanicamente foram as seguintes: comprimento total de 80 mm e comprimento útil de 50 mm; largura de 10 mm e espessura  $\leq$  a 1 mm. Uma média de seis corpos de prova de cada composição foi ensaiada.

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1. Espectroscopia no Infravermelho

As amostras de bentonita não modificada (AN); dos filmes de quitosana pura (CS) e dos filmes de quitosana/bentonitade preparados com proporções de quitosana:bentonita correspondentes a 5:1 ( $CS_5/AN_1$ ) e 10:1 ( $CS_{10}/AN_1$ ), foram caracterizadas por espectroscopia no infravermelho e os resultados estão apresentados na Figura 17.



**Figura 17.** Espectros no infravermelho da bentonita natural (AN), dos filmes de quitosana pura (CS) e dos filmes de quitosana/bentonitade preparados com proporções de quitosana:bentonita correspondentes a 5:1 ( $CS_5/AN_1$ ) e 10:1 ( $CS_{10}/AN_1$ ).

No espectro da bentonita natural (AN) bandas características do silicato são observadas. A banda próxima de  $3630\text{ cm}^{-1}$  é atribuída às vibrações de estiramento estrutural hidroxílico; a banda em aproximadamente  $3461\text{ cm}^{-1}$  é atribuída às vibrações de estiramento do grupo OH referente à água adsorvida. A banda em  $1638\text{ cm}^{-1}$  se refere à deformação vibracional do grupamento H-O-H e, a banda em  $1034\text{ cm}^{-1}$  é atribuída as vibrações de estiramento do grupo Si-O-Si (Madejová, 2003). O espectro do filme de quitosana (CS), revela banda em torno de  $3377\text{ cm}^{-1}$  referente ao estiramento axial de OH, sobreposta à banda de estiramento N-H. A banda em  $2896\text{ cm}^{-1}$  é atribuída ao estiramento

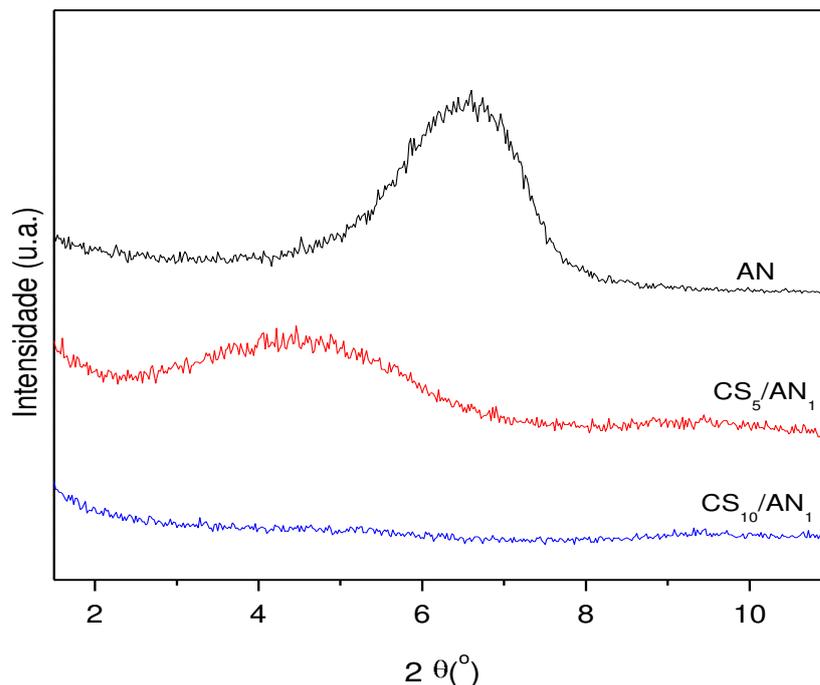
assimétrico do grupo C-H. A banda em  $1647\text{ cm}^{-1}$  está associada à deformação axial C=O da amida primária e a banda em  $1580\text{ cm}^{-1}$  se referente a deformação vibracional do grupo amina protonado ( $\text{NH}^{3+}$ ). Em  $1368\text{ cm}^{-1}$  observa-se a banda associada à deformação axial -CN de grupos amina. Entre  $800\text{-}1200\text{ cm}^{-1}$  observa-se uma banda intensa atribuída ao estiramento C-O-C dos anéis piranosídicos (Costa & Mansur, 2008; Darder et al., 2003).

Os filmes de quitosana/bentonita  $\text{CS}_5/\text{AN}_1$  e  $\text{CS}_{10}/\text{AN}_1$  apresentam bandas na faixa de  $3700 - 2995\text{ cm}^{-1}$  e na faixa de  $1200 - 800\text{ cm}^{-1}$  que correspondem às bandas de vibração do silicato sobrepostas às bandas da quitosana. Bandas relativas ao filme de quitosana são observadas em torno de  $2877\text{ cm}^{-1}$ ,  $1656\text{ cm}^{-1}$  e  $1380\text{ cm}^{-1}$ . No entanto, a banda em torno de  $1580\text{ cm}^{-1}$  apresentada no filme de quitosana (CS) referente ao grupo amina protonado ( $-\text{NH}^{3+}$ ) foi deslocada para valores de número de onda mais baixos, próximos a  $1568\text{ cm}^{-1}$ , indicando interação eletrostática entre os grupos protonados da quitosana e os sítios de carga negativa presente na estrutura das bentonitas. Como a quitosana apresenta grupos funcionais amino e hidroxílicos, esses grupos funcionais podem formar ligações de pontes de hidrogênio com os grupos hidroxílicos terminais presentes na argila, acarretando fortes interações entre a quitosana e a bentonita natural (Darder et al., 2003).

## 5.2. Difração de Raios X

Para a confirmação da efetiva intercalação do biopolímero quitosana na bentonita AN, os filmes de quitosana/bentonita, preparados com proporções de quitosana:bentonita correspondentes a 5:1 ( $\text{CS}_5/\text{AN}_1$ ) e 10:1 ( $\text{CS}_{10}/\text{AN}_1$ ) e a bentonita foram caracterizadas por difração de raios X. De acordo com a Figura 18, verifica-se que a distância interplanar basal ( $d_{001}$ ) da bentonita Argel natural (AN) correspondente a  $1,35\text{ nm}$  ( $2\theta = 6,5^\circ$ ) aumentou para  $1,96\text{ nm}$  ( $2\theta = 4,5^\circ$ ) quando misturada com a quitosana, empregando proporções quitosana:bentonita equivalente a 5:1 ( $\text{CS}_5/\text{AN}_1$ ). Isto indica que nanocompósitos intercalados foram obtidos e que possivelmente bicamadas de quitosana foram posicionadas entre as camadas da bentonita. Tan et al. (2007) considera que valores referentes a uma distância interplanar basal ( $d_{001}$ ) em

torno de 2,02 nm indicam que bicamadas de quitosana foram posicionadas entre as camadas da montmorilonita. Esta intercalação é favorecida pela interação eletrostática dos grupos (-NH<sub>3</sub><sup>+</sup>) da segunda camada com os íons acetato da solução de quitosana. Quando a proporção de quitosana para bentonita aumentou para 10:1 (CS<sub>10</sub>/AN<sub>1</sub>), o pico (001) não é observado. Acredita-se que nanocompósito (bionanocompósitos) com morfologia esfoliada tenha sido obtido.

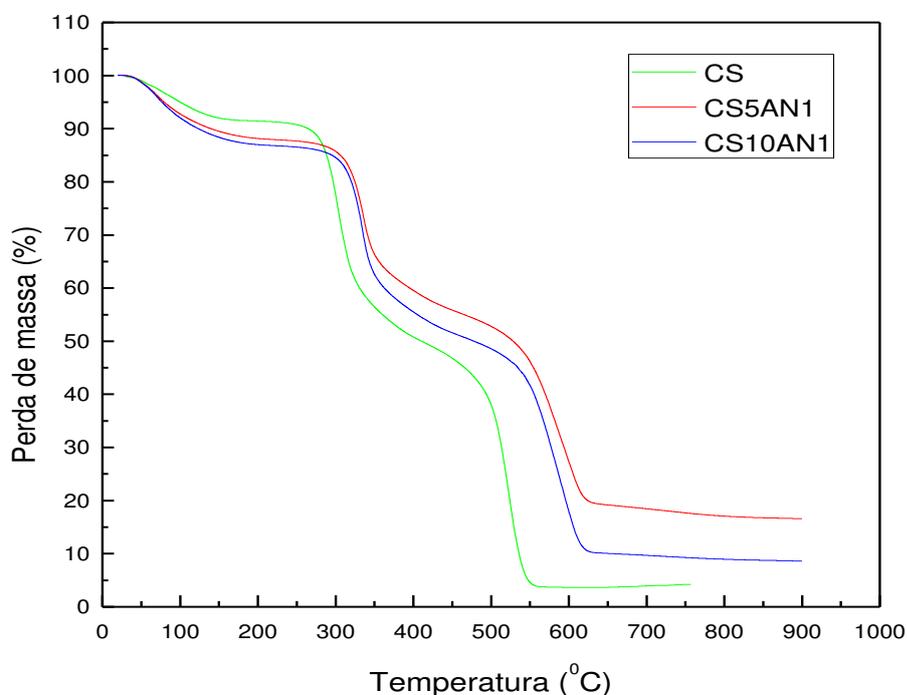


**Figura 18.** Difratograma da bentonita natural (AN) e dos filmes de quitosana/bentonita preparados com proporções de quitosana:bentonita correspondentes a 5:1 (CS<sub>5</sub>/AN<sub>1</sub>) e 10:1 (CS<sub>10</sub>/AN<sub>1</sub>).

### 5.3. Análise Termogravimétrica

A estabilidade térmica dos filmes de quitosana pura (CS) e dos filmes de quitosana/bentonita (nanocompósitos) preparados com proporções de quitosana:bentonita correspondentes a 5:1 (CS<sub>5</sub>/AN<sub>1</sub>) e 10:1 (CS<sub>10</sub>/AN<sub>1</sub>) foram investigadas por termogravimetria sob um fluxo de ar. As curvas de perda de massa destas amostras estão mostradas na Figura 20. De acordo com esta figura pode-se observar que os filmes de quitosana (CS) bem como os filmes

dos nanocompósitos quitosana/bentonita ( $CS_5/AN_1$  e  $CS_{10}/AN_1$ ) apresentam três etapas de perda de massa. Os valores das perdas de massa determinados a partir dos dados apresentados na Figura 19 estão reportados na Tabela 2.



**Figura 19.** Curvas de perda de massa dos filmes de quitosana pura (CS) e dos filmes de quitosana/bentonita preparados com proporções de quitosana:bentonita correspondentes a 5:1 ( $CS_5/AN_1$ ) e 10:1 ( $CS_{10}/AN_1$ ).

**Tabela 2.** Etapas de decomposição dos filmes de quitosana pura (CS) e dos filmes de quitosana/bentonita preparados com proporções de quitosana:bentonita correspondentes a 5:1 ( $CS_5/AN_1$ ) e 10:1 ( $CS_{10}/AN_1$ ).

Amostra	Desidratação			Degradação da Quitosana			Degradação dos resíduos carbonaceous		
	$T_0$	$T_{máx.}$	$\Delta m$	$T_0$	$T_{máx.}$	$\Delta m$	$T_0$	$T_{máx.}$	$\Delta m$
	(°C)	(°C)	(%)	(°C)	(°C)	(%)	(°C)	(°C)	(%)
CS	44	71	8,30	250	304	41,48	494	523	46,37
$CS_5/AN_1$	40	70	12,03	283	336	32,88	524	593	38,55
$CS_{10}/AN_1$	42	70	13,09	261	334	36,21	539	591	42,09

$T_0$  – Temperatura de início da decomposição;  $T_{máx.}$  – Temperatura máxima de decomposição e  $\Delta m$  – perda de massa.

A temperatura de início da decomposição ( $T_0$ ) e a temperatura máxima de decomposição ( $T_{m\acute{a}x}$ ) referente à etapa de desidratação, associada à volatilização da água livre, ocorre em torno de 40 e 70°C, respectivamente, para todas as amostras (CS, CS<sub>5</sub>/AN<sub>1</sub> e CS<sub>10</sub>/AN<sub>1</sub>) (Tabela 2). Por outro lado, os filmes CS<sub>5</sub>/AN<sub>1</sub> e CS<sub>10</sub>/AN<sub>1</sub> apresentaram uma maior percentagem de perda de massa quando comparados a quitosana pura (CS). Na segunda etapa de perda de massa, a qual é atribuída à degradação e desacetilação da quitosana, as temperaturas  $T_0$  e  $T_{m\acute{a}x}$  aumentaram quando bentonita foi misturada com a quitosana e a percentagem de perda de massa, conforme esperado, diminuiu. O mesmo comportamento foi observado para a terceira e última etapa da decomposição, associada à degradação oxidativa dos resíduos carbonáceos formados durante a segunda etapa.

Com base nestes resultados fica evidenciado que é possível aumentar estabilidade térmica dos filmes de quitosana quando pequena quantidade de bentonita natural é misturada à mesma. Essa considerável estabilidade é evidenciada pela elevada temperatura requerida para eliminar a matéria orgânica associada a bentonita. Wang et al., (2005) considera que a montmorilonita atua como uma barreira de aquecimento promovendo, após a decomposição térmica, a formação de resíduos carbonáceos na superfície da matriz polimérica que favorecem a redução da taxa de decomposição.

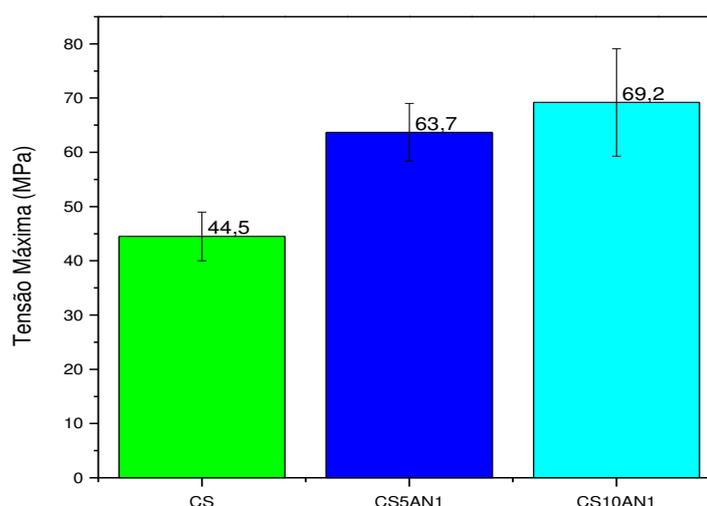
#### **5.4. Resistência Mecânica**

Os dados das propriedades mecânicas dos filmes de quitosana pura (CS) e dos filmes de quitosana/bentonita (nanocompósitos) preparados com proporções de quitosana:bentonita correspondentes a 5:1 (CS<sub>5</sub>/AN<sub>1</sub>) e 10:1 (CS<sub>10</sub>/AN<sub>1</sub>) estão apresentados na Tabela 3 e Figuras de 20 a 22. A tensão máxima (Tabela 3 e Figura 20) apresentada pelos filmes de quitosana (CS) foi de aproximadamente 44,5 MPa enquanto que a apresentada pelos filmes dos nanocompósitos (CS<sub>5</sub>/AN<sub>1</sub> e CS<sub>10</sub>/AN<sub>1</sub>) foi de cerca de 63,7 e 69,2 MPa, respectivamente. Isto mostra que a mistura de pequena quantidade de bentonita com quitosana aumentou em 43% e 55% a tensão máxima dos filmes de quitosana. A razão para este aumento pode ser atribuída aos grupos

funcionais amina protonados ( $-NH_3^+$ ) e hidroxílicos ( $-OH$ ), presentes na quitosana que podem ter formado ligações de pontes de hidrogênio com os grupos hidroxílicos terminais presentes na bentonita, acarretando fortes interações e gerando uma estrutura com ligações cruzadas, conforme descrito por Darder et al. (2003) em estudo semelhante. Além disso, como o nanocompósito  $CS_{10}/AN_1$  apresentou uma estrutura predominantemente esfoliada, conforme dados de DRX, era esperado o maior aumento de resistência à tração (tensão máxima) para esta composição, devido a maior área de contato quitosana-bentonita quando morfologia predominantemente esfoliada é obtida.

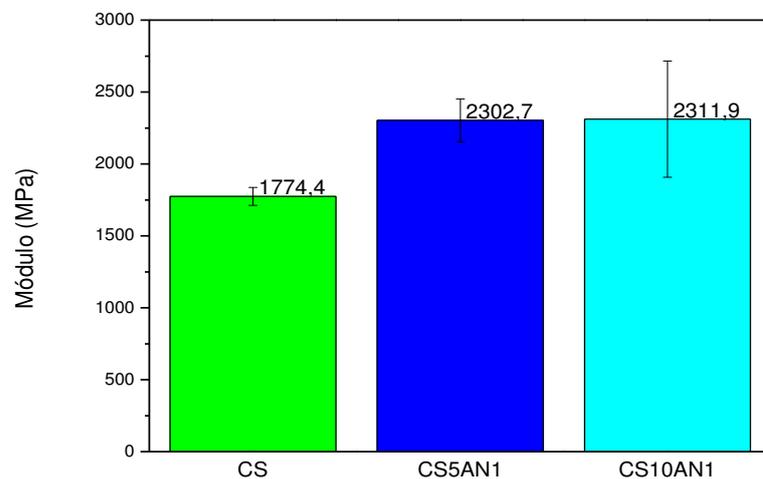
**Tabela 3.** Propriedades mecânicas dos filmes de quitosana pura (CS) e dos filmes de quitosana/bentonita preparados com proporções de quitosana:bentonita correspondentes a 5:1 ( $CS_5/AN_1$ ) e 10:1 ( $CS_{10}/AN_1$ ).

<i>Amostra</i>	<i>Tensão Máxima (MPa)</i>	<i>Alongamento na ruptura (%)</i>	<i>Módulo de Elasticidade (MPa)</i>
CS	44,5±4,5	8,3±4,1	1774,4±63,1
CS/NA 5:1	63,7±5,3	3,1±0,4	2302,7±404,4
CS/NA 10:1	69,2±9,9	4,6±1,5	2311,9±149,3



**Figura 20.** Tensão máxima apresentada pelos filmes de quitosana (CS) e pelos filmes dos nanocompósitos quitosana/bentonita ( $CS_5/AN_1$  e  $CS_{10}/AN_1$ ).

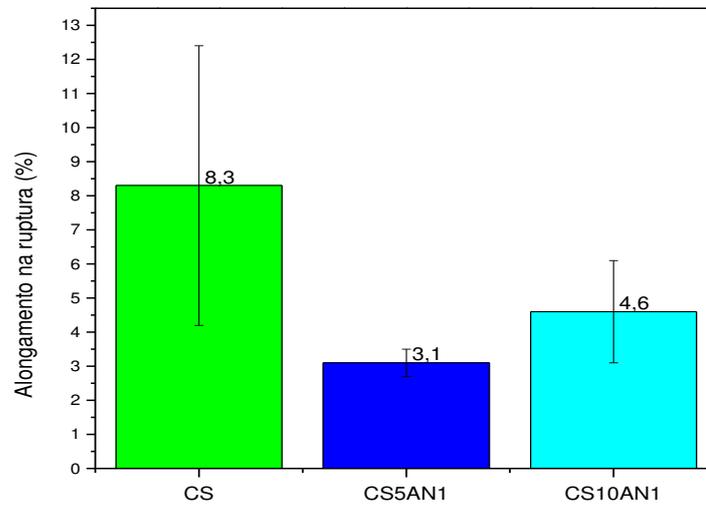
De acordo com a Tabela 3 e Figura 21, os valores do módulo de elasticidade foram de 1774,4 MPa, 2302,7 MPa e de 2311,9 MPa para os filmes de quitosana e para os filmes dos nanocompósitos quitosana/bentonita CS<sub>5</sub>/AN<sub>1</sub> e CS<sub>10</sub>/AN<sub>1</sub>, respectivamente. Isto indica que o módulo de elasticidade, uma medida indireta da rigidez do material, é influenciado pela incorporação de argila a matriz de quitosana. Os filmes dos nanocompósitos (CS<sub>5</sub>/AN<sub>1</sub> e CS<sub>10</sub>/AN<sub>1</sub>) apresentaram um aumento em torno de 30% no módulo de elasticidade quando comparados com os filmes de quitosana pura (CS). Portanto, a mistura de pequena quantidade de bentonita com quitosana resultou não somente no aumento da tensão máxima dos filmes de quitosana, mas também no aumento da rigidez dos mesmos.



**Figura 21.** Módulo apresentado pelos filmes de quitosana (CS) e pelos filmes dos nanocompósitos quitosana/bentonita (CS<sub>5</sub>/AN<sub>1</sub> e CS<sub>10</sub>/AN<sub>1</sub>).

Com relação ao alongamento na ruptura, Tabela 3 e Figura 22, observa-se um valor de 8,3% para o filme de quitosana (CS) e os valores de 3,1% e de 4,6% para os filmes dos nanocompósitos quitosana/bentonita CS<sub>5</sub>/AN<sub>1</sub> e CS<sub>10</sub>/AN<sub>1</sub>, respectivamente. Acredita-se que dois fatores podem ter contribuído para a redução no alongamento dos filmes dos nanocompósitos CS<sub>5</sub>/AN<sub>1</sub> e CS<sub>10</sub>/AN<sub>1</sub>, quando comparados com o filme de quitosana CS; a formação de ligações cruzadas quando bentonita foi misturada com a matriz de quitosana e a formação de nanocompósitos. Ambos contribuem para a restrição na

mobilidade das cadeias poliméricas e conseqüentemente aumento na rigidez e diminuição no alongamento na ruptura.



**Figura 22.** Alongamento apresentado pelos filmes de quitosana (CS) e pelos filmes dos nanocompósitos quitosana/bentonita (CS5/AN1 e CS10/AN1).

## **6. CONCLUSÕES**

Neste estudo, nanocompósitos quitosana/bentonita natural foram preparados com sucesso pelo processo de intercalação por solução. A morfologia dos nanocompósitos obtidos foi afetada pela razão de quitosana/bentonita. Nanocompósitos com morfologia predominantemente intercalada foram obtidos quando a razão quitosana/bentonita foi de 5:1. Por outro lado, nanocompósitos com morfologia predominantemente esfoliada foram obtidos quando a razão de quitosana/bentonita foi de 10:1. Em comparação com os filmes de quitosana pura, a estabilidade térmica, resistência mecânica e rigidez dos filmes dos nanocompósitos quitosana/bentonita foram consideravelmente superiores. Portanto, bentonita natural poderá ser usada com sucesso na preparação de nanocompósitos a base de quitosana e estes nanocompósitos poderão, em um futuro próximo, serem aplicados nos mais diversos seguimentos, dentre eles, como um sistema para a liberação controlada de fármacos e como base para preparação de biosensores.

## **7. SUGESTÕES PARA PESQUISAS FUTURAS**

O presente trabalho concentrou-se na preparação e caracterização de nanocompósitos quitosana/bentonita natural. Como foi visto nanocompósitos quitosana/bentonita foram preparados com sucesso, conforme mostraram os dados obtidos e discutidos anteriormente. Estudos futuros podem avaliar as potencialidades dos nanocompósitos obtidos para as seguintes aplicações:

- como um aditivo no desenvolvimento de nanocompósitos a base de poliolefinas e poli(tereftalato de etileno) preparados pelo processo de intercalação por fusão.
- como um sistema de liberação controlada de fármacos.
- como material de base para o desenvolvimento de biosensores.

## 8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AJUN, W.; YAN, S.; LI, G.; HUILI, L.; Carbohydr. Polym. 2009, 75, 566.
- ALVES, T. S.; ZANINI, A. E.; DE CARVALHO, L. H.; CEZÁRIO, M. V.; Resumos do 18<sup>o</sup> CBECiMat, Porto de Galinhas, Brasil, 2008.
- ASSIS, O. B. G.; SILVA, V. L. BARAÚNA, O. S. "Argilas esmectíticas do nordeste brasileiro". Anais do II Congresso Brasileiro de Engenharia de Minas, 2, 667-698, 1993.
- AYALA, G. G.; MALINCONICO, M.; LAURIENZO, P.; Molecules 2008, 13, 2069.
- BALTAR, C. A. M.; DA LUZ, A. B., EDS.; Insumos Minerai s para Perfuração de Poços de Petróleo, Centro de Tecnologia Mineral: Recife, 2003.
- BERGAYA, F.; THENG, B. K. G.; LAGALY, G., EDS.; Handbook of Clay Science, Elsevier: Amsterdam, 2006.
- CARTIER N, DOMARD A, CHANZY H. Single crystals of chitosan. *Int J Biol Macromol*;12:289–94, 1990.
- CASARIEGO, A.; SOUZA, B.W.S; CERQUEIRA, M.A.; TEIXEIRA, J.A; CRUZ, L.; DIAZ, R.; VICENTE, A.A. Chitosan/clay films' properties as affected by biopolymer and clay micro/nanoparticles' concentrations. *Food Hydrocolloids*, p. 1-8, 2009.
- CHO, J. W., PAUL, D. R. "Nylon 6 nanocomposites by melt compounding", *Polymer*, 42, p.1083-1094, 2001.
- COSTA SILVA, H. S. R.; SANTOS, K. S. C. R. ; FERREIRA, E. I. Quitosana: Derivados Hidrossolúveis, Aplicações Farmacêuticas e Avanços. *Quim. Nova*, Vol. 29, No. 4, 776-785, 2006.
- DA LUZ, A. B.; DE OLIVEIRA, C. H. Em Rochas & Minerai s Industriai s: Usos e Especificações; da Luz, A. B.; de Oliveira, C. H., eds.; Centro de Tecnologia Mineral: Rio de Janeiro, 2005, cap. 10.
- DARDER, M.; COLILLA, M.; RUIZ-HITZKY, E. Biopolymer-clay nanocomposites based on chitosan intercalated in Montmorillonite. *Chem Mater*, v.15, p.3774–80, 2003.
- DARDER, M.; COLILLA, M.; RUIZ-HITZKY, E. *Applied Clay Science*, 2005, 28, 199-208.
- DEPARTAMENTO NACIONAL DE PRODUÇÃO MINERAL (DNPM). "Bentonita". *Sumário Mineral Brasileiro*, 2001.

DILIP DEPAN, ANNAMALAI PRATHEEP KUMAR, RAJ PAL SINGH; Cell proliferation and controlled drug release studies of nanohybrids based on chitosan-g-lactic acid and montmorillonite. *Acta Biomaterialia*, 2008.

DOMARD, A.; RINAUDO, M. Preparation and characterization of fully deacetylated chitosan. *Int J Biol Macromol*;5: 49–52, 1993.

GINANI, M. F.; NAVARRO, M. V.; DO NASCIMENTO, E. G.; DE OLIVEIRA, U. O. B.; *Quim. Nova* 1999, 22, 801.

GOOSEN, M. E. A – “Applications of chitin and chitosan”, Technomic Publishing Company, Lancaster (1996).

HEIN, S.; WANG, K.; STEVENS, W. F.; KJEMS J.; *Mater. Sci. Technol.* 2008, 24, 1053.

KAEMPFER, D.; THOMANN, R.; MULHAUPT, R. “Melt compounding of syndiotactic polypropylene nanocomposites containing organophilic layered silicates and in situ formed core/shell nanoparticles”. *Polymer*; 43, p. 2909-2916, 2002.

KUBOTA. N.; EGUCHI, Y. Facile preparation of water-soluble N-acetylated chitosan and molecular weight dependence of its watersolubility. *Polym J*;29:123–7, 1997.

KUN-HO LIU; TING-YU LIU; SAN-YUAN CHEN; DEAN-MO LIU. *Acta Biomaterialia*, 2008, 4, 1038–1045.

LEITE, I. F.; SOARES, A. P. S.; CARVALHO, L. H.; MALTA, O. M. L.; RAPOSO, C. M. O.; SILVA, S. M.L. Characterization of pristine and purified organobentonites. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2009. DOI 10.1007/s10973-009-0265-3. Received: 21 March 2009/Accepted: 17 June 2009.

LI, Q.; DUNN, E. T.; GRANDMAISON, E. W.; GOOSEN, M. F. A.; *J. Bioact. Comp. Polym.* 1992, 7, 370.

MATHUR, N. K.; NARANG, C. K. *J.Chem. Educ.*, 67 (11), p.938, 1990.

MORGAN, A. B, HARRIS, J. D. “Effects of organoclay soxhlet extraction on mechanical properties, flammability properties and organoclay dispersion of polypropylene nanocomposites”. *Polymer*; 44: p. 2313-2320, 2003.

MUZZARELLI R.A.A. Biological Activity of Chitosan Ultrastructural Study. *Biomaterials*, Guilford. V. 9, n. 3, p. 247-252, 1988.

MUZZARELLI R.A.A. *Chitin*; Pergamon: Oxford, 1977.

NOVAK, B., “Hybrid nanocomposites materials – Between inorganic glasses and organic polymers”, *Adv.Mater.*, 5, p. 422-432, 1993.

OGAWA K, YUI T, MIYA M. Dependence on the preparation procedure of the polymorphism and crystallinity of chitosan membranes. *Biosci Biotech Biochem*;56: 858–62, 1992.

OGAWA K. Effect of heating an aqueous suspension of chitosan on the crystallinity and polymorphs. *Agric Biol Chem*; 55:2375–9, 1991.

ORÉFICE, R. L.; ARNOLD, J.; ZAMORA, M.; MILLER, T.; BRENNAN, A.B. “Designed Composite Interfaces using Novel Polymeric Coupling Agents”. *Polymer Preprints*, v. 38, nº 2, p. 157-8, 1997.

PRASHANTH, K. V. H.; THARANATHAN, R. N.; *Trends Food Sci. Technol.* 2007, 18, 117.

RAY, S. S.; OKAMOTO, M.; *Prog. Polym. Sci.* 2003, 28, 1539.

RINAUDO M. Chitin and chitosan: Properties and applications. *Prog. Polym. Sci.* 31, 603–632, 2006.

RINAUDO, M.; DOMARD, A. Solution properties of chitosan. In: Skjak-Braek G, Anthonsen T, Sandford P, editors. *Chitin and chitosan. Sources, chemistry, biochemistry, physical properties and applications.* London and New York: Elsevier;. p. 71–86, 1989.

ROBERTS, G. A. F. - “Chitin Chemistry”, The Macmillan Press, London (1992).  
SAUJANYA, C., RADHAKRISHNAN, S. ”Structure development and crystallization behaviour of PP/nanoparticulate composite’. *Polymer*, 42, p. 6723-6731. 2001.

SILVA, S. M. L; ARAÚJO, P. E.; FERREIRA, K. M.; CANEDO, E; CARVALHO, L. H. Effect of Clay/Water Ratio During Bentonite Clay Organophilization on the Characteristics of the Organobentonites and Its Polypropylene Nanocomposites. DOI 10.1002/pen.21399 Published online in Wiley InterScience ([www.interscience.wiley.com](http://www.interscience.wiley.com), 2009).

Site: <http://www.polymar.com.br> - Polymar Ciência e Nutrição S/A. Página consultado e dezembro de 2009.

SOUZA SANTOS, P. de. “Ciencia e tecnologia de argilas”. Ed. Edgard Blücher Ltda., São Paulo-SP, v. 2, 2ª ed., 1992.

SOUZA SANTOS, P. de. “Ciencia e tecnologia de argilas”. Ed. Edgard Blücher Ltda., São Paulo-SP, v. 1, 2ª ed., p. 408, 1989.

SOUZA SANTOS, P. de. “Ciencia e tecnologia de argilas”. Ed. Edgard Blücher Ltda., São Paulo-SP, v. 3, 2ª ed., 1992.

TEIXEIRA-NETO, E.; TEIXEIRA-NETO, A. E. Modificação química de argilas: desafios científicos e tecnológicos para obtenção de novos produtos com maior valor agregado. *Quim. Nova*, Vol. 32, No. 3, 809-817, 2009.

TONHI, E.; PEPLIS, A. M. G.; *QUIM. NOVA* **2002**, 25, 943.

VAIA, R. A., GIANNELIS, E. P. "Polymer melt intercalation in organically modified layered silicates: model predications and experiment". *Macromolecules*, 30. p. 8000-8009, 1997.

VALENZUELA DÍAZ, F. R., SOUZA SANTOS, P. DE; SOUZA SANTOS, H. "A importancia das argilas industriais brasileiras". *Química Industrial*, v. 42, p. 33-37, 1992.

VITALI, L.; LARANJEIRA, M. C. M.; FÁVERE, V. T.; GONÇALVES, N. S.; *Quim. Nova* **2008**, 31, 1400.

WANG, K.H., CHOI, M.H., KOO, C.M., CHOI, Y.S., CHUNG, I.J. "Synthesis and characterization of maleated polyethylene/clays nanocomposites". *Polymer*; 42: p. 9819-9826, 2001.

WANG, S. F., SHEN, L., TONG, Y. J., CHEN, L., PHANG, I. Y., LIM, P. Q. Biopolymer chitosan/montmorillonite nanocomposites: preparation and characterizatin. *Polym Degrad Stab*, V. 90, p. 123-31, 2005.