UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO

CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA FUNDAMENTAL

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

PREPARAÇÃO DE ARGILOMINERAIS QUIMICAMENTE MODIFICADOS COMO VEÍCULO PARA A CAPTAÇÃO DE BIOMOLÉCULAS

MAURÍCIO FRANCISCO DA SILVA FILHO

Recife- PE

2023

MAURÍCIO FRANCISCO DA SILVA FILHO

PREPARAÇÃO DE ARGILOMINERAIS QUIMICAMENTE MODIFICADOS COMO VEÍCULO PARA A CAPTAÇÃO DE BIOMOLÉCULAS

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Curso de Licenciatura em Química da Universidade Federal de Pernambuco (UFPE), como requisito parcial para obtenção do título de Licenciado em Química pela UFPE.

Orientadora: Profª. Drª. Mariana Paola Cabrera

Co-orientador: Prof. Dr. Severino Alves Júnior

Recife - PE

2023

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor,
através do programa de geração automática do SIB/UFPE

Silva Filho, Maurício Francisco da.
Preparação de argilominerais quimicamente modificados como veículo para a captação de biomoléculas / Maurício Francisco da Silva Filho. - Recife, 2023.
46 p. : il., tab.

Orientador(a): Mariana Paola Cabrera
Cooorientador(a): Severino Alves Júnior
(Graduação) - Universidade Federal de Pernambuco, Centro de Ciências Exatas e da Natureza, , 2023.

1. Materiais Híbridos. 2. Argilominerais. 3. Biotecnologia. 4. Química Inorgânica. 5. Química. I. Cabrera, Mariana Paola. (Orientação). II. Júnior, Severino Alves. (Coorientação). IV. Título.

540 CDD (22.ed.)

MAURÍCIO FRANCISCO DA SILVA FILHO

PREPARAÇÃO DE ARGILOMINERAIS QUIMICAMENTE MODIFICADOS COMO VEÍCULO PARA A CAPTAÇÃO DE BIOMOLÉCULAS

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Curso de Licenciatura em Química da Universidade Federal de Pernambuco (UFPE), como requisito parcial para obtenção do título de Licenciado em Química pela UFPE.

Aprovado em: 29/09/2023

BANCA EXAMINADORA

Profª. Drª. Mariana Paola Cabrera (Orientadora)
Departamento de Química Fundamental
Universidade Federal de Pernambuco

Dr. José Yago Rodrigues da Silva (Examinador interno)
Departamento de Química Fundamental
Universidade Federal de Pernambuco

Prof. Dr. Paulo Euzébio Cabral Filho (Examinador externo)
Departamento de Biofísica e Radiobiologia
Universidade Federal de Pernambuco

RESUMO

Minerais argilosos, comuns na crosta terrestre, têm sido usados na medicina tradicional por suas propriedades curativas e protetoras. Esses materiais, quando modificados quimicamente, têm potencial para aplicações biotecnológicas e são valorizados na ciência devido à sua disponibilidade na natureza, baixo custo e sustentabilidade ambiental. Este estudo, com caráter de inovação, objetivou preparar uma argila quimicamente modificada para servir como veículo de biomoléculas de interesse. Inicialmente, investigou-se a capacidade de troca catiônica (CTC) da montmorilonita (MMT), seguindo o método beneficiamento com sais de amônio e posterior análise de carbono, hidrogênio e nitrogênio. Posteriormente, a argila foi beneficiada com sais de sódio e cobre em diferentes concentrações, utilizando o método convencional (agitação magnética em três ciclos de 72 horas) e o método assistido por micro-ondas (indução por 5 minutos a 150 W). A etapa final envolveu a modificação química da MMT com os aminoácidos, glicina e arginina, seguindo procedimentos semelhantes ao método assistido por micro-ondas. A CTC para a MMT se mostrou abaixo da média reportada na literatura, em comparação a outras fontes do mesmo argilomineral. Análises de difração de raios X (DRX) e espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) foram realizadas para avaliar o sucesso dos procedimentos de beneficiamento e modificação química em todos os sólidos obtidos. Durante o processo de beneficiamento, as partículas da MMT aumentaram de tamanho devido à modificação dos espaços interlamelares pelos cátions. Este resultado foi suportado pelas mudanças cristalográficas no DRX, assim como observação macroscópica no tamanho de partícula, tendo como base as diferenças na facilidade de dispersão e peneiração ao comparar-se às argilas não modificadas com as obtidas no tratamento com sódio e cobre. Na etapa de modificação química, não foram evidenciadas mudanças significativas na estrutura do material, sugerindo, através da comparação das bandas no FTIR antes e depois do tratamento, que a intercalação com os aminoácidos pode ter ocorrido por interações eletrostáticas na estrutura do argilomineral. Por fim, conclui-se que foi possível sintetizar uma argila com potencial uso como veículo carregador de biomoléculas. Ficando como perspectiva de estudos futuros a melhor compreensão do processo de modificação química, através da aplicação de outras técnicas de caracterização na MMT, bem como a investigação do processo de absorção, veiculação e liberação de outras biomoléculas mais complexas.

Palavras chave: Biotecnologia; Material híbrido; Esmectita; Montmorilonita.

ABSTRACT

Clay minerals, common in the Earth's crust, have been used in traditional medicine for their healing and protective properties. These materials, when chemically modified, have potential for biotechnological applications and are valued in science due to their availability in nature, low cost and environmental sustainability. This innovative study aimed to prepare a chemically modified clay to serve as a vehicle for biomolecules of interest. Initially, the cation exchange capacity (CEC) of montmorillonite (MMT) was investigated, following the processing method with ammonium salts and subsequent analysis of carbon, hydrogen and nitrogen. Subsequently, the clay was processed with sodium and copper salts in different concentrations, using the conventional method (magnetic stirring in three cycles of 72 hours) and the microwave-assisted method (induction for 5 minutes at 150 W). The final step involved the chemical modification of MMT with the amino acids, glycine and arginine, following procedures similar to the microwave-assisted method. The CEC for MMT was below the average reported in the literature, compared to other sources of the same clay mineral. X-ray diffraction (XRD) and Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) analyzes were carried out to evaluate the success of the processing and chemical modification procedures on all solids obtained. During the processing process, MMT particles increased in size due to the modification of interlayer spaces by cations. This result was supported by crystallographic changes in XRD, as well as macroscopic observation in particle size, based on differences in ease of dispersion and sieving when compared unmodified clays with those obtained from treatment with sodium and copper. In the chemical modification stage, no significant changes in the structure of the material were evident, suggesting, by comparing the bands in the FTIR before and after treatment, that intercalation with amino acids may have occurred through electrostatic interactions in the clay mineral structure. Finally, it is concluded that it was possible to synthesize a clay with potential use as a carrier for biomolecules. With a better understanding of the chemical modification process as a perspective for future studies, through the application of other characterization techniques in MMT, as well as the investigation of the absorption, transport and release process of other more complex biomolecules.

Keywords: Biotechnology; Hybrid material; Smectite; Montmorillonite.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Estrutura do silicato.....13
Figura 2 - Estrutura geral da folha tetraédrica dos filossilicatos.....15
Figura 3 - Estrutura geral da folha octaédrica dos filossilicatos.....15
Figura 4 - Representação de filossilicatos de camada 1:1 e de camada 2:1.....16
Figura 5 - Estrutura, do tipo TOT, da montmorilonita (MMT).....18
Figura 6 - Interação de moléculas em argilominerais.....19
Figura 7 - Esquema ilustrativo da metodologia de avaliação da CTC na MMT.....25
Figura 8 - Esquema ilustrativo da metodologia de beneficiamento da MMT, método convencional.....26
Figura 9 - Esquema ilustrativo da metodologia de beneficiamento da MMT, método assistido por micro-ondas.....27
Figura 10 - Esquema ilustrativo da metodologia de modificação química da MMT.....29
Figura 11 - MMT-Bruta e beneficiadas, via método convencional.....33
Figura 12 - MMTs beneficiadas, via método de indução por micro-ondas.....33
Figura 13 - Difratograma de raios X comparativo das argilas beneficiadas, via método convencional.....34
Figura 14 -Difratograma de raios X comparativo das argilas beneficiadas, via método assistido por micro-ondas.....35
Figura 15 -Gráficos de infravermelho das MMTs beneficiadas pelo método convencional e método assistido por micro-ondas.....37
Figura 16 - MMTs químicamente modificadas com aminoácidos.....38
Figura 17 - Difratograma de raios X comparativo das argilas modificadas quimicamente com GLY e ARG.....39
Figura 18 - Gráficos de infravermelho das argilas quimicamente modificadas com GLY.....40
Figura 19 - Gráficos de infravermelho das argilas quimicamente modificadas com ARG.....41

LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Classificação dos silicatos de acordo com o arranjo dos grupos tetraédricos.....14

Tabela 2 - Classificação dos filossilicatos.....17

Tabela 3 - Parâmetros utilizados no processo de beneficiamento da MMT-Bruta.....27

Tabela 4 - Parâmetros utilizados no processo de modificação química da MMT..... 29

Tabela 5 - Resultados da análise elementar de carbono, hidrogênio e nitrogênio em 3 amostras de MMT tratadas com acetato de amônio. Dados expressos em porcentagem..... 31

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....10

2. OBJETIVOS.....12

3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....13

3.1 Silicatos.....13

3.2 Filossilicatos.....14

3.3 Montmorilonita.....18

3.4 Preparação de materiais híbridos argilosos.....20

3.5 Aplicações de materiais híbridos argilosos.....22

3.6 Transposição didática.....23

4. METODOLOGIA.....25

4.1 Avaliação da CTC da MMT.....25

4.2 Beneficiamento da MMT.....26

4.3 Modificação química da MMT.....28

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....31

5.1 Avaliação da CTC.....31

5.2 Beneficiamento da MMT.....32

5.2.1 Processo de beneficiamento.....32

5.2.2 Caracterizações da MMT.....33

5.3. Modificação química da MMT.....38

5.3.1 Processo de modificação química.....38

5.3.2 Caracterizações da MMT.....39

6. CONCLUSÃO.....43

7. REFERÊNCIAS.....44

1. INTRODUÇÃO

Os argilominerais são um dos materiais mais básicos da terra usados desde a ancestralidade pela humanidade para diversos fins. Dentre eles pode-se citar na fabricação de objetos cerâmicos e na utilização curativa, na medicina tradicional, essas substâncias eram aplicadas externa ou internamente no corpo humano com finalidade terapêutica para determinados tipos de patologias, sobretudo tópicas e gastrointestinais (GHADIRI, 2015). Com o avanço da ciência, as vantagens do uso de argilominerais em diversas áreas industriais foram exploradas, devido às características físico-químicas específicas, tais como: elevada superfície de reatividade (capacidade de adsorção e troca catiônica), alta dispersibilidade em água, baixo custo, sustentabilidade, abundância, por ser um recurso natural comum no planeta, entre outros (GHADIRI, 2015, OLIVEIRA, 2021).

Vem sendo demonstrado por pesquisas recentes, que os minerais argilosos possuem potencial no desenvolvimento de biomateriais devido às propriedades químicas intrínsecas do próprio sólido, bem como à possibilidade de induzir a diversas reações de modificação, seja em seu espaço interlamelar ou na superfície de sua estrutura (DAWSON, 2013). A modificação destes materiais é baseada na capacidade que as partículas de argila têm de interagir com algumas biomoléculas, inter-relação esta que pode ser estabelecida de diversas formas, a depender da superfície escolhida e a conformação adotada pela molécula nesta interação. Quando o processo de modificação é realizado de forma direcionada, o material pode apresentar aplicabilidade na entrega controlada de fármacos, por exemplo (DAWSON, 2013).

As propriedades das argilas, somado com a possibilidade de confinar moléculas em seu espaço interlamelar, tornaram-nas adequadas para diferentes aplicações no setor biotecnológico, incluindo produtos farmacêuticos, cosméticos, medicina veterinária, biomateriais e biossensores (GHADIRI, 2015; TEIXEIRA-NETO, 2009). Baseado nisto, encontra-se um grande interesse nestes sólidos, pois os mesmos adequam-se bem no desenvolvimento de diversos materiais aplicados à veiculação de biomoléculas, por isso é necessário aprofundar-se em estudos metodológicos que visam explorar o caráter organofílico de biocaptação presente nas argilas, e consequentemente, estabelecer novas vias de síntese para estes materiais, voltados na captura de biomoléculas (FRANÇA, 2021; GHADIRI, 2015). Essa prática também pode ser utilizada para evitar a deterioração de biomoléculas em

matrizes feitas de materiais naturais, além disso, moléculas imobilizadas em nanossistemas exibem características aprimoradas e atividade catalítica bem preservada (OLIVEIRA, 2018).

Dentre os grupos dos argilominerais destaca-se a esmectita montmorilonita (MMT), um dos materiais mais utilizados para confinamento biomolecular, devido à presença de camadas negativamente carregadas em sua estrutura, e boa capacidade de troca catiônica (OLIVEIRA, 2021; OLIVEIRA, 2018). Nas interações de absorção biomolecular, advindas de espécies catiônicas derivadas de moléculas orgânicas com espécies numa argila modificada, como aminoácidos, é possível obter materiais-híbridos funcionais com propriedades diversas, que podem ser ajustadas de acordo com a aplicação desejada (FRANÇA, 2021; MENG, 2018). Um dos importantes campos de aplicação, é a indústria farmacêutica, onde argilas MMT são utilizadas para o revestimento de preparações farmacêuticas, assim como veículos farmacêuticos ativos, e na intercalação e liberação controlada de agentes ativos (FRANÇA, 2021; MENG, 2018). Conforme reportado por Oliveira, 2018, há estudos que realizaram a intercalação da MMT com diferentes biomoléculas, tais como a vitamina B12, lipídeos, celulose, carragena, quitosana, entre outras, visando potenciais aplicações biológicas.

Neste contexto, este trabalho objetivou a preparação de novos materiais argilosos híbridos verificando seu potencial uso na veiculação biomolecular a partir de aminoácidos simples, e com perspectivas em fármacos. Visando investigar as melhores condições de intercalação, este trabalho realizou o processo de modificação da MMT por meio do beneficiamento da argila com cátions de sódio (Na^{+}) e cobre (Cu^{2+}), seguido da inserção do aminoácido arginina. Almejando-se que essas modificações permitissem um aumento no espaçamento interlamelar da MMT, e isto favorecesse uma posterior captação da biomolécula de interesse via ligação química com o aminoácido arginina. Assim, neste trabalho foi realizada a obtenção de materiais argilosos híbridos (MMT quimicamente modificada) com características promissoras para serem aplicados, em estudo futuros, no carregamento de biomoléculas de interesse.

2. OBJETIVOS

2.1 Geral

Preparar uma argila quimicamente modificada com potencial uso como um veículo carregador de biomoléculas.

2.2 Específicos

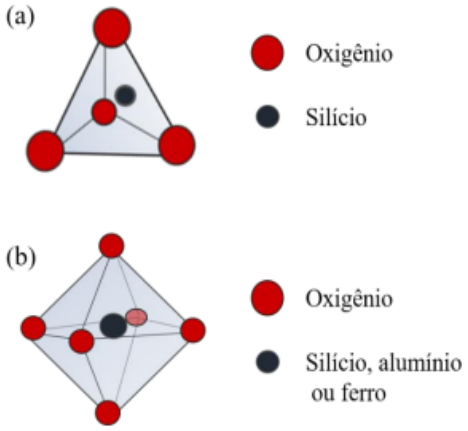
- Avaliar a capacidade de troca catiônica (CTC) da argila MMT usando sais quaternários de amônio;
- Purificar a argila MMT pela troca de íons interlamelares;
- Realizar a modificação química da argila com aminoácidos glicina e arginina;
- Caracterizar por difratometria de raios X (DRX) e espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) as MMTs beneficiadas e quimicamente modificadas.

3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1 Silicatos

Os argilominerais, em geral pertencem ao grupo dos silicatos, minerais presentes em grande abundância na crosta terrestre, representando cerca de 25% dos minerais conhecidos e em torno de 40% dos minerais comuns. Suas estruturas compõem-se de unidades tetraédricas do tipo SiO_4^{4-}, possuindo um átomo de silício (geralmente no estado de oxidação IV) ligado covalentemente a quatro átomos de oxigênio. Várias outras estruturas de silicatos surgem das diferentes maneiras nas quais suas unidades tetraédricas podem ser combinadas em arranjos unidimensionais, bidimensionais e tridimensionais (FONSECA, 2003). Nos argilominerais encontram-se também grupos octaédricos, onde o átomo central pode ser, além do silício, Al^{3+}, Fe^{3+}, Mg^{2+} ou Fe^{3+} ligados a átomos de oxigênio de forma semelhante às unidades tetraédricas. Na Figura 1 é representado as estruturas dessas unidades básicas (SILVA, 2020).

Figura 1 - Estrutura do silicato na forma de (a) tetraedro e (b) octaedro.



Fonte: SILVA, 2020.

Tais estruturas são encontradas na natureza de forma simples ou polimerizada, grau este a depender das condições da sua formação geológica. As variações estruturais são devidas à propriedade do átomo de oxigênio de estabelecer a ligação ponte entre os silicatos vizinhos. Dessa forma, os silicatos podem ser encontrados em diferentes arranjos: simples, duplos ou poliméricos, classificados a partir da sua distribuição espacial. Os silicatos podem ser classificados como: tetraedros independentes, tetraedros múltiplos independentes, cadeias

simples, cadeias duplas ou em faixas, na forma de folhas, ou ainda em estruturas tridimensionais (FONSECA, 2003). A Tabela 1 mostra os diferentes arranjos dos grupos tetraédricos.

Tabela 1- Classificação dos silicatos de acordo com o arranjo dos grupos tetraédricos.

Classe	**Arranjo do(s) tetraedro(s)**
Nesossilicatos	Isolado e independente
Sorossilicatos	Duplos
Ciclossilicatos	Em anéis
Inossilicatos	Cadeias simples ou duplas
Filossilicatos	Folhas
Tectossilicatos	Estruturas tridimensionais

Fonte: FONSECA, 2003

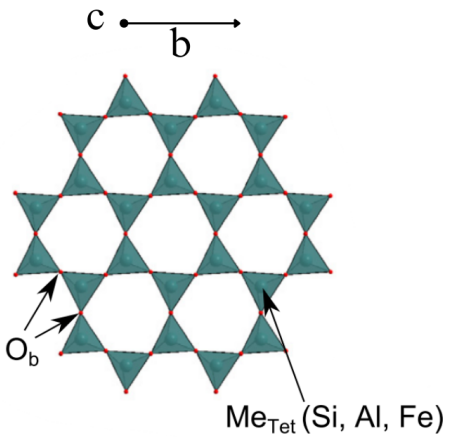
Compreender a estrutura e as propriedades dos filossilicatos é de suma importância no estudo dos argilominerais, pois através da formação dos silicatos neste arranjo, pode-se tanto classificar como compreender as melhores estratégias de modificação de grande parte das argilas quimicamente modificadas (SILVA, 2020; FONSECA, 2003).

3.2 Filossilicatos

São estruturas formadas por uma série de anéis hexagonais de tetraedros com cátions centrais de silício, alumínio ou ferro, ligados a quatro átomos de oxigênio em seus vértices. Todos os tetraedros são ligados entre si de maneira contínua, isto é, através do compartilhamento de três de seus átomos de oxigênio, chamados de basais, onde é formando um padrão bidimensional e hexagonal empilhados no eixo cristalino C, eixo de simetria presente em algumas estruturas cristalinas, denominado de folha tetraédrica (T) (SILVA, 2020; VIEIRA 2019; FONSECA, 2003). A Figura 2 exemplifica uma disposição de uma

folha tetraédrica de um filossilicato.

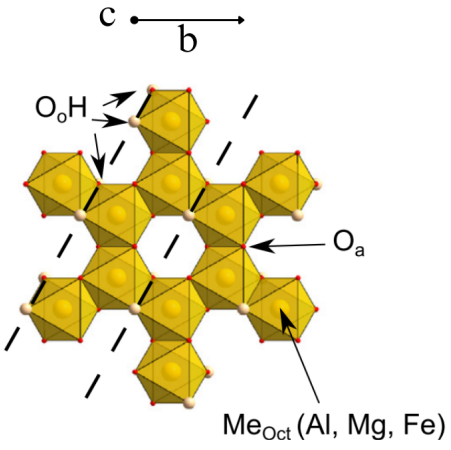
Figura 2 - Estrutura geral da folha tetraédrica dos filossilicatos. Onde Me_{Tet} é o cátion central tetraédrico (no caso o Si) e O_b é o oxigênio basal.



Fonte: Adaptado de TOURNASSAT, 2015.

Empilhadas em um eixo cristalino, as camadas tetraédricas coordenam seus átomos apicais uns em direção aos outros, separados por uma camada com coordenação octaédrica (O), de padrão hexagonal. Esta folha também contém átomos de oxigênio em seus vértices, ligados a um cátion central do octaedro, geralmente Fe^{+2}, Mg^{+2} e Al^{+3}. Todas estas estruturas octaédricas estão ligadas entre si de maneira contínua, através do compartilhamento dos átomos de oxigênio em suas arestas, que estabelece ligação ponte com o outro octaedro vizinho. No eixo cristalino C, os átomos de oxigênio comumente se encontram na forma de hidroxilas (SILVA, 2020; FONSECA, 2003). A Figura 3 abaixo exemplifica uma disposição de uma folha octaédrica de um filossilicato.

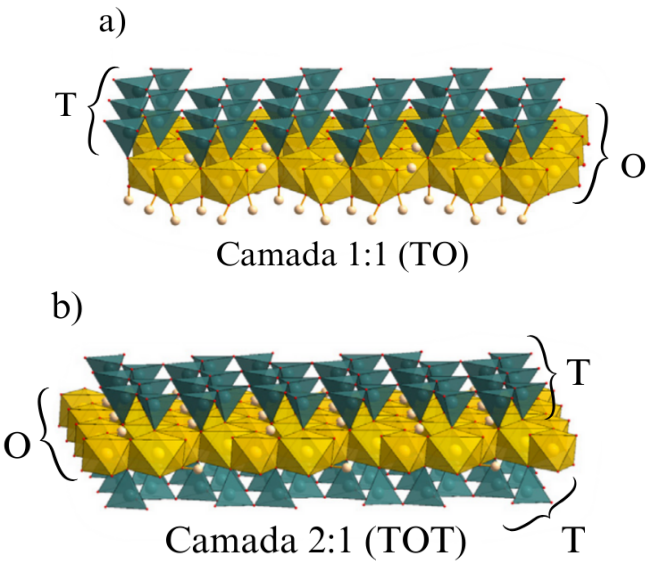
Figura 3 - Estrutura geral da folha octaédrica dos filossilicatos. Onde Me_{Oct} é o cátion central octaédrico, O_{OH} é a hidroxila ligada ao octaedro e O_a é o oxigênio basal



Fonte: Adaptado de TOURNASSAT, 2015

Os filossilicatos podem ser classificados conforme o arranjo estrutural das suas folhas tetraédrica (T) e octaédrica (O), como sendo 1:1 ou 2:1 em relação às folhas constituintes (SILVA, 2020; VIEIRA, 2019). A Figura 4 mostra esta classificação, sendo o tipo 1:1 (TO) quando há uma folha tetraédrica e uma outra folha octaédrica. Já o do tipo 2:1 (TOT) apresentam duas folhas tetraédricas externas e uma folha octaédrica interna, similar a estrutura de um sanduíche (VIEIRA, 2019; GHADIRI, 2015).

Figura 4 - Representação de filossilicatos de camada 1:1 (a) e de camada 2:1 (b), T representa a camada tetraédrica e O a camada octaédrica



Fonte: Adaptado de TOURNASSAT, 2015.

Para manter a eletro neutralidade do sistema nas estruturas com folhas, tetraédricas e/ou octaédricas eletricamente carregadas, é comum a presença de cátions alcalinos ou alcalino-terrosos na região interlamelar (espaço entre o conjunto das camadas T e O), além de água em alguns casos (SILVA, 2020). O espaçamento basal (d_{001}), valor referente à distância interlamelar, é um parâmetro usado juntamente com outras características para classificar os tipos de argila (VIEIRA, 2019). A classificação de alguns dos filossilicatos é apresentada na Tabela 2.

Tabela 2 - Classificação dos filossilicatos

Estrutura	Espécie interlamelar	Características	Grupo
TO	Não possui	d_{001}= 7Â Carga lamelar = 0	Serpentinas Caulim
TOT	Não possui	d_{001}= 9Â Carga lamelar = 0	Talco, Pirofilita
TOT	Cátions; água	d_{001}= 12 a 15Â Carga lamelar = 0,2 a 0,6	Esmectitas
TOT	Cátions; água	d_{001}= 12 a 15Â Carga lamelar = 0,6 a 0,9	Vermiculitas
TOT	Cátions	d_{001}= 10Â Carga lamelar = 0,6 a 1,0	Mica verdadeira
TOT	Cátions	d_{001}= 10Â Carga lamelar = 1,8 a 2,0	Mica quebradiça

Fonte: adaptado de SILVA, 2020 e VIEIRA, 2019.

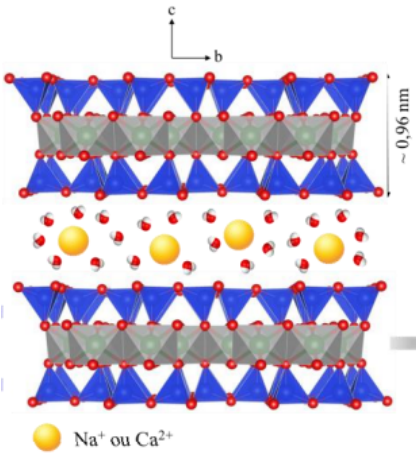
Os argilominerais que apresentam carga negativa na lamela, e cátions na região interlamelar, são termodinamicamente favoráveis às modificações químicas, possibilitando a esses materiais uma vasta área de aplicações. Destacam-se entre essas modificações, a troca catiônica por espécies orgânicas e inorgânicas, intercalação de compostos orgânicos, formação de ligação com ânions orgânicos e inorgânicos, polimerização, reações de ativação ácida, pilarização, entre outros (SILVA, 2020; GHADIRI, M., 2015; NETO, 2009*)*.

Dentre o grupo dos filossilicatos, destaca-se a montmorilonita, um argilomineral reconhecido pela comunidade científica por suas propriedades químicas, baixo custo e alta disponibilidade na natureza, que a torna um material favorável a diversas modificações e aplicações nos mais variados campos do conhecimento.

3.3 Montmorilonita

A montmorilonita é uma esmectita pertencente às argilas do tipo TOT, com fórmula química geral de $Si_4(Al_{2-x}Mg_x)O_{10}(OH)_2M^{n+}_{x/n}$, onde "x" representa o número de cátions trocáveis, geralmente variando entre 0,8 a 1,2, e "n" a carga do cátion trocável M (FRANÇA, 2021). Esta estrutura é elucidada na Figura 5.

Figura 5 - Estrutura, do tipo TOT, da montmorilonita (MMT), espaço interlamelar ocupado por cátions de Na^+ ou Ca^{2+} e água



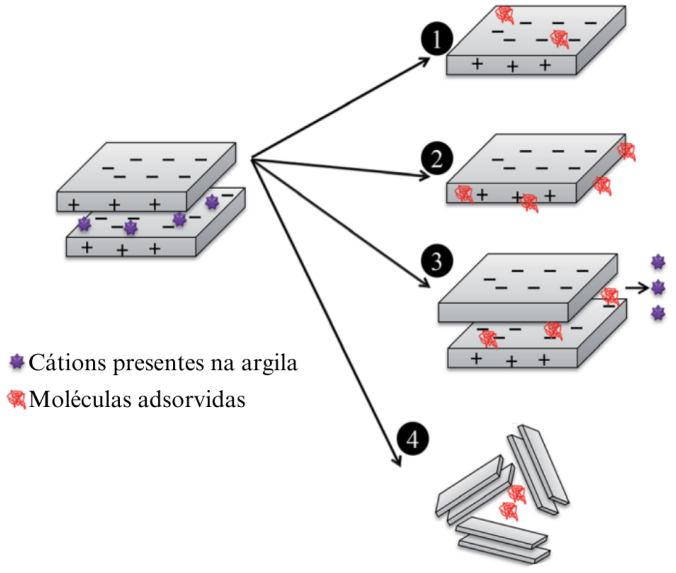
Fonte: FRANÇA, 2021

A MMT é formada por duas folhas de silício coordenadas tetraedricamente a átomos de oxigênio (folha T) evidenciados em azul na Figura 5, e uma folha central de alumínio coordenado octaedricamente a átomos de oxigênio (folha O) evidenciados em cinza na Figura 5 (MENG, 2018; BRIGATTI, 2015). Entre as camadas da argila encontram-se íons com carga positiva, advindos das substituições isomórficas, estas que induzem uma carga líquida

negativa entre as lamelas, levando a adsorção de íons de metais alcalino-terrosos hidratados neste espaço intermediário (MENG, 2018). O sítio octaédrico pode ser ocupado por íons de alumínio (Al^{3+}) ou íons de magnésio (Mg^{2+}), enquanto que os sítios tetraédricos podem estar compostos por íons de silício (Si^{4+}) e de alumínio (Al^{3+}) (BRIGATTI, 2015). Ainda, cada lamela (TOT) da argila MMT possui a propriedade de ser expansível, bem como, dispor de íons com carga positiva trocáveis, tais como Na^{+} ou Ca^{2+}, conjuntamente com moléculas de água, o que confere-lhe ao material natureza hidrofílica (FRANÇA, 2021; BRIGATTI, 2015). As lamelas da argila MMT se mantêm juntas, entre si, devido a forças de Van der Waals e interações eletrostáticas, as quais são responsáveis por manter os cátions no espaço interlamelar, porém com força o suficiente para haver reações de troca dos mesmos (VIEIRA, 2019; MENG, 2018).

Ainda as argilas MMT são caracterizadas por apresentar uma elevada CTC, uma área de superfície reativa negativa e de caráter expansível, conferindo-lhe elevado potencial como material adsorvente de diversos compostos orgânicos ou inorgânicos entre suas camadas (FRANÇA, 2021; MENG, 2018). Esta adsorção molecular pode ocorrer de diferentes formas, a Figura 6 mostra as diferentes possibilidades de interação de moléculas em um argilomineral como a MMT. Essas interações com a argila podem acontecer de quatro diferentes formas: na superfície, na borda, no espaço interlamelar e entre as partículas da argila (GHADIRI, 2015).

Figura 6 - Interação de moléculas em argilominerais: 1. adsorção superficial, 2. adsorção em borda, 3. adsorção no espaço interlamelar e 4. adsorção interpartícula



Fonte: Adaptado de GHADIRI, M., 2015

Todas estas principais características da MMT, apontadas ao longo do texto, vêm sendo utilizadas como estratégia de modificação química deste sólido, a partir de reações de intercalação em solução aquosa de espécies orgânicas polares, neutras ou catiônicas, na região interlamelar, superfícies externa e de borda (FRANÇA, 2021). Assim a argila MMT é destacável por possuir diversos sítios de interação, propícios para a preparação de materiais híbridos.

Um importante tipo de argila MMT é a conhecida como argila K10, que além de boa área de superfície, possui afinidade em catalisar reações orgânicas, devido às interações de *Brønsted-Lowry* e *Lewis*, bem como a sua alta disponibilidade (RUTKOWSKI, 2012). Sua composição é geralmente representada por uma quantidade majoritária de silicatos (tetraédricos e octaédricos) e por quantidades mínimas de outros sólidos. Salienta-se que a composição exata da MMT K10 pode variar ligeiramente dependendo da fonte da argila e do método de purificação e preparação utilizados (GALAMBOS, 2010).

Um outro tipo de MMT comercial é chamada argila KSF, utilizada mais comumente em aplicações, na química orgânica, como catalisador ácido reutilizável, com eficiência relativamente alta. Este sólido argiloso, a depender de sua matriz, pode ser composto de várias fases minerais: a própria MMT (em porcentagem majoritária) e demais sólidos como quartzo, muscovita, ilita, hematita, entre outros. A distância basal da MMT-KSF é em torno de d_{001} = 1,278 nm, podendo a mesma ser ligeiramente deslocada após modificações químicas (VALLOVA, 2021; CHOTPANTARAT, 2018).

3.4 Preparação de materiais híbridos argilosos

Com o desenvolvimento de tecnologias modernas, o uso de materiais com propriedades específicas, ausentes em materiais tradicionais, estão sendo cada vez mais investigados. Quando se combinam componentes orgânicos e inorgânicos, o material resultante é chamado de híbrido, o qual apresenta características e propriedades diferenciadas que não são encontradas em um material constituído por um único componente (JOSÉ, 2005). A MMT é um material de natureza inorgânica e quando associada com moléculas orgânicas, por meio de interações eletrostáticas e/ou ligações covalentes, são obtidos materiais híbridos com vastas aplicações nas mais diversas áreas da ciência (GHADIRI, 2015).

As argilas catiônicas, como a MMT, podem ter suas propriedades melhoradas quando combinadas com diferentes substâncias orgânicas. Assim, compreender os tipos de interações (por exemplo, ligações de hidrogênio, forças eletrostáticas) entre as biomoléculas e os

argilominerais torna-se necessário (RAMOS, 2013). Estudos de adsorção com partículas de argila, quando bem caracterizadas, permitem interpretar o mecanismo envolvido nestas reações de adsorção (RAMOS, 2013).

Diversas metodologias podem ser utilizadas na obtenção de argilominerais modificados quimicamente, como também no processo de beneficiamento com sais, procedimento comum de purificação de argilas brutas. As principais reações vistas na teoria são no estado sólido, semissólido, com CO_2 supercrítico, e principalmente, em solução aquosa (FRANÇA, 2021).

As reações em solução são as mais empregadas na literatura, seu procedimento geral consiste na dispersão do argilomineral de partida em soluções ricas em cátions, no qual deseja-se inserir na argila, sob agitação, em tempos que variam em média de 2h~48 h (FRANÇA, 2021; OLIVEIRA, 2021, SILVA, 2020; HAJJIZADEH, 2019; PIRES, 2018; MALLAKPOUR, 2010). Alguns parâmetros das soluções no qual a argila é dispersa, como temperatura, pH e concentração, são distintos a depender da metodologia aplicada, que leva em consideração o cátion a ser inserido (PIRES, 2018; MALLAKPOUR, 2010). Ressalta-se que o valor de pH é de suma importância nos processos de modificação química dos argilominerais com aminoácidos, pois os mesmos são necessários em sua forma catiônica (HAJJIZADEH, 2019; PIRES, 2018; MALLAKPOUR, 2010).

Nesse sentido, as metodologias assistidas por micro-ondas podem ser propostas como estratégia para otimização de tempo para as reações em solução, podendo o mesmo ser reduzido de horas para alguns minutos (FRANÇA, 2021). A indução de síntese por micro-ondas é caracterizada por ser rápida e uniforme, auxiliando a reação ocorrer através da interação entre os sais, em solução, e o campo elétrico aplicado, alinhando-os e os fazendo adquirir movimentação ordenada. Os atritos e colisões provocadas neste processo resultam na perda de calor, e consequentemente, aquecimento (FRANÇA, 2021; SILVA, 2020).

A melhor eficiência da reação assistida por micro-ondas, comparada aos métodos convencionais na preparação de montmorillonitas organofílicas foi observada em alguns estudos. Destaca-se a pesquisa de Baldassari et al. (2006), que avaliaram o efeito dessas duas metodologias de modificação, no estudo foi empregado as mesmas condições experimentais (concentração, tempo e temperatura) na reação entre a montmorilonita e os cátions dodecil- e octadeciltrimetilamônio. Os resultados apontaram que a intercalação dos cátions também foi alcançada para as amostras submetidas à irradiação por micro-ondas, cujos valores de espaçamento basal d_{001} foram superiores ao dos sólidos resultantes da reação convencional.

3.5 Aplicações de materiais híbridos argilosos

A fim de elucidar a interação da argila com aminoácidos, estudos sob variadas condições de pH vêm sendo realizados com o objetivo de viabilizar o processo de adsorção na superfície negativa dos argilominerais (GHADIRI, 2015; RAMOS, 2013). De modo geral, aminoácidos básicos, carregados positivamente, são mais fortemente adsorvidos do que os aminoácidos neutros ou ácidos, isto devido às condições envolvidas nas reações de troca iônica, onde a superfície de argila encontra-se negativamente carregada (MENG, 2018; RAMOS, 2013). As argilas do tipo MMT, por possuírem, em média, bons valores de CTC, bem como, área superficial negativa disponível, têm particularmente um bom potencial em adsorção de aminoácidos básicos, que em altas quantidades, podem causar inchaço no espaço interlamelar (FRANÇA, 2021; RAMOS, 2013). Salienta-se, que existem processos que podem controlam a adsorção de aminoácidos em argilas, como interação dipolo de aminoácidos com o cátion interlamelar e a superfície carregada, ligação de hidrogênio e forças físicas, referente às estruturas das espécies envolvidas (RAMOS, 2013).

Materiais híbridos associando argila com fármacos vêm sendo investigados nos últimos anos, devido às características superiores das argilas necessárias para melhorar a formulação de produtos farmacêuticos, incluindo a melhor solubilidade em água, dispersão e absorção mais efetivas de fármacos. Alguns exemplos dos benefícios da argila no material híbrido argila-fármaco para a saúde humana e animal são referenciados em Ghadiri (2015).

A intercalação direta da argila MMT com a indometacina, droga anti-inflamatória analgésica, sob uma proporção de 0,375:1 em peso, mostrou-se favorável. Esta hibridização foi realizada através da dispersão de 5 g de argila em 500 mL de água, sob agitação por 24 h, onde em seguida foi adicionado 1,875 g de indometacina juntamente com 300 g de etanol. A nova mistura foi agitada durante 1 h e posteriormente reduzida e seca à vácuo. Como resultado, o fármaco apresentou três vezes mais permeabilidade na pele, este que antes era insolúvel, aumentando assim sua biodisponibilidade, durante os testes de liberação realizados em laboratório (GHADIRI, 2015; ITO, 2001).

No estudo da intercalação da MMT com o 5-fluorouracil, medicamento para câncer de colo, a argila contribuiu para a redução dos efeitos colaterais da doença. As reações adversas são provocadas pelo fármaco não agir seletivamente no tumor. A preparação do material híbrido, foi realizada via substituição isomórfica nas camadas interlamelares do argilomineral MMT, obtido através da purificação de bentonitas naturais. Para isto a argila foi

dispersa em soluções do fármaco, sob variadas condições de tempo de imersão e pH. O produto com melhor adsorção de 5-fluorouracil (pH 11, 2 horas de imersão) apresentou composição de 87,5 mg para cada grama de MMT. (GHADIRI, 2015; LIN, 2002).

Ainda em Ghadiri (2015), é mencionado os benefícios da MMT na medicina regenerativa, no qual as partículas de argila melhoraram as propriedades mecânicas de polímeros naturais, quando intercaladas com eles. O que inclui: melhorias na estruturação, resistência e tenacidade, e de módulo, propriedades estas que os nanocompósitos poliméricos não possuem quando usados sozinhos, e podem ser aumentadas em 210% quando adicionadas pequenas quantidades de argila modificada em sua superfície. Um exemplo desta aplicação, é na melhoria mecânica de andaimes de PLLA, no qual apresentaram aumento de 40% no módulo de tração, bem como na diminuição da cristalinidade do polímero e biodegradação mais rápida (WU, 2010). Neste tipo de aplicação, a MMT é adicionada, durante o processo de síntese, à matriz polimérica após seu tratamento prévio com clorofórmio, em uma porcentagem de 5,79% em relação ao PLLA (WU, 2010).

3.6 Transposição didática

O estudo da química tem como objetivo compreender a matéria, suas transformações e a energia envolvida nisso, sendo um importante conteúdo específico para o ensino médio, é uma ciência vital em constante desenvolvimento, não estando limitada apenas às pesquisas laboratoriais e a indústria. A química também está presente no dia-a-dia, das mais variadas formas, podendo ser utilizada para explicar os fenômenos da natureza. Portanto, é uma ciência que está intimamente ligada ao cotidiano (PRSYBYCIEM, 2018).

Um distinto conjunto de propriedades físicas e químicas variam, de maneira periódica, de acordo com o número atômico dos elementos. Algumas dessas propriedades estão intrinsecamente relacionadas com as configurações dos átomos. São elas a condutividade elétrica, a estrutura cristalina, a energia de ionização, a afinidade eletrônica, os estados de oxidação e o tamanho atômico. Os materiais didáticos para o ensino médio, nem sempre tendem a abordar com maior detalhamento essas quatro características (SOUZA, 2019).

O raio atômico se refere ao tamanho médio de um átomo, e ele varia ao longo da tabela periódica dos elementos. Geralmente, o raio atômico aumenta à medida que se move de cima para baixo em um grupo da tabela periódica e diminui à medida que se move da esquerda para a direita em um período. Isso ocorre devido à distribuição dos elétrons em camadas e subcamadas no átomo. Por outro lado, o raio iônico se refere ao tamanho de um

íon, que pode ser maior ou menor do que o raio atômico do elemento do qual o íon se originou. Isso ocorre porque, quando um átomo perde elétrons para formar um íon positivo (cátion), ele tende a ficar menor, já que há menos elétrons para repelir os núcleos positivos. Por outro lado, quando um átomo ganha elétrons para formar um íon negativo (ânion), ele tende a ficar maior, devido à maior repulsão entre os elétrons extras (ATKINS, 2006).

Quando íons de diferentes tamanhos são introduzidos nas camadas de argilominerais, eles podem ser acomodados em diferentes graus, dependendo do tamanho relativo dos íons e do tamanho dos espaços interlamelares. Íons maiores podem causar uma expansão das camadas do argilomineral, enquanto íons menores podem não ajustar a estrutura tanto assim (ATKINS, 2006). Essas modificações iônicas têm várias implicações práticas tanto em práticas laboratoriais/industriais, quanto aquelas encontradas na natureza.

O estudo do raio atômico e iônico é de fundamental importância para compreender as propriedades e o comportamento dos átomos e íons em uma variedade de contextos, incluindo o desenvolvimento de materiais sólidos, assim é possível relacionar tais conceitos no estudo de argilominerais modificados com diferentes cátions.

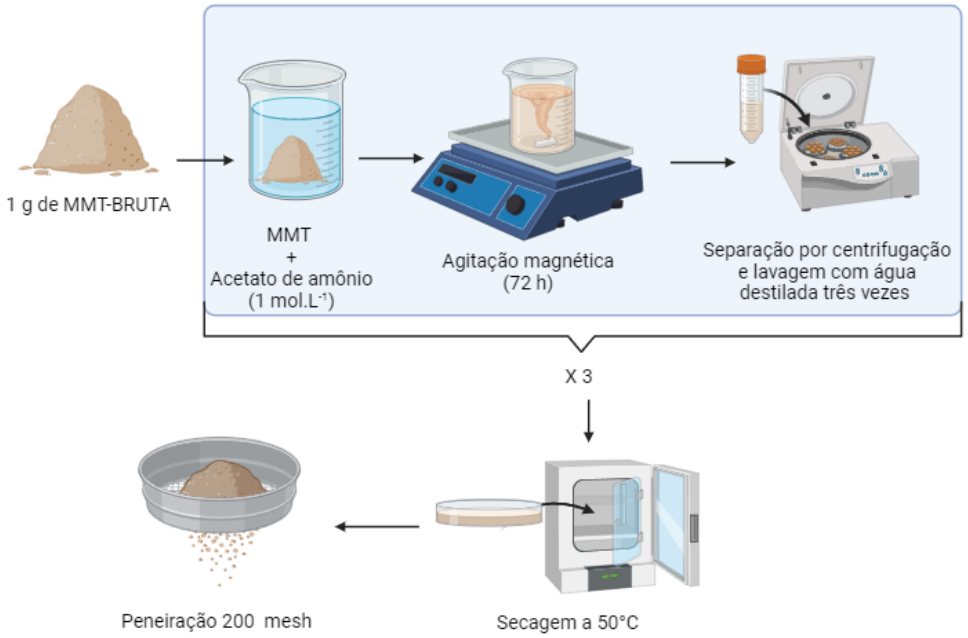
Considerando isto, uma possível abordagem didática que envolva o tema de argilominerais modificados no ensino de propriedades periódicas, pode ser realizada ao relacionar a modificação da montmorilonita com diferentes íons, ao utilizar-se de modelos gráficos dela em exercícios práticos para o ensino médio. Ao utilizar-se do conhecimento de raios atômicos, os alunos podem, aprendendo na prática, identificar como o procedimento de modificação química é capaz de alterar a estrutura dos argilominerais, pelo aumento do seu espaço interlamelar. Este conhecimento pode ser aproveitado pelo professor ao iniciar o debate de como esta propriedade é utilizada em estudos científicos, suas implicações no desenvolvimento de materiais sustentáveis.

4. METODOLOGIA

4.1 Avaliação da CTC da MMT

Inicialmente para começar os estudos e a preparação da MMT híbrida, foi necessário avaliar a capacidade de troca catiônica nos espaços interlamelares do argilomineral, para isto seguiu-se a metodologia proposta por Silva (2020), o método de troca iônica por cátions de amônio. O procedimento consistiu em preparar uma suspensão de 1 g de sólido bruto (MMT-Bruta) em 100 mL de acetato de amônio (1 $mol \cdot L^{-1}$) e manter sob agitação magnética por 72 horas a temperatura ambiente. Este processo foi repetido por duas vezes seguidas nas mesmas condições. Separada a mistura por centrifugação, a amostra foi devidamente seca em estufa (50 °C) e peneirada por peneira granulométrica "Tyller" com poros de 200 mesh, obtendo-se assim um sólido de MMT com os espaços interlamelares substituídos com amônio. A Figura 7 ilustra de forma simples metodologia aplicada.

Figura 7 - Esquema ilustrativo da metodologia de avaliação da CTC na MMT



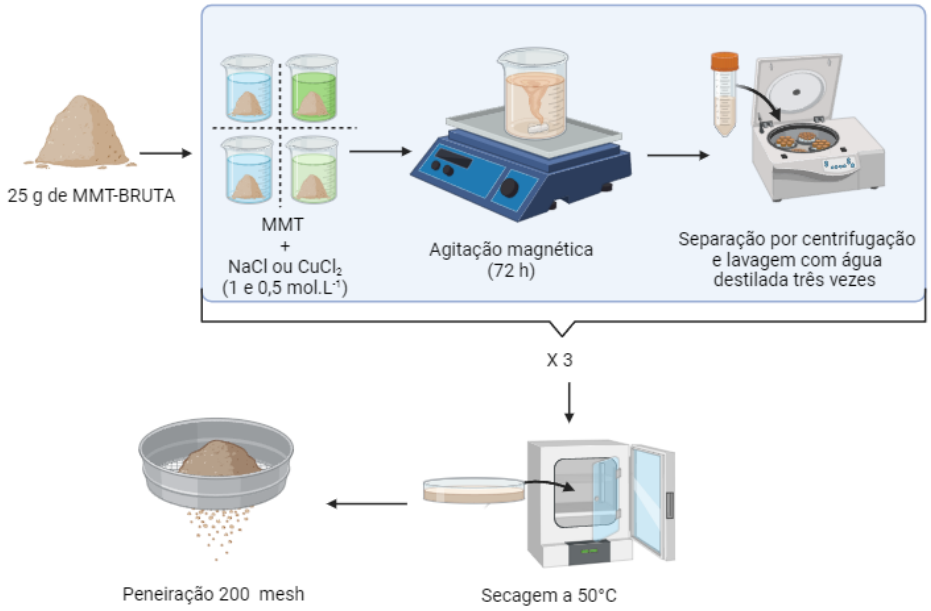
Fonte: Próprio autor, feito na plataforma BioRender.com

A amostra obtida foi encaminhada para análise elementar de carbono, hidrogênio e nitrogênio, realizado na Central Analítica da Universidade de Brasília, em um equipamento Perkin Elmer modelo EA 2400 Series II.

4.2 Beneficiamento da MMT

Nesta etapa, a MMT-Bruta foi submetida ao processo de troca de íons em seus espaços interlamelares por cátions de Na^{+} e Cu^{2+}. Este processo de purificação objetivou uma melhor intercalação de aminoácidos e, consequentemente, um melhor desempenho de adsorção da argila MMT. A metodologia utilizada foi conforme Silva (2020), com algumas modificações, nomeada para este estudo de método convencional. Inicialmente, uma porção de 25 g de MMT-Bruta foi dispersa em uma solução de cloreto de sódio (NaCl) ou de cloreto de cobre ($CuCl_2$). Posteriormente, o sistema foi mantido sob agitação magnética por 72 h a temperatura ambiente. Este processo foi repetido por duas vezes seguidas nas mesmas condições. Ressalta-se que a concentração dos sais foi um parâmetro variável neste processo, sendo utilizadas soluções salinas de concentrações diferentes (0,5 mol $\cdot$ L^{-1} e 1,0 mol $\cdot$ L^{-1}). Após o contato da argila com o sal, o sólido foi centrifugado (centrífuga Novatecnica, modelo NT815) a 5000 rpm, 20 °C. O material foi lavado três vezes com água destilada via centrifugação. As argilas obtidas foram secas na estufa a 50 °C e peneiradas (peneira Tyller) recolhendo a fração com tamanho de partícula menor que 200 mesh. A Figura 8 ilustra de forma simples a metodologia aplicada.

Figura 8 - Esquema ilustrativo da metodologia de beneficiamento da MMT, método convencional

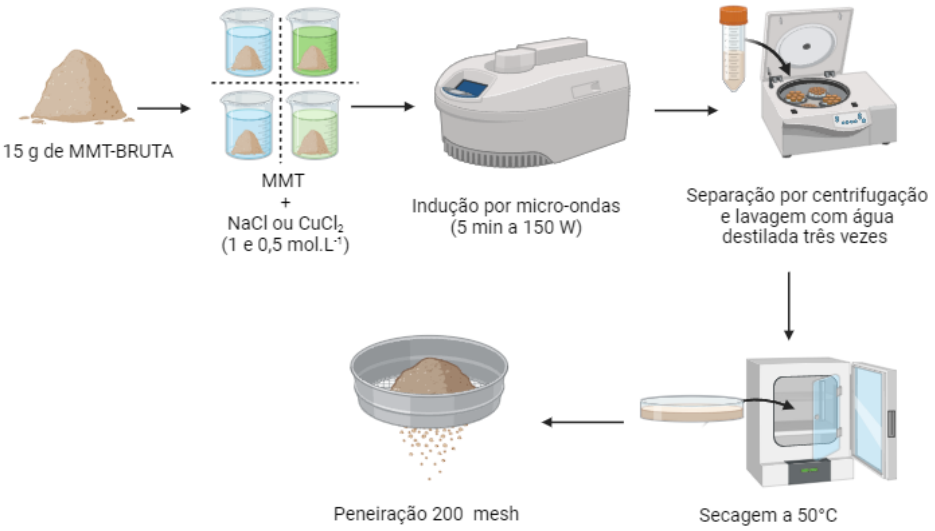


Fonte: Próprio autor, feito na plataforma BioRender.com

Semelhante à metodologia anterior descrita, também foi adotada síntese de beneficiamento dos argilominerais assistida por micro-ondas, nomeada neste estudo de método via micro-ondas. Este procedimento consiste na dispersão de 15 g de MMT-Bruta em

soluções de NaCl e $CuCl_2$ (1 mol · L^{-1} e 0,5 mol · L^{-1}), seguido por indução de micro-ondas á 150 W a 30 °C por um tempo de cinco minutos, o equipamento utilizado para esta síntese foi um reator de micro-ondas da marca CEM, modelo Discover Proteomics. Após o contato da argila com os sais, os sólidos foram centrifugados, lavados, secos e peneirados da mesma forma que feito no preparo convencional. A Figura 9 ilustra de forma simples a metodologia aplicada.

Figura 9 - Esquema ilustrativo da metodologia de beneficiamento da MMT, método assistido por micro-ondas



Fonte: Próprio autor, feito na plataforma BioRender.com

Para uma melhor compreensão de todos os sólidos obtidos, a Tabela 3 apresenta as condições experimentais do processo de beneficiamento da MMT-Bruta com Na^+ e Cu^{2+} em relação aos produtos.

Tabela 3 - Parâmetros utilizados no processo de beneficiamento da MMT-Bruta

Cátion inserido	**Concentração do cátion (mol · L^{-1})**	**Método de preparo**	**Referência do sólido obtido**
Na^+	1,0	Convencional	MMT-Na(1M)-C
	0,5	Convencional	MMT-Na(0,5M)-C
	1,0	Micro-ondas	MMT-Na(1M)-MO
	0,5	Micro-ondas	MMT-Na(0,5M)-MO

Cu^{2+}	1,0	Convencional	MMT-Cu(1M)-C
	0,5	Convencional	MMT-Cu(0,5M)-C
	1,0	Micro-ondas	MMT-Cu(1M)-MO
	0,5	Micro-ondas	MMT-Cu(0,5M)-MO

Fonte: Próprio autor

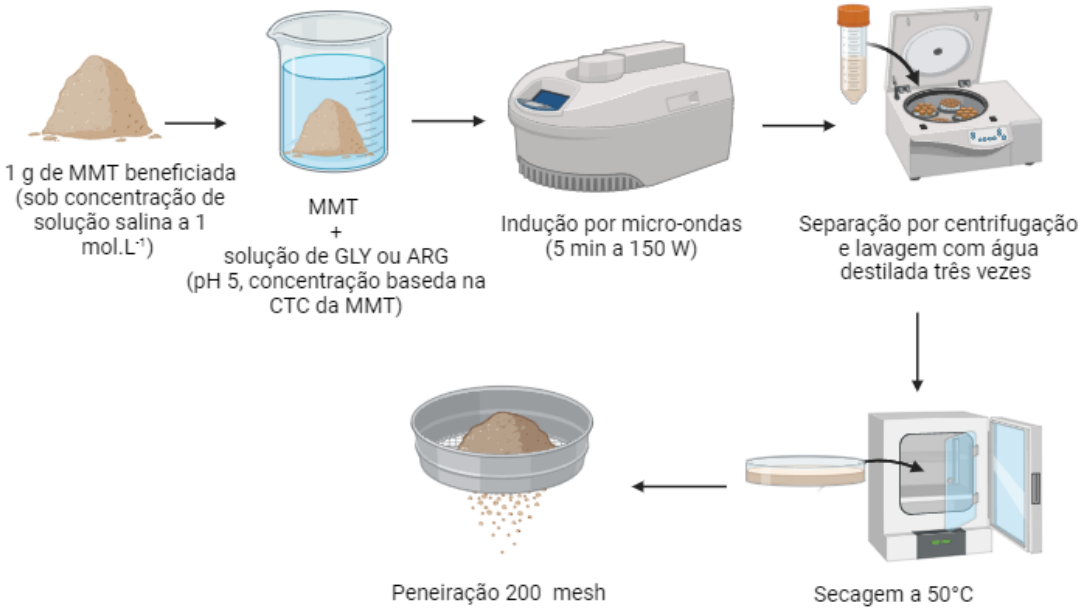
Os sólidos submetidos ao processo de beneficiamento, foram caracterizados para análise por DRX e FTIR, com o objetivo de investigar o sucesso do processo de modificação. A análise por DRX foi realizada no Departamento de Física da Universidade Federal de Pernambuco (UFPE), em um equipamento Rigaku modelo SmartLab, medições estas realizadas na faixa de 2θ de 3° a 80°, com um passo de 0,025° e uma fonte de Cu Ka (l= 0,154 nm) - 9 kW PhotonMax. Já a análise de FTIR foi realizada na central analítica do Departamento de Química Fundamental da UFPE, em equipamento PERKIN ELMER, modelo Spectrum 400, cujas amostras foram encapsuladas com pastilhas KBr.

4.3 Modificação química da MMT

Nesta etapa seguiu parâmetros semelhantes ao método de beneficiamento via micro-ondas e adaptando a metodologia proposta por Piresa (2018), buscando uma otimização de tempo através do uso de indução de micro-ondas nas argilas.

Inicialmente, cerca de 1 g de argila beneficiada, sob concentração de solução salina a 1 $mol \cdot L^{-1}$, foi dispersada em uma solução de glicina (GLY), da marca SIGMA-ALDICH, ou de arginina (ARG), da marca SIGMA-ALDICH, ambas com pH ajustado em 5 e na concentração adequada em concordância com a CTC da MMT KSF utilizada. Posteriormente, o sistema foi mantido sob indução por micro-ondas, equipamento CEM, modelo Discover Proteomics, por 5 minutos a temperatura de 30° e potência de 150 W. Após o contato da argila com as soluções no reator de micro-ondas, os sólidos foram centrifugados (centrífuga Novatecnica, modelo NT815) a 5000 rpm, 20 °C. Os materiais foram lavados três vezes com água destilada via centrifugação. As argilas obtidas foram secas na estufa a 50 °C e peneiradas (peneira Tyller) recolhendo a fração com tamanho de partícula menor que 200 mesh. A Figura 10 ilustra de forma simples a metodologia aplicada.

Figura 10 - Esquema ilustrativo da metodologia de modificação química da MMT



Fonte: Próprio autor, feito na plataforma BioRender.com

Para uma melhor compreensão de todos os sólidos obtidos, a Tabela 4 apresenta as condições experimentais do processo de modificação química da MMT com GLY e ARG .

Tabela 4 - Parâmetros utilizados no processo de modificação química da MMT

Aminoácido	**Material precursor**	**Referência do sólido obtido**
GLY[a]	MMT-Na(1M)-C	MMT-Na(1M)-C-GLY
	MMT-Na(1M)-MO	MMT-Na(1M)-MO-GLY
	MMT-Cu(1M)-C	MMT-Cu(1M)-C-GLY
	MMT-Cu(1M)-MO	MMT-Cu(1M)-MO-GLY
ARG[b]	MMT-Na(1M)-C	MMT-Na(1M)-C-ARG
	MMT-Na(1M)-MO	MMT-Na(1M)-MO-ARG
	MMT-Cu(1M)-C	MMT-Cu(1M)-C-ARG
	MMT-Cu(1M)-MO	MMT-Cu(1M)-MO-ARG

[a]GLY significa glicina, [b]ARG significa arginina

Fonte: Próprio autor

Assim como na etapa de beneficiamento da MMT, os sólidos obtidos foram caracterizados para análise por DRX e FTIR, com o objetivo de investigar o sucesso do processo de modificação química do material. A análise por DRX foi realizada no Departamento de Física da Universidade Federal de Pernambuco (UFPE), em um equipamento Rigaku modelo SmartLab, medições estas realizadas na faixa de 2θ de 3° a 80°, com um passo de 0,025° e uma fonte de Cu Ka (l= 0,154 nm) - 9 kW PhotonMax. Já a análise de FTIR foi realizada na central analítica do Departamento de Química Fundamental da UFPE, em equipamento Perkin Elmer, modelo Spectrum 400, cujas amostras foram encapsuladas com pastilhas KBr.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Avaliação da CTC

Para realizar esta análise, o argilomineral foi previamente tratado com íons amônio, os quais foram quantificados após serem adsorvidos pelo argilomineral, processo no qual houve troca de cátions dentro de seu espaço interlamelar, inicialmente ocupado por metais alcalinos e água (SILVA, 2020; VIEIRA, 2019). No estudo da capacidade de troca catiônica da MMT-Bruta, a análise elementar de CHN teve como objetivo obter dados importantes referente à porcentagem dos elementos químicos carbono, hidrogênio, e nitrogênio encontrados na matriz bruta do material (FRANÇA, 2021; SILVA, 2020). A CTC foi encontrada a partir da quantidade de cátions de amônio que o argilomineral foi capaz substituir dentro de seu espaço interlamelar. Os valores obtidos pela análise elementar de carbono, hidrogênio e nitrogênio são apresentados na Tabela 5.

Tabela 5 - Resultados da análise elementar de carbono, hidrogênio e nitrogênio em 3 amostras de MMT tratadas com acetato de amônio. Dados expressos em porcentagem.

Amostra	Carbono (%)	Hidrogênio (%)	Nitrogênio (%)
1	1,01	1,10	0,89
2	0,94	1,10	0,80
3	1,23	1,15	0,92

Fonte: Próprio autor

Para determinar a CTC do argilomineral, foi realizada a razão entre a porcentagem de nitrogênio, dados apresentados na Tabela 5, e a massa molar do elemento químico nitrogênio (14 g mol^{-1}). Em seguida o valor encontrado foi multiplicado por mil, obtendo-se a CTC da MMT em cmol por quilo de argila (SILVA, 2020). Realizado este cálculo nas três amostras, obteve-se que o valor médio de CTC da matriz de montmorilonita bruta (MMT-Bruta) foi de cerca de 62,14 cmol Kg^{-1}.

Ressalta-se que a CTC é um parâmetro que pode variar de acordo com as condições de extração e preparação da amostra da argila, bem como com a composição química da

mesma. Ao comparar o valor de CTC obtido neste trabalho com o valor reportado por Silva (2020), que indica uma faixa de 80 á 120 cmol.Kg^{-1}, observa-se que o material utilizado, a montmorilonita KSF, possuí uma capacidade de absorção de cátions inferior, em comparação a outras matrizes de MMT.

5.2 Beneficiamento da MMT

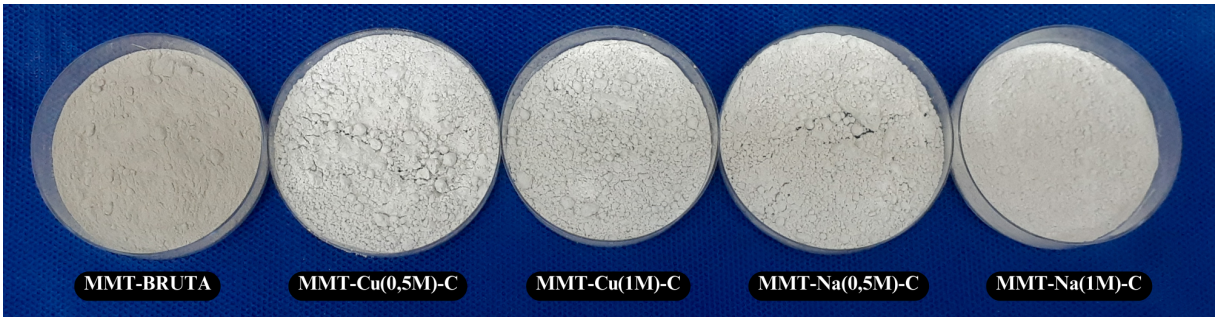
5.2.1 Processo de beneficiamento

Como já mencionado anteriormente, a etapa de beneficiamento da argila com cátions Na^{+} e Cu^{2+}, é importante uma vez que, permitirá uma melhor intercalação de aminoácidos e, consequentemente, um melhor desempenho de adsorção da argila MMT. Neste processo foram obtidas ao todo oito amostras denominadas conforme o apresentado na Tabela 3.

De forma geral para os beneficiamentos via método convencional, o rendimento de massa dos argilominerais modificados com as soluções salinas na concentração de 1 $mol \cdot L^{-1}$ foram maiores (67%) quando comparados com as modificadas com as soluções salinas na concentração de 0,5 $mol \cdot L^{-1}$ (55%). Ainda entre os sólidos obtidos via método convencional, as argilas modificadas com Na^{+}, tiveram um rendimento ligeiramente maior (63%) quando comparadas com as argilas modificadas com Cu^{2+} (59%). A Figura 11 mostra a argila bruta (MMT-Bruta) e as modificadas quimicamente com os sais de sódio e cobre obtidas.

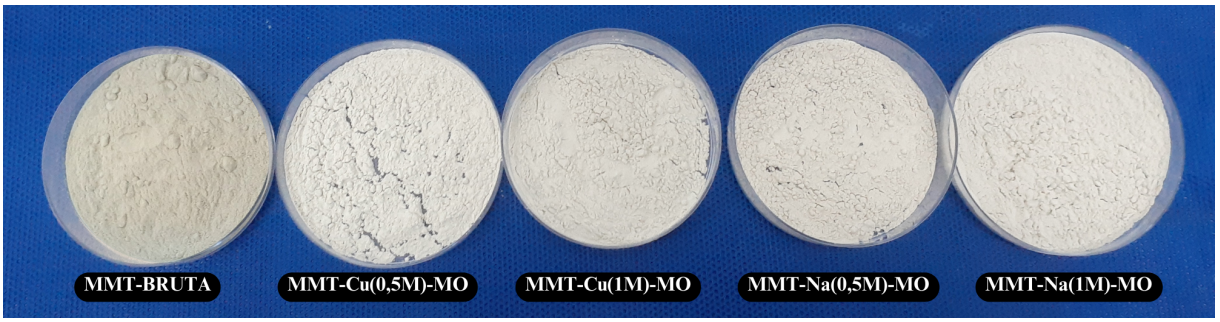
Para os beneficiamentos via método de indução por micro-ondas, o rendimento de massa dos argilominerais modificados com as soluções salinas na concentração de 1 $mol \cdot L^{-1}$ foram maiores (73%) quando comparados com as modificadas com as soluções salinas na concentração de 0,5 $mol \cdot L^{-1}$ (66%). Ainda, as argilas modificadas com íons de sódio, tiveram um rendimento ligeiramente maior (70%) quando comparadas com as argilas modificadas com íons de cobre (61%). Estes dados apontam um rendimento maior quando utilizado o método de indução via micro-ondas no beneficiamento da argila MMT, em comparação ao método convencional, sendo esta indução efetiva tanto no aproveitamento dos produtos, quanto a redução significativa de tempo, duzentas e dezesseis horas para cinco minutos. A Figura 12 mostra as argilas beneficiadas com os sais de sódio e cobre via indução por micro-ondas obtidas.

Figura 11 - MMT-Bruta e beneficiadas, via método convencional com soluções de Na^{+} e Cu^{2+}



Fonte: Próprio autor

Figura 12 - MMTs beneficiadas, via método de indução por micro-ondas com soluções de Na^{+} e Cu^{2+}



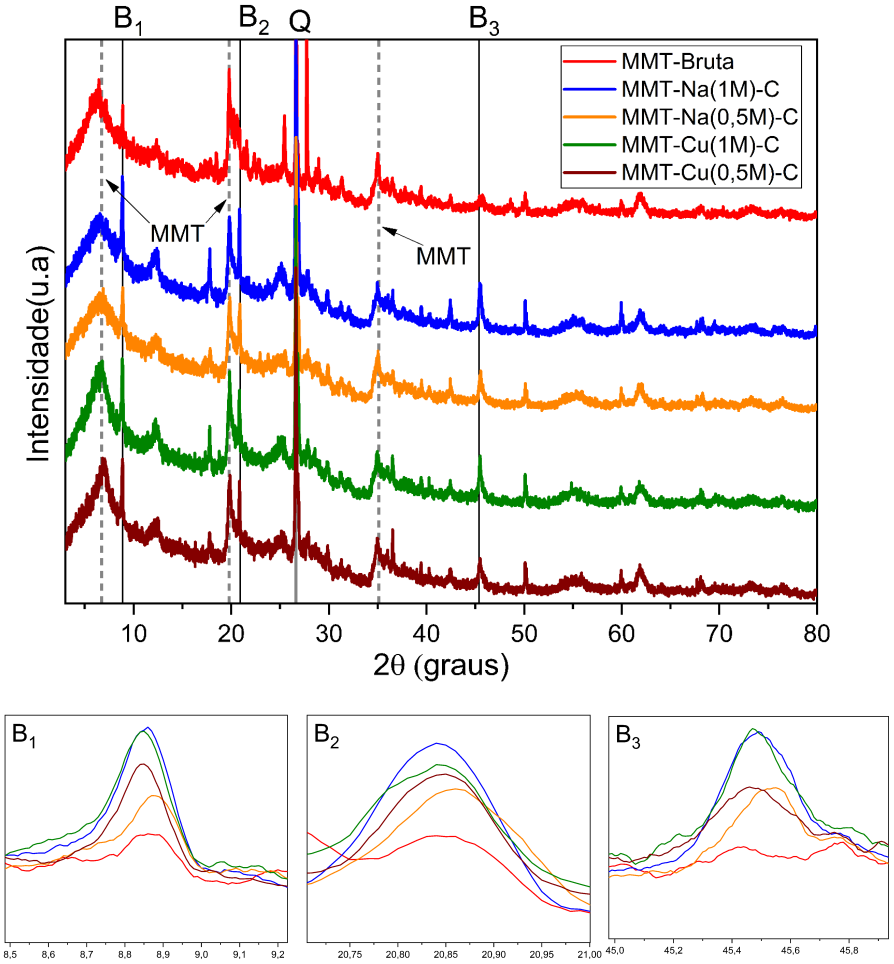
Fonte: Próprio autor

Macroscopicamente é possível observar sutil diferença na coloração entre a MMT-Bruta e as argilas beneficiadas, isto é atrelado ao processo de purificação no qual o material foi submetido, ao realizar-se o beneficiamento. Além disso, durante as etapas após a agitação magnética notou-se que os argilominerais de sódio possuíam maior dificuldade de serem suspendidos em água após centrifugação, procedimento realizado durante o processo de lavagem. Também foi observado que estes materiais apresentaram maior facilidade de ser peneirados. Em total contraposto, os sólidos argilosos modificados com cobre possuíam maior facilidade de suspensão em água, no processo de lavagem, porém maior dificuldade de peneiração. Además, estas observações também destacam uma mudança na propriedade hidrofílica da argila.

5.2.2 Caracterizações da MMT

A argila bruta (MMT-Bruta) assim como as argilas beneficiadas com os íons de sódio e cobre, pelo método convencional foram encaminhadas para análise por DRX. A seguir será apresentado os difratogramas obtidos tanto para a MMT-Bruta, como para as demais argilas beneficiadas com sais de sódio e cobre (Figura 13).

Figura 13 - Difratograma de raios X comparativo das argilas beneficiadas, via método convencional. (B_1), (B_2) e (B_3) beneficiamento; (Q) quartzo; (MMT) montmorilonita



Fonte: Próprio autor

A Figura 13 mostra as reflexões em 2θ = 6,93°, 19,97° e 35,02°, as quais suportam que o sólido em questão trata-se da esmectita MMT, conforme aponta o documento da "International Centre for Diffraction Data" (ICDD), n° 00.029.1498, do banco de dados de referência para análises por DRX (FRANÇA, 2021; OLIVEIRA, 2021). O documento da ICDD de nº 00- 046-1045, explica o pico intenso destacados em "Q" de 2θ = 26,64°, valor que é referente as impurezas de quartzo e outras fases, conforme também reportado na literatura (FRANÇA, 2021; MACHADO, 2018).

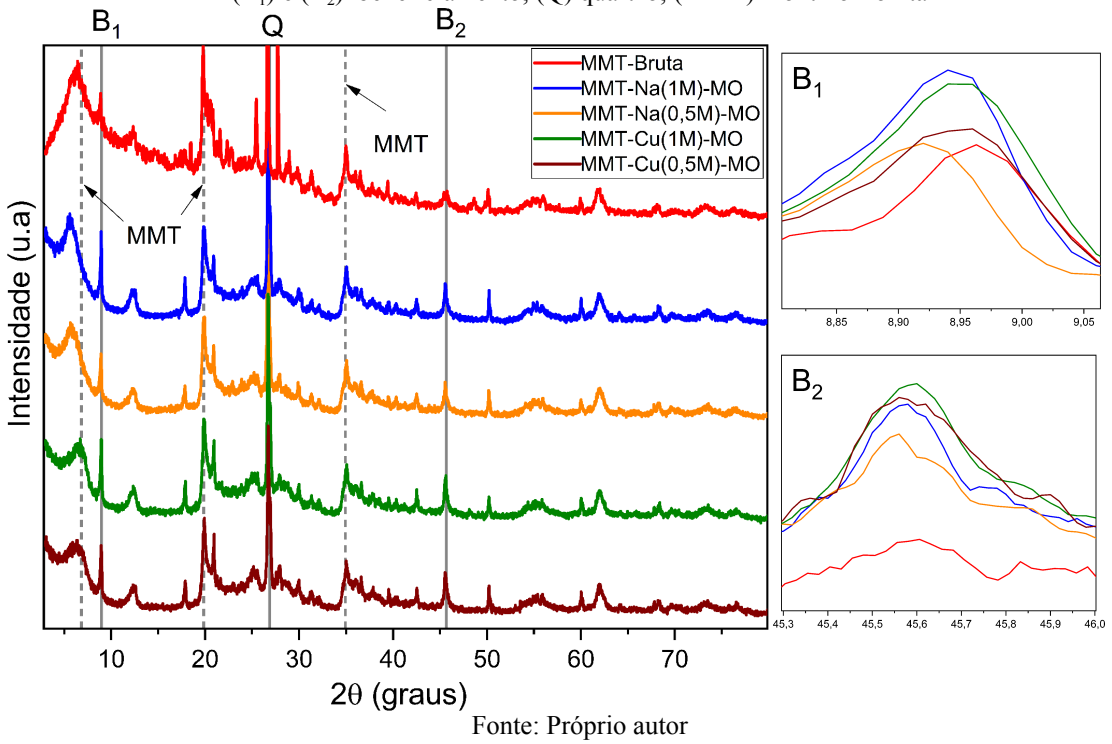
Ainda na Figura 13, foram identificadas as presenças de novos picos (intensos e finos) em 2θ = 8,86°, 20,84° e 45,47° destacados na imagem como "B_1", "B_2" e "B_3". Estas reflexões podem estar diretamente atreladas ao tratamento do argilomineral bruto com Na^+ e Cu^{2+}, cátions estes que uma vez presentes nas amostras, conferiram estas novas reflexões observadas.

Dessa forma, é possível considerar que o processo de beneficiamento da argila com os íons de sódio, seguindo o método convencional, foi realizado de forma satisfatória. Estes resultados estão em concordância comparativa com a informação na literatura, assim como com as cartas cristalográficas da MMT (IDCC nº 00.029.1498) e da MMT-Na (IDCC nº 00.058.2036) (FRANÇA, 2021; OLIVEIRA, 2021). Os mesmos apontam uma maior eficácia no beneficiamento da MMT com Na^{+} e Cu^{2+} a 1 $mol \cdot L^{-1}$ em relação aos íons sob concentração de 0,5 $mol \cdot L^{-1}$.

Observa-se, que para o método de beneficiamento convencional, os picos apresentados referentes aos beneficiamentos com cobre quando comparados com sódio, não obtiveram maior intensidade, apontando que ambos os sais podem ter contribuído de forma semelhante no alargamento do espaço interlamelar da argila MMT KSF. Además, nota-se alguns pequenos deslocamentos no ângulo de 2θ nestes mesmos picos, esta mudança cristalográfica pode ser atribuída ao beneficiamento com sais realizado na matriz de MMT.

As argilas beneficiadas via indução por micro-ondas também foram encaminhadas para a análise via DRX, cujo difratograma é apresentado na Figura 14.

Figura 14 -Difratograma de raios X comparativo das argilas beneficiadas, via método assistido por micro-ondas. (B_1) e (B_2) beneficiamento; (Q) quartzo; (MMT) montmorilonita



Fonte: Próprio autor

De forma semelhante à Figura 13, na Figura 14 é possível observar reflexões em 2θ = 6,93°, 19,97° e 35,02° que indicam que o material trata-se de uma montmorilonita (FRANÇA,

2021; OLIVEIRA, 2021). Además, este difratograma también elucida reflexões 2θ = 8,94° e 45,50° destacados como "B_1" e "B_2", assim como deslocamentos na faixa de 2θ de 0,05° em "B_1". Similarmente aos picos na Figura 13, são observadas linhas referentes ao beneficiamento, via método de indução por micro-ondas, indicando que esta metodologia foi efetiva na incorporação dos cátions de Na^+ e Cu^{2+} na estrutura do argilomineral.

Através dos dados obtidos, é possível considerar que o processo de beneficiamento da argila com os íons de sódio, seguindo o método assistido por micro-ondas, foi realizado de forma satisfatória, devido à diferença na intensidade apresentada pelos picos após o processo de beneficiamento. Estes resultados apontaram uma maior eficácia no beneficiamento da MMT, via indução por micro-ondas, com cátions de sódio e cobre a 1 $mol \cdot L^{-1}$, em contrapartida aos íons sob concentração de 0,5 $mol \cdot L^{-1}$.

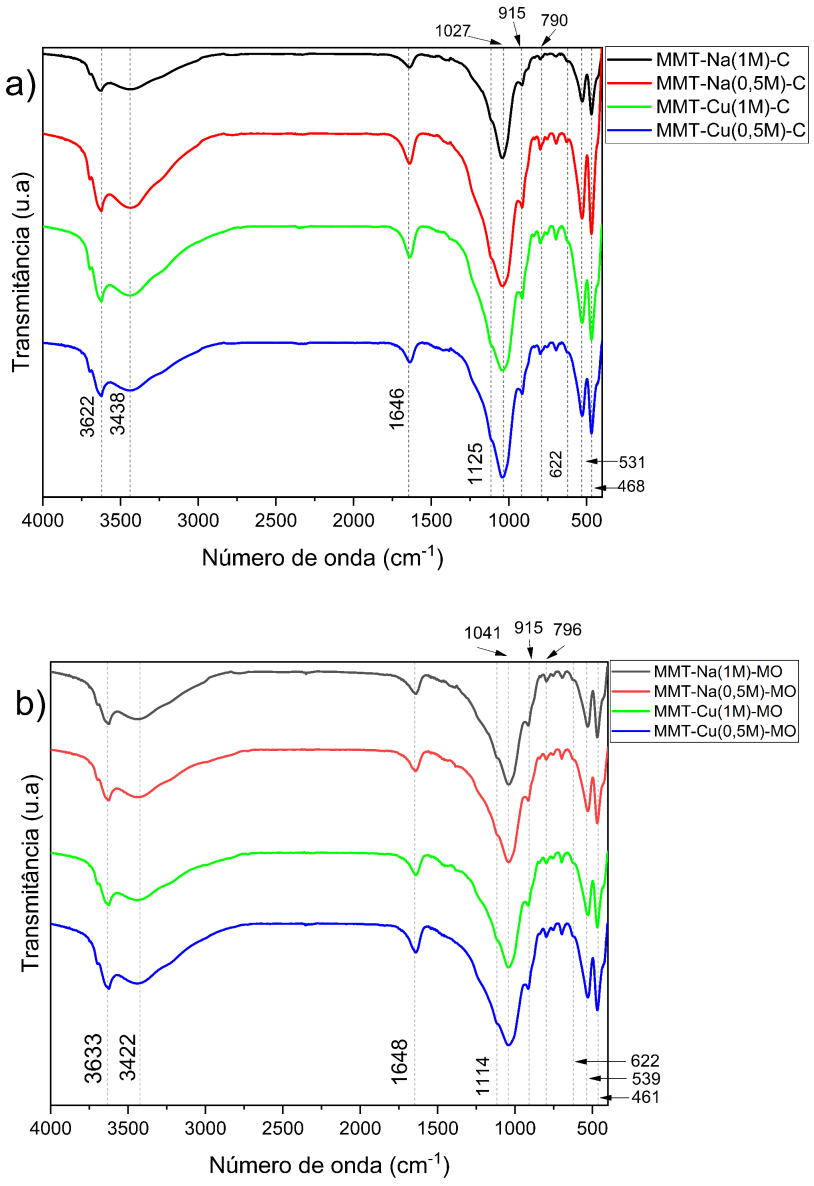
Observa-se também que para o método de beneficiamento via micro-ondas, os picos apresentados referentes aos beneficiamentos com cobre quando comparados com sódio, não obtiveram maior intensidade na maioria dos picos, assim como houveram pequenos deslocamentos no ângulo de 2θ. Estas mudanças cristalográficas podem ser atribuídas ao beneficiamento com sais realizado na matriz de MMT KSF, tal qual no método convencional.

De forma geral, englobando todos os sólidos submetidos ao processo de beneficiamento, aqueles que seguiram o método convencional, evidenciaram maiores intensidades nos picos de DRX referentes a este processo (Figuras 13 e 14). Evidenciando assim, que o método convencional permitiu adicionar mais cátions ao espaço interlamelar do material bruto, se sobressaindo ao método induzido por micro-ondas, nos parâmetros utilizados. Referente aos cátions, em ambos os métodos de beneficiamento, tanto o sódio quanto o cobre demonstraram absorvidade pela argila MMT de forma semelhante, devido a ambos possuírem intensidades análogas em seus picos específicos demonstrados nas análises por DRX.

As argilas obtidas nesta etapa de beneficiamento foram submetidas a análise por FTIR. A Figura 15 permite observar que, independentemente do tipo de cátion interlamelar inserido, os espectros vibracionais dos sólidos apresentaram semelhanças, com absorções notáveis em ~3600 cm^{-1} atribuídas ao estiramento da ligação Al-OH e em ~3400 cm^{-1} à ligação OH da água. As faixas espectrais destacadas na região de ~1640 e 915 cm^{-1} foram identificadas como sendo associadas às deformações das ligações OH da água e OH ligadas ao cátion metálico da folha octaédrica, Al-OH, respectivamente (OLIVEIRA, 2021). As absorções apresentadas em 1027 e 1041 cm^{-1}, bem como em 1125 e 1114 cm^{-1}, correspondem aos estiramentos simétrico

e antissimétrico da ligação Si-O-Si, respectivamente. Simultaneamente, podem ser observadas duas outras bandas: uma a 790 cm^{-1} relacionada à vibração Al-O-Si no plano e outra a 622 cm^{-1} associada às vibrações Al-O fora do plano e às vibrações Si-O. Por fim, as absorções em 530 cm^{-1} e 460 cm^{-1} são atribuídas às deformações Al-O-Si e Si-O-Si, respectivamente (OLIVEIRA, 2021).

Figura 15 -Gráficos de infravermelho das MMTs beneficiadas pelo (a) método convencional e (b) método assistido por micro-ondas.



Fonte: Próprio autor

Ao realizar a associação entre os dados apresentados pelo FTIR e DRX, é possível suportar que o material argiloso trabalhado (montmorilonita KSF) possui a MMT presente em sua composição.

5.3. Modificação química da MMT

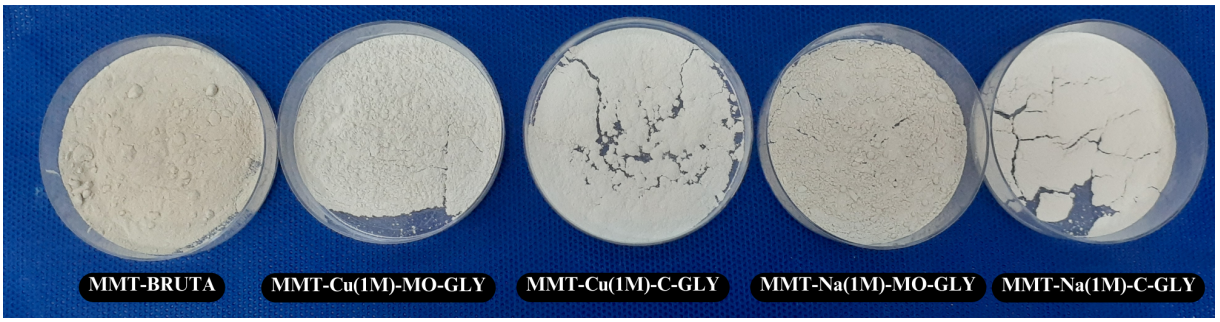
5.3.1 Processo de modificação química

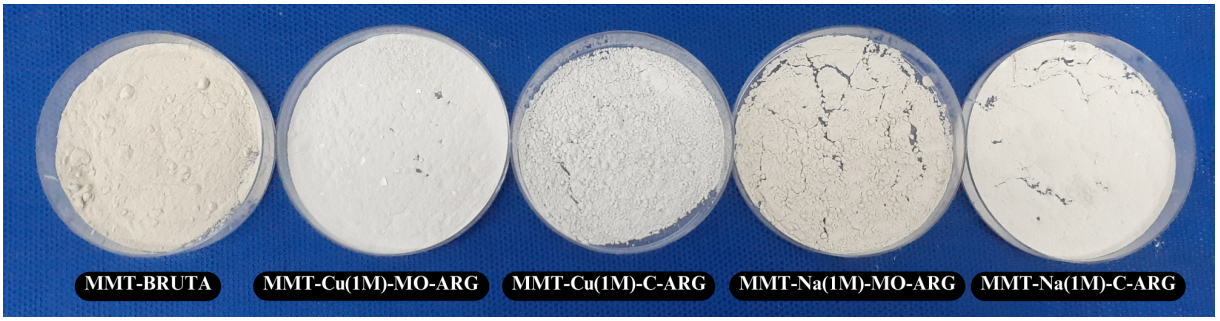
A etapa de modificação química da argila com aminoácido de glicina (GLY) e arginina (ARG), ambas em sua forma catiônica, é a principal etapa deste estudo, uma vez que, permitirá a síntese de um material híbrido a base do argilomineral MMT com potencial veiculamento de biomoléculas de interesse em estudos futuros.

Para a realização desta modificação, foram utilizados precursores de MMT beneficiada, obtidos na etapa anterior, tratados com solução de Na^{+} e Cu^{2+} à 1 $mol \cdot L^{-1}$ feitos tanto pelo método convencional, quanto por indução via micro-ondas. Estes sólidos foram escolhidos como precursores, por apresentarem na análise por DRX, reflexões referentes ao beneficiamento mais intensas quando comparados aos de 0,5 $mol \cdot L^{-1}$, o que demonstra uma maior presença destes mesmos cátions nos espaços interlamelares da argila MMT.

Nesta etapa foram obtidas ao todo oito amostras denominadas conforme o apresentado na Tabela 4. De forma geral o rendimento de massa dos argilominerais modificados quimicamente, tanto para os de GLY, quanto para os de ARG, com todos os precursores, foram acima de 70%, indicando uma efetividade satisfatória de obtenção de produtos, na aplicação da metodologia utilizada. A Figura 18 mostra as argilas quimicamente modificadas com os aminoácidos. Assim como na etapa de beneficiamento, macroscopicamente não é possível observar diferença entre a MMT-Bruta, as argilas beneficiadas e as quimicamente modificadas. Sendo possível observar as diferenças entre os produtos obtidos apenas pelas técnicas de caracterização aplicadas.

Figura 16 - MMTs químicamente modificadas com aminoácidos



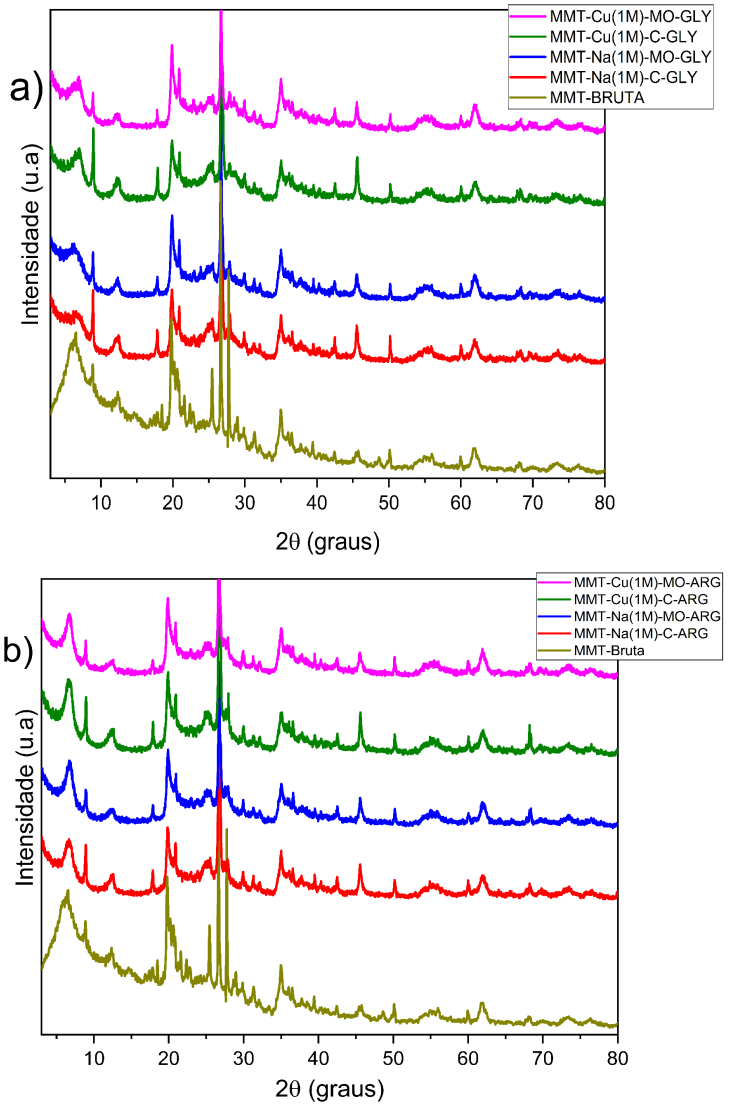


Fonte: Próprio autor

5.3.2 Caracterizações da MMT

As argilas submetidas à modificação química, com os precursores beneficiados com Na^{+} e Cu^{2+} , foram encaminhadas para análise por DRX. A Figura 17 apresenta os difratogramas obtidos para os sólidos modificados com GLY e ARG.

Figura 17 - Difratograma de raios X comparativo das argilas modificadas quimicamente com (a) GLY e (b) ARG

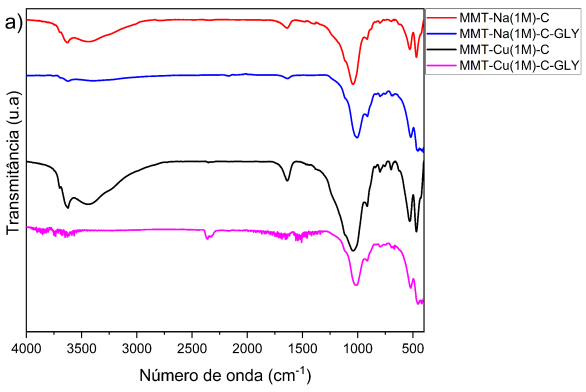


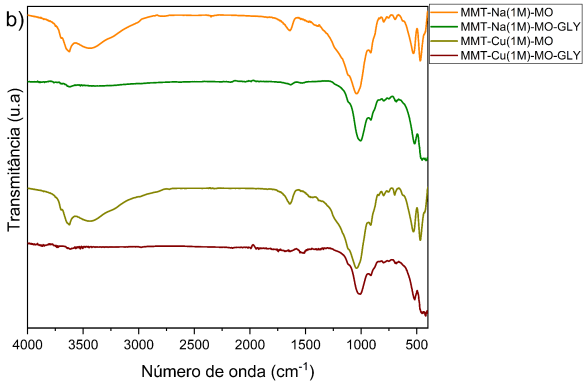
Fonte: Próprio autor

Observando os picos de reflexão basal (d_{001}) da argila MMT, em 2θ de 3° a 9° na Figura 17, é possível analisar cristalograficamente mudanças no espaço interlamelar da argila. O deslocamento da banda de reflexão basal, indica diretamente a intercalação na estrutura da argila quando modificada quimicamente (PIRESA, 2018). Na Figura 17 (a) e (b), não foi possível identificar deslocamentos nas reflexões basais dos sólidos quimicamente modificados, apenas a redução de sua intensidade, isto indica que a absorção da GLY pela MMT pode ter ocorrido através de interações eletrostáticas. Esse resultado, associado às análises de FTIR, posteriormente discutidas, podem ser um indicativo de que os aminoácidos glicina e arginina estão interagindo com a superfície do argilomineral por interações eletrostáticas, não estando presentes na região interlamelar da MMT.

As argilas modificadas quimicamente também foram submetidas a análise por FTIR. As Figuras 18 e 19 mostram os dados obtidos na análise dos materiais modificados com GLY e ARG. Em todos os sólidos obtidos, é possível observar as banda características da MMT em ~1000 cm^{-1}, que é atribuída à vibração de alongamento dos grupos Si–O, em ~915 cm^{-1} referente à vibração das ligações Al–Al–OH, por fim ~540 e ~430 cm^{-1} relacionadas à vibração dos grupos Si–O–Al e Si–O–Si. O encurtamento de duas bandas em 3600-3700 cm^{-1} e aumento em 430-520 cm^{-1}, em relação aos picos dos sólidos de partida, além de pequenas mudanças não destacáveis, podem ser explicadas devido a sobreposição dos picos referentes à MMT em relação às absorções dos próprios aminoácidos. Como não foi detectável nenhuma banda relacionada especificamente aos aminoácidos GLY e ARG, pode-se deduzir que a quantidade de ambas as biomoléculas inseridas não foi suficiente para observá-las via FTIR.

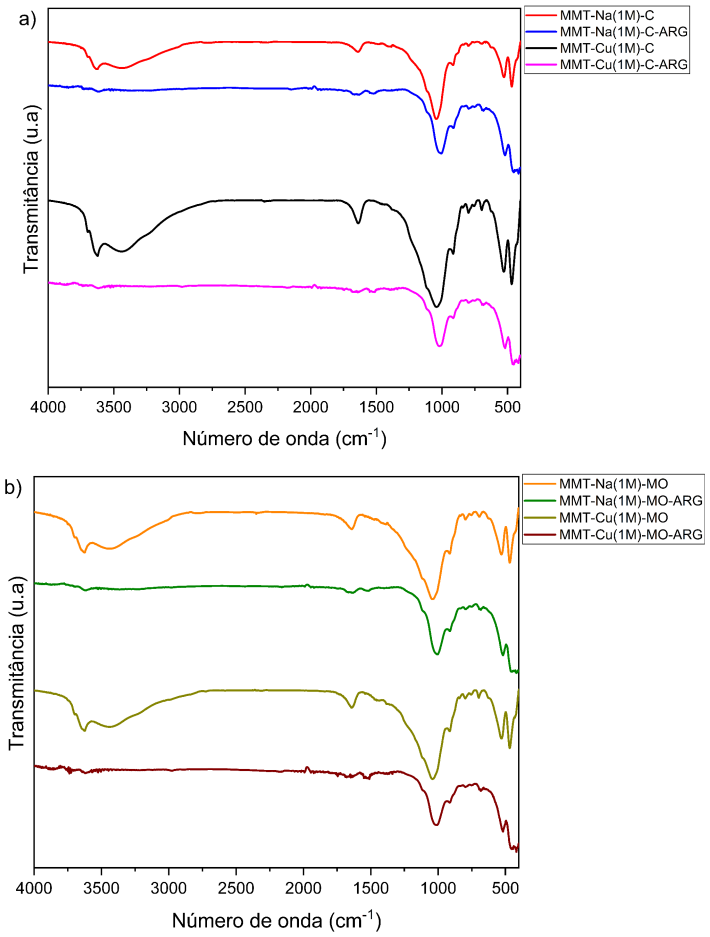
Figura 18 - Gráficos de infravermelho das argilas quimicamente modificadas com GLY, (a) método convencional e (b) micro-ondas





Fonte: Próprio autor

Figura 19 - Gráficos de infravermelho das argilas quimicamente modificadas com ARG, (a) método convencional e (b) micro-ondas



Fonte: Próprio autor

Por fim, ao relacionar os dados obtidos por ambas as técnicas de caracterização, sob todas as etapas, foi possível observar que embora a matriz de argilomineral montmorilonita utilizada, MMT KSF, possuir CTC abaixo da média, em comparação com outras fontes, foi possível utilizá-la como material base no intercalamento com os aminoácidos GLY e ARG.

Ficando como perspectiva aferir a quantidade de nitrogênio presente nos sólidos modificados obtidos em uma nova análise de CHN.

Por possuir essa característica de confinar o aminoácido arginina em seu espaço interlamelar, a MMT KSF se mostrou um promissor veículo carregador de biomoléculas, uma vez que tendo este aminoácido com nitrogênio quaternário presente em sua estrutura, a mesma poderia estabelecer o confinamento e liberação controlada de biomoléculas específicas. Porém, os dados obtidos apontam que o sucesso da obtenção deste material híbrido argiloso, se deu de maneira ainda não satisfatória, quando comparada com outros estudos com metodologias semelhantes como Oliveira, (2023) e Piresa, (2018).

6. CONCLUSÃO

Através dos dados obtidos, foi possível concluir que a argila MMT KSF utilizada nas etapas de modificação apresentou uma capacidade de troca catiônica abaixo do valor médio em comparação com outros argilominerais com montmorilonita em sua composição. Porém, este baixo valor de CTC não foi impeditivo na realização do beneficiamento da MMT com cátions de sódio e cobre.

O método de beneficiamento assistido por micro-ondas, permitiu um maior rendimento de massa em relação ao método convencional, assim como uma redução significativa no tempo de execução do tratamento. Porém os resultados das caracterizações por FTIR e DRX evidenciaram uma maior efetividade para o método convencional. Além disso, ambos os íons de sódio e cobre demonstraram ser adsorvidos pelo argilomineral de forma análoga.

O processo de modificação da argila MMT com o aminoácido arginina foi identificado através de mudanças nas análises de DRX e FTIR, entre os materiais obtidos e os sólidos de partida. Portanto, conclui-se que foi possível sintetizar uma argila com potencial uso como veículo carregador de biomoléculas.

Fica-se como perspectiva de estudos futuros a melhor compreensão do processo de modificação química e beneficiamento, através da aplicação de outras técnicas de caracterização na MMT, bem como a investigação do processo de absorção, veiculação e liberação de outras biomoléculas mais complexas.

7. REFERÊNCIAS

ATKINS, P.; JONES, L. **Princípios de Química: Questionando a Vida e o Meio Ambiente**. Porto Alegre: Bookman, 2006.

BRIGATTI, M. F.; GALÁN, E.; THENG, B. K. G. Structure and Mineralogy of Clay Minerals. **Developments in Clay Science**, 1 jan. 2013. v. 5, p. 21–81. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B978008098258800002X>.

CHOTPANTARAT, S.; KIATVARANGKUL, N. Facilitated transport of cadmium with montmorillonite KSF colloids under different pH conditions in water-saturated sand columns: Experiment and transport modeling. **Water Research**, dez. 2018. v. 146, p. 216–231. Acesso em: 13 fev. 2020.

DAWSON, J. I.; OREFFO, R. O. C. Clay: New Opportunities for Tissue Regeneration and Biomaterial Design. **Advanced Materials**, 31 maio. 2013. v. 25, n. 30, p. 4069–4086. Acesso em: 13 abr. 2021.

FONSECA, M. G. Da; AIROLDI, C. Híbridos inorgânico-orgânicos derivados da reação de filossicatos com organossilanos. **Química Nova**, out. 2003. v. 26, n. 5, p. 699–707. Acesso em: 15 set. 2021.

FRANÇA, D. De B. Argilominerais modificados com sais de amônio e quitosana por reações em micro-ondas como adsorventes para diclofenaco de sódio. **repositorio.ufpb.br**, 16 abr. 2021. Disponível em: <https://repositorio.ufpb.br/jspui/handle/123456789/21059>. Acesso em: 16 abr. 2023.

GALAMBOŠ, M. *et al.* Cesium sorption on bentonites and montmorillonite K10. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, 19 fev. 2010. v. 284, n. 1, p. 55–64. Acesso em: 25 abr. 2023.

GHADIRI, M.; CHRZANOWSKI, W.; ROHANIZADEH, R. Biomedical applications of cationic clay minerals. **RSC Advances**, 2015. v. 5, n. 37, p. 29467–29481.

ITO, T. *et al.* Skin penetration by indomethacin is enhanced by use of an indomethacin/smectite complex. **Journal of Supramolecular Chemistry**, 1 jul. 2001. v. 1, n. 4-6, p. 217–219. Acesso em: 25 abr. 2023.

JOHAN ALEXANDER HUISMAN *et al.* Surface Properties of Clay Minerals. **Developments in Clay Science**, 1 jan. 2015. p. 5–31. Acesso em: 24 abr. 2023.

JOSÉ, N. M.; PRADO, L. A. S. De A. Materiais híbridos orgânico-inorgânicos: preparação e algumas aplicações. **Química Nova**, mar. 2005. v. 28, n. 2, p. 281–288.

LIN, F.-C. *et al.* A study of purified montmorillonite intercalated with 5-fluorouracil as drug carrier. **Biomaterials**, 1 maio. 2002. v. 23, n. 9, p. 1981–7. Acesso em: 25 abr. 2023.

MACHADO, M. C. P. *et al.* Estudo do comportamento e caracterização de argilas bentoníticas após processo de liofilização. **Cerâmica**, jun. 2018. v. 64, n. 370, p. 207–213. Acesso em: 10 mar. 2023.

MATIN HAJJIZADEH *et al.* Amino Acid Modified Bentonite Clay as an Eco-Friendly Adsorbent for Landfill Leachate Treatment. **Polish Journal of Environmental Studies**, 5 ago. 2020. v. 29, n. 6, p. 4089–4099. Acesso em: 20 set. 2023.

MENG, N. *et al.* Preparation and characterization of Lecithin–heparin intercalated in montmorillonite nanocomposite. **Applied Clay Science**, set. 2018. v. 162, p. 454–460. Acesso em: 16 abr. 2023.

OLIVEIRA, K. C. B. F. *et al.* Immobilization of biomolecules on natural clay minerals for medical applications. **International Journal of Advances in Medical Biotechnology - IJAMB**, 14 mar. 2018. v. 1, n. 1, p. 31. Acesso em: 16 abr. 2023.

OLIVEIRA, L. H. De. Híbridos de nerolidol ou digluconato de clorexidina com bentonita como agentes antibacterianos e híbridos de montmorillonitas/RNA. **repositorio.ufpb.br**, 13 dez. 2021. Disponível em: <https://repositorio.ufpb.br/jspui/handle/123456789/25518>. Acesso em: 16 abr. 2023.

PAIVA, L. B. De; MORALES, A. R.; DÍAZ, F. R. V. Argilas organofílicas: características, metodologias de preparação, compostos de intercalação e técnicas de caracterização. **Cerâmica**, 1 jun. 2008. v. 54, p. 213–226. Disponível em: <https://www.scielo.br/j/ce/a/qL5QjKrTn76BkYv4Q3yLKgB/?lang=pt>. Acesso em: 11 nov. 2021.

PIRES, J.; JUŹKÓW, J.; PINTO, M. L. Amino acid modified montmorillonite clays as sustainable materials for carbon dioxide adsorption and separation. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, 1 maio. 2018. v. 544, p. 105–110. Acesso em: 16 set. 2023.

RAMOS, M. E.; HUERTAS, F. J. Adsorption of glycine on montmorillonite in aqueous solutions. **Applied Clay Science**, ago. 2013. v. 80-81, p. 10–17. Acesso em: 16 abr. 2023.

RUTKOWSKI, P. Pyrolytic behavior of cellulose in presence of montmorillonite K10 as catalyst. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, 1 nov. 2012. v. 98, p. 115–122. Acesso em: 25 abr. 2023.

PRSYBYCIEM, M. *et al.* Experimentação investigativa no ensino de química em um enfoque CTS a partir de um tema sociocientífico no ensino médio. **Revista Electrónica de Enseñanza de las Ciencias**, 2018. v. 17, n. 17, p. 602–625. Disponível em: <http://reec.uvigo.es/volumenes/volumen17/REEC_17_3_5_ex1433.pdf>.

SILVA, A. P. N. **Absorventes para fármacos à base de argilominerais**. 2020. 65 p. TCC (Bacharelado) - Química, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2020.

SHADPOUR MALLAKPOUR; DINARI, M. Preparation and characterization of new organoclays using natural amino acids and Cloisite Na+. **Applied Clay Science**, 1 fev. 2011. v. 51, n. 3, p. 353–359. Acesso em: 20 set. 2023.

SILVA, A. P. N. D. ADSORVENTES PARA FÁRMACOS À BASE DE ARGILOMINERAIS. 2020. p. 65.

SILVIE VALLOVÁ *et al.* Correction to: Removal of analgesics from aqueous solutions onto montmorillonite KSF. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, 3 maio. 2021. Acesso em: 25 abr. 2023.

SOLTAN, Y. A. *et al.* Potential of montmorillonite modified by an organosulfur surfactant for reducing aflatoxin B1 toxicity and ruminal methanogenesis in vitro. **BMC Veterinary Research**, 3 nov. 2022. v. 18, n. 1. Acesso em: 17 abr. 2023.

SOUZA, L. O. De; SILVA, F. C. V. Da; SIMÕES NETO, J. E. O contrato didático na abordagem das propriedades periódicas dos elementos químicos. **Revista de Ensino de Ciências e Matemática**, 7 out. 2019. v. 10, n. 5, p. 237–252. Acesso em: 23 mar. 2023.

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

TOURNASSAT, Christophe et al. (org.). **Natural and engineered clay barriers**. Amsterdam: Elsevier, 2015 b. (Developments in clay science Volume 6).E-book.

VIEIRA, B. F. G. Caracterização de cerâmicos filossilicatos cauliníticos após sinterização e avaliação de suas propriedades para aplicações eletrônicas. **lume.ufrgs.br**, 2019. Disponível em: <http://hdl.handle.net/10183/211405>. Acesso em: 16 abr. 2023.

WU, C.-J. *et al.* Development of Biomedical Polymer-Silicate Nanocomposites: A Materials Science Perspective. **Materials**, 28 abr. 2010. v. 3, n. 5, p. 2986–3005. Acesso em: 25 abr. 2023.