



UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA



DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

SISTEMAS BENTONITA SÓDICA/QUITOSANA OBTIDOS POR MICRO-ONDAS
APLICADOS COMO ADSORVENTES PARA CORANTE ANIÔNICO

Jefferson Cristiano Sousa da Silva

SAPIENTIA AEDIFICAT

João Pessoa – PB – Brasil

Agosto/2018



UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA



DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

SISTEMAS BENTONITA SÓDICA/QUITOSANA OBTIDOS POR MICRO-ONDAS
APLICADOS COMO ADSORVENTES PARA CORANTE ANIÔNICO

Jefferson Cristiano Sousa da Silva*

- Dissertação de Mestrado submetida ao Programa de Pós-Graduação em Química do DQ/CCEN/UFPB, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Química, na área de Química Inorgânica.

SAPIENTIA AEDIFICAT

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Maria Gardênnia da Fonseca

Co-orientador: Prof. Dr. Francisco de Assis Rodrigues Pereira

Área de Concentração: Química Inorgânica

*Bolsista Capes

*João Pessoa – PB – Brasil
Agosto / 2018*

**Catalogação na publicação
Seção de Catalogação e Classificação**

S586s Silva, Jefferson Cristiano Sousa da.

Sistemas bentonita sódica/quitosana obtidos por
micro-ondas aplicados como adsorventes para corante
aniônico / Jefferson Cristiano Sousa da Silva. - João
Pessoa, 2018.

98 f. : il.

Orientação: Maria Gardênnia da Fonseca.

Coorientação: Francisco de Assis Rodrigues Pereira.

Dissertação (Mestrado) - UFPB/CCEN.

1. Bentonita. 2. Nanobiocompósitos. 3. Micro-ondas. 4.
Adsorção. 5. Corantes. I. Fonseca, Maria Gardênnia da.
II. Pereira, Francisco de Assis Rodrigues. III. Título.

UFPB/BC

**SISTEMAS BENTONITA SÓDICA/QUITOSANA OBTIDOS POR MICRO-ONDAS
APLICADOS COMO ADSORVENTES PARA CORANTE ANIÔNICO**

Dissertação de Mestrado apresentada pelo aluno Jefferson
Cristiano Sousa da Silva e aprovada pela banca examinadora em
24 de agosto de 2018.

Maria Gardênnia da Fonseca

Profa. Dra. Maria Gardênnia da Fonseca
Orientadora/Presidente



Dr. Francisco de Assis Rodrigues Pereira
Co-Orientador

Edson Cavalcanti da Silva Filho

Prof. Dr. Edson Cavalcanti da Silva Filho
Examinador



Profa. Dra. Ana Paula de Melo Alves Guedes
Examinadora

“O correr da vida embrulha tudo, a vida é assim: esquenta e esfria; aperta e daí afrouxa, sossega e depois desinquieta. O que ela quer da gente é coragem.”

Guimarães Rosa

DEDICATÓRIAS

Sei que você, aonde quer que esteja, está muito feliz pela realização de mais um objetivo. Por isso, é para você, minha avó Odaleia Gomes (*in memoriam*).

Dedico este trabalho aos meus pais Gilberto Cristiano e Maria da Conceição, por todo amor, otimismo e torcida para concretização deste sonho.

AGRADECIMENTOS

- Agradeço a Deus por ter me possibilitado chegar até aqui, por ter me ajudado nos momentos difíceis no decorrer desse curso de mestrado, bem como pelo privilégio de chegar nessa fase de conclusão final, e acima de tudo por ter me ajudado a superar as minhas limitações e persistir frente aos obstáculos.
- Aos meus pais Gilberto e Maria da Conceição por acreditarem que eu conseguia concluir este trabalho, pelas palavras de força e otimismo, por terem me incentivado a continuar nos momentos em que pensei em desistir, por ampliarem a minha visão, por terem contribuído significativamente para que este momento se concretizasse, por sonharem juntos comigo.
- Ao meu irmão Anderson Cristiano pelo apoio e torcida, principalmente nessa reta final.
- À Prof^a Dr^a Maria Gardênnia da Fonseca pela orientação, apoio, compreensão e por ter contribuído significativamente para construção deste trabalho.
- Ao co-orientador Dr. Francisco de Assis Rodrigues Pereira pelo apoio e orientação no desenvolvimento desta dissertação, bem como pelo auxílio nas dúvidas decorrentes da pesquisa.
- Aos membros da banca de qualificação Prof^a Dr^a Ana Paula de Melo Alves Guedes e Prof^a Dr^a Karen Cacilda Weber pela disponibilidade e contribuições para melhoria deste trabalho.
- Ao Prof. Dr. Edson Cavalcanti da Silva Filho (UFPI), pela presteza na realização das análises termogravimétricas, bem como no aceite em participar da banca de defesa final da dissertação.
- À minha amiga Saloana que tive o privilégio de conhecer ao longo do mestrado e se tornar uma amiga pra vida, muito grato pelo carinho, pelos momentos juntos e pela disponibilidade em ajudar, te admiro demais.

- À toda equipe de professores, estudantes e funcionários que fazem parte do Núcleo de Pesquisa e Extensão de Combustíveis e de Materiais – LACOM, em especial: Deoclecio, Ana Rita, Suelen, Laís, Gabrielly e Nadja.
- À dona Jô por encantar o Lacom com sua presença e palavras de incentivo.
- As minhas amigas Deise, Wingrid, Sayonara, Samara, Thayana Jadleny, Jadely, Talissa e Patrícia, e aos meus amigos Allison e Joel, vocês são de grande importância na minha vida, muito grato por vocês existirem.
- À gestora Suely Lima e a toda equipe de professores e alunos que fazem parte da Escola de Referência em Ensino Médio Manoel Bacelar no estado de Pernambuco, em que tive à honra de conviver e desenvolver um trabalho gratificante ao longo do ano de 2017.
- À gestora Eliane, bem como a toda equipe que fazem parte do meu convívio atual de trabalho na Escola Santos Cosme e Damião no estado de Pernambuco, muito grato pelo carinho, apoio e torcida para conclusão deste curso de mestrado.
- À Capes pelo incentivo financeiro concedido e ao Programa CAPES/COFECUB - Projeto 835/15, pelo apoio nas análises.
- Ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal da Paraíba, especialmente aos professores que contribuíram significativamente para o meu aprendizado e amadurecimento.
- A todos os meus professores do ensino fundamental e médio, que contribuíram dentro das condições possíveis, para que eu chegasse até aqui.
- Enfim, agradeço a todos que durante essa caminhada contribuíram direta e indiretamente para o meu crescimento como ser humano e profissional. Gratidão.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS.....	xi
LISTA DE TABELAS	xiv
LISTA DE ABREVIACÕES E SIGLAS.....	xvi
RESUMO	xvii
ABSTRACT	xviii
CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO.....	19
1 Introdução.....	20
1.1 Objetivos.....	21
1.1.1 Objetivos gerais.....	21
1.1.2 Objetivos específicos.....	22
CAPÍTULO 2 – FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	23
2 Fundamentação teórica.....	24
2.1 Bentonita: definição, estrutura e propriedade.....	24
2.2 Quitosana.....	27
2.3 Nanocompósito bentonita/quitosana	29
2.4 Remoção de corantes por adsorção.....	34
CAPÍTULO 3 - METODOLOGIA EXPERIMENTAL.....	38
3 Metodologia experimental.....	39
3.1 Materiais e reagentes químicos.....	39
3.2 Síntese do nanocompósito bentonita / quitosana	39
3.2.1 Preparação da solução de quitosana.....	39
3.2.2 Rota reacional no Micro-ondas	40
3.3 Técnicas de caracterização.....	42
3.3.1 Difratometria de raios X (DRX)	42
3.3.2 Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).....	42
3.3.3 Análise Termogravimétrica (TG)	42
3.3.4 Análise Elementar (CHN)	43
3.3.5 Espectroscopia de absorção molecular na região do ultravioleta e visível (UV-Vis)	43
3.4 Obtenção das Isotermas: Ensaios de Adsorção do corante Violeta 5 R.....	43
3.4.1 Efeito do pH.....	43
3.4.2 Efeito da massa.....	44

3.4.3 Efeito do tempo de contato.....	45
3.4.4 Efeito da concentração do corante.....	46
3.5. Tratamento de dados	47
3.5.1 Equilíbrio e cinética de adsorção.....	47
3.5.1.1 Biossorção e cinética de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem.....	47
3.5.1.1.1 Equação cinética de pseudo-primeira ordem.....	47
3.5.1.1.2 Equação cinética de pseudo-segunda ordem.....	48
3.5.2 Modelos de equilíbrio.....	48
3.5.2.1 Isoterma de Langmuir.....	48
3.5.2.2 Isoterma de Freundlich	49
CAPÍTULO 4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	51
4 Resultados e discussão.....	52
4.1 Difratometria de raios X.....	52
4.2 Espectroscopia de absorção no infravermelho (FTIR)	57
4.3 Análise elementar (CHN).....	61
4.4 Análise termogravimétrica.....	63
4.5 Ensaios de adsorção do corante violeta 5 R.....	67
4.5.1 Avaliação do efeito do pH.....	68
4.5.2 Avaliação do efeito da massa.....	70
4.5.3 Cinética de adsorção	74
4.5.4 Isoterma de concentração.....	77
4.6 Caracterização dos sólidos contendo o corante aniónico.....	78
4.6.1 Difratometria de raios X	78
4.6.2 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho	80
CAPÍTULO 5 – CONCLUSÕES.....	82
5 Conclusões.....	83
CAPÍTULO 6 –REFERÊNCIAS.....	84
ANEXOS	95

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Representação esquemática estrutural da (a) folha tetraédrica e (b) folha octaédrica.....	25
Figura 2 - Modelo estrutural dos filossilicatos dos tipos (a) 1:1 e (b) 2:1.....	25
Figura 3 - Modelo esquemático da estrutura da montmorillonita.....	27
Figura 4 - Estrutura da cadeia polimérica da QUI em meio ácido.....	28
Figura 5 - Tipos de estruturas de nanocompósitos produzidos da relação polímero/argila.....	29
Figura 6 - Representação dos primeiros nanocompósitos obtidos do tipo: QUI/MMT em (a) monocamada e (b) bicamada de quitosana.....	32
Figura 7 - Estrutura e esquema de adsorção de íons Cr(VI) do nanocompósito bentonita/quitosana.....	33
Figura 8 - Estrutura química do (a) corante ácido e (b) corante azóico.....	36
Figura 9 - Reator hidrotermal de micro-ondas RHM – 100 fabricado pela Inove produtos e tecnologia.....	41
Figura 10 - Fluxograma experimental do estudo de adsorção de pH.....	44
Figura 11 - Fluxograma experimental do estudo de adsorção de massa.....	45
Figura 12 - Fluxograma experimental do estudo de adsorção de tempo e concentração.....	46
Figura 13 - Difratogramas de raios x para as amostras de bentonita sódica, quitosana e os respectivos nanocompósitos a) bentonita sódica b) quitosana c) BENT/QUI 50% d) BENT/QUI 100% e) BENT/QUI 200% f) BENT/QUI 300% em reação de 15 minutos na 2 ^a etapa por micro-ondas.....	53
Figura 14 - Difratogramas de raios x para as amostras de bentonita sódica, quitosana e os respectivos nanocompósitos a) bentonita sódica b) quitosana c)	

BENT/QUI 50% d) BENT/QUI 100% e) BENT/QUI 200% f) BENT/QUI 300% em reação de 30 minutos na 2 ^a etapa por micro-ondas.....	53
Figura 15 - Esquema do processo de intercalação da quitosana na bentonita.....	55
Figura 16 - Representação de nanocompósitos bentonita/quitosana em: a) monocamadas e b) bicamadas.....	56
Figura 17 - Espectros de absorção no infravermelho para as amostras de quitosana para a determinação do grau de desacetilação do biopolímero.....	58
Figura 18 - Espectros de absorção no infravermelho para as amostras de (a) BENT (b) QUI, (c) BENT/QUI (50%), (d) BENT/QUI (100%), (e) BENT/QUI (200%) e (f) BENT/QUI (300%) no tempo de radiação de 15 minutos de micro-ondas.....	59
Figura 19 - Espectros de absorção no infravermelho para as amostras de (a) BENT (b) QUI, (c) BENT/QUI (50%), (d) BENT/QUI (100%), (e) BENT/QUI (200%) e (f) BENT/QUI (300%) no tempo de radiação de 30 minutos de micro-ondas.....	60
Figura 20 - Curvas TG (gráfico preto) e DTG (gráfico vermelho) para as amostras de (a) bentonita e para os nanocompósitos (b) BENT/QUI-50%, (c) BENT/QUI-100%, (d) BENT/QUI-200% e (e) BENT/QUI-300%, sintetizados em 15 minutos.....	63
Figura 21 - Curvas TG (gráfico preto) e DTG (gráfico vermelho) para as amostras de (a) bentonita e para os nanocompósitos (b) BENT/QUI-50%, (c) BENT/QUI-100%, (d) BENT/QUI-200% e (e) BENT/QUI-300%, sintetizados em 30 minutos.....	64
Figura 22 - Efeito do pH na adsorção do corante reativo violeta 5R nas amostras de nanocompósitos nas concentrações de quitosana de a) 50%; b) 100% c) 200% e d) 300% obtidos em 30 min de radiação.....	68
Figura 23 - Isoterma de massa para a capacidade de adsorção do corante Violeta 5R dos nanocompósitos BENT/QUI – 50% (a); BENT/QUI – 100% (b); BENT/QUI – 200% (c) e (d) BENT/QUI – 300%	71

Figura 24 - Eficiências para a remoção do corante Violeta 5R dos nanocompósitos (a) BENT/QUI – 50%, (b) BENT/QUI – 100%, (c) BENT/QUI – 200% e (d) BENT/QUI – 300%.....	72
Figura 25 - Isotermas de tempo para a remoção do corante violeta 5 R em (a) BENT/QUI-50%; (b) BENT/QUI-100%; (c) BENT/QUI-200% e (d) BENT/QUI-300%, com 75 mg do adsorvente à 298 K e em pH 1,0.....	74
Figura 26 - Ajustes dos dados obtidos na isotermas de tempo aos modelos de pseudo-segunda ordem para a adsorção do corante violeta 5 R em (a) BENT/QUI - 50%; (b) BENT/QUI-100%; (c) BENT/QUI-200% e (d) BENT/QUI-300%.....	75
Figura 27 - Isotermas de adsorção do corante violeta 5 R e ajuste dos dados ao modelo de Langmuir (linha vermelha) por regressão não-linear: (a) Bent/Qui-50% (b) Bent/Qui-100% (c) Bent/Qui-200% (d) Bent/Qui-300%	78
Figura 28 - Difratogramas de raios X para as amostras nas condições de equilíbrio de tempo de contato, para (a) bentonita sódica; (b) BENT/QUI 50% (c) BENT/QUI 100% (d) BENT/QUI 200% (e) BENT/QUI 300%.....	79
Figura 29 - Espectros FTIR para as amostras saturadas com corantes violeta 5R para (a) bentonita sódica, (b) BENT/QUI - 50%, (c) BENT/QUI - 100%, (d) BENT/QUI - 200% e (e) BENT/QUI 300%.....	80
Figura 30 - Proposta de interação do nanocompósito bentonita/quitosana e corante violeta 5 R.....	81

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Argilas modificadas como sistema adsorventes para diferentes tipos de corantes.....	37
Tabela 2 - Percentual da CTC versus massa de QUI.....	40
Tabela 3 - Relação entre a distância obtida dos nanocompósitos sintetizados e o ângulo apresentado no plano cristalino (001) em reação de 15 minutos na 2 ^a etapa no micro-ondas.....	54
Tabela 4 - Relação entre a distância obtida dos nanocompósitos sintetizados e o ângulo apresentado no plano cristalino (001) em reação de 30 minutos na 2 ^a etapa no micro-ondas.....	54
Tabela 5 - Relação entre tempo de síntese, método utilizado e espaçamentos basais (d) obtidos na síntese de nanocompósito bentonita/quitosana.....	57
Tabela 6 - Grupos característicos nos espectros de infravermelho para a quitosana, em que v corresponde ao estiramento e δ deformação.....	58
Tabela 7 - Valores obtidos na análise elementar de CHN para os híbridos sintetizados a partir de bentonita e quitosana, nas diferentes concentrações e tempos de radiação.....	62
Tabela 8 - Resultados obtidos das curvas termogravimétricas (TG) e de sua derivada (DTG) da amostra de argila bruta e dos nanocompósitos sintetizados a partir de 15 minutos de radiação de micro-ondas.....	65
Tabela 9 - Resultados obtidos das curvas termogravimétricas (TG) e de sua derivada (DTG) da amostra de argila bruta e dos nanocompósitos sintetizados a partir de 30 minutos de radiação de micro-ondas.....	66
Tabela 10 - Valores relativos à capacidade adsorptiva q e percentual de remoção do corante Violeta 5R com a utilização de 25 mg dos diferentes adsorventes na concentração fixa de $513,85 \text{ mg L}^{-1}$ do corante em pH 1,0.....	73

Tabela 11 - Valores relativos à capacidade adsorptiva q e percentual de remoção do corante Violeta 5R com a utilização de 100 mg dos diferentes adsorventes na concentração fixa de $513,85 \text{ mg L}^{-1}$ do corante em pH 1,0.....	73
Tabela 12 - Parâmetros cinéticos da adsorção do corante aniónico, Violeta - 5R, nos sistemas nanocompósitos sintetizados e também da argila mineral. Dados coletados a partir de solução Violeta – 5R de $505,12 \text{ mg mL}^{-1}$, 75 mg de adsorventes, à 298 K $\pm 1 \text{ K}$, de acordo com os modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem.....	76
Tabela 13 - Comparação entre os valores numéricos da capacidade adsorptiva, experimentais e teóricos, obtidos a partir da equação de pseudo-segunda ordem, para os nanocompósitos híbridos adsorventes.....	77
Tabela 14 - Parâmetros do equilíbrio da adsorção do corante violeta 5 R em BENT/QUI-50%, BENT/QUI-100%, BENT/QUI-200% e BENT/QUI-300% de acordo com o modelo de Langmuir.....	77
Tabela 15 - Valores do espaçamento basal para as amostras dos nanocompósitos bentonita/quitosana nos pontos de saturação dos ensaios de adsorção de tempo de contato.....	79

LISTA DE ABREVIATURA

A - Ampere

BENT - Bentonita

CTC - Capacidade de troca catiônica

DRX - Difratometria de raios X

FTIR - Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier

G.D - Grau de desacetilação

h - horas

min – minutos

MMT - Montmorillonita

nm - Nanômetros

pH - Potencial hidrogeniônico

QUI – Quitosana

TG - Análise termogravimétrica

V - Volt

W – Watt

RESUMO

Título: Sistemas bentonita sódica/quitosana obtidos por micro-ondas aplicados como adsorventes para corante aniónico

Autor: Jefferson Cristiano Sousa da Silva

Orientadores: Prof^a. Dr^a. Maria Gardênnia da Fonseca

Prof. Dr. Francisco de Assis Rodrigues Pereira

Bionanocompósitos derivados da interação de argilominerais com biopolímeros têm sido obtidos e aplicados em adsorção de espécies poluentes e de interesse biológico. O presente trabalho descreve a preparação e caracterização de nanocompósitos quitosana/bentonita aplicados como adsorventes do corante aniónico violeta 5R. Os nanocompósitos quitosana/bentonita foram preparados em proporções de quitonana de 50, 100, 200 e 300% da capacidade de troca catiônica do argilomineral via aquecimento em um reator micro-ondas por 30 min a 323 K. Os compósitos foram caracterizados por análise elementar de CHN, difratometria de raios X, espectroscopia de absorção molecular na região do infravermelho e análise térmica. Os resultados das análises de caracterização confirmam híbridos de intercalação foram obtidos e que estes apresentam propriedades melhoradas em relação aos materiais de partidas utilizados na síntese frente à remoção do corante Violeta 5R. Nestes estudos de adsorção os parâmetros como pH, massa do adsorvente, tempo de contato e concentração inicial foram avaliados. Os resultados obtidos inferem que os nanocompósitos preparados apresentam alta capacidade adsorptiva, podendo chegar a 100% da remoção do adsorbato a partir de 75 mg de adsorvente em pH 1,0. Em relação ao tempo de contato, o modelo cinético de pseudo-segunda ordem adequou-se melhor em relação à cinética de adsorção do corante violeta 5 R. No tangente a isoterma de concentração, os dados se ajustaram ao modelo de Langmuir, corroborando que o processo adsorptivo ocorreu com formação de uma monocamada. Os materiais híbridos sintetizados neste trabalho podem ser aplicados como bons adsorventes na remoção do referido corante de solução aquosa.

Palavras-Chave: Bentonita, nanobiocompósitos, micro-ondas, adsorção, corantes.

ABSTRACT

Title: Bentonite sodium/chitosan systems obtained by microwave applied as adsorbents for anion dye.

Author: Jefferson Cristiano Sousa da Silva

Supervisors: Prof^a. Dr^a. Maria Gardênnia da Fonseca

Prof. Dr. Francisco de Assis Rodrigues Pereira

Bionanocomposites based on the interaction between clay minerals and biopolymers have been applied in adsorption of pollutants and biological species. The present work describes the preparation and characterization of chitosan/bentonite nanocomposites and their application as adsorbents for 5R violet dye. The chitosan/bentonite nanocomposites were prepared in proportions of 50, 100, 200 and 300% of the cation exchange capacity of the clay mineral over microwave heating for 30 min at 323 K. The composites were characterized by elemental analysis of CHN, X-ray diffractometry, infrared absorption spectroscopy and thermal analysis. The characterization confirmed that the formation of intercalation hybrid and that their properties were improved for dye removal. In the adsorption studies parameters such as pH, adsorbent mass, contact time and initial dye concentration were evaluated. The obtained results showed that the prepared nanocomposites presented high adsorptive capacity, being able to reach 100% of the adsorption removal from 75 mg of adsorbent at pH 1.0. In relation to the contact time, the kinetic model of pseudo-second order was better fitted in relation to the adsorption kinetics of the violet dye 5 R. Data were adjusted to the Langmuir model, corroborating that the adsorptive process of the dye reached a monolayer. The hybrid materials synthesized in this work can be applied as good adsorbents for dye removal from aqueous solution.

Keywords: Bentonite, nanobiocomposites, microwave, adsorption, dyes.

Capítulo 1

INTRODUÇÃO

1 INTRODUÇÃO

O desenvolvimento de materiais ecológicos a partir de substâncias biodegradáveis e que possam ter controladas as suas propriedades estruturais e físico-químicas representa atualmente um campo de pesquisa de grande desafio entre cientistas e engenheiros de materiais (HRISTODOR et al., 2012). A quitosana é um biopolímero natural degradável de grande abundância terrestre (KOMI e HAMBLIN, 2016) e representa relevante contribuição no desenvolvimento de nanocompósitos ditos “verdes”, ecologicamente corretos para diversas aplicações (ZHANG et al., 2007; PAN et al., 2011). O interesse na aplicação desse biopolímero também é devido à sua multiplicidade de vantagens, tais como: i) alta disponibilidade; ii) biocompatibilidade; iii) possibilidade de modificações químicas estruturais, etc (KUMAR e KIRAN, 2000).

A obtenção de superfícies modificadas, a partir de materiais naturais, como é o caso de argilominerais, e ainda associadas a biopolímeros como a quitosana torna-se uma promissora alternativa para o desenvolvimento de novos materiais com propriedades melhoradas (ZHAO et al., 2008). A bentonita é uma argila que possui como fase predominante uma esmectita (como o argilomineral montmorillonita), e um material muito aplicado na síntese de nanocompósitos poliméricos (MAITRA et al., 2013). A montmorillonita é formada estruturalmente por camadas tetraédricas de sílica e camadas octaédricas de óxido de alumínio, sendo caracterizada por possuir uma grande capacidade de adsorção de cátions poliméricos em seus espaços interlamelares (MAITRA et al., 2013). Sabe-se que a adição de biopolímeros catiônicos na bentonita é favorecido devido às interações eletrostáticas entre as partículas do argilomineral e a superfície do polímero catiônico. Na superfície do argilomineral, as cargas negativas da sílica são contrabalanceadas por cátions interlamelares. As folhas do argilomineral são mantidas por forças eletrostáticas e de Van der Waals e a junção de folhas pode formar materiais de grande área superficial (chegando a 800 m²/g) (YUANG e SHEN, 2005). Esta característica torna a montmorillonita bastante utilizada como sistemas adsorventes, especificamente em corantes têxteis considerados nocivos ambientalmente e que cada vez mais estão sendo detectados em estações de tratamento de esgoto e águas superficiais.

Atualmente a indústria têxtil tem sido um dos segmentos responsáveis pela produção em grande escala de efluentes líquidos altamente contaminados (YAGUB e al., 2014), sendo de suma importância a busca de soluções para esta problemática, tendo em vista que os corantes sintéticos utilizados como pigmentos têxteis apresentam propriedades que ocasionam danos ao ecossistema aquático tais como: (i) resistência à biodegradação, à fotodegradação e à atuação de agentes oxidantes (ii) toxicidade ocasionada pela presença de metais e (iii) podem apresentar características carcinogênicas e mutagênicas (VERMA et al., 2012) .

A busca de tecnologias inovadoras para solucionar ou minimizar os problemas ambientais decorrentes da variedade e complexidade dos efluentes produzidos nos processos têxteis é de suma importância, visando sempre tratamentos de menor custo, aliado ao tempo e eficácia do procedimento (YAGUB e al., 2014). Todavia, a utilização de um processo único não é suficiente para tratar os diferentes efluentes destinados aos ecossistemas aquáticos, sendo fundamental a atuação conjunta de outros métodos de tratamento visando à otimização dos resultados. (SARATALE et al., 2011).

A preocupação acerca destes contaminantes justifica a necessidade de utilização de substâncias capazes de “sequestrar” estes corantes têxteis do meio aquático, e ainda sejam biodegradáveis no meio-ambiente.

Nesse contexto, o presente trabalho propôs uma nova técnica de intercalação de quitosana de médio peso molecular em bentonita em meio ácido, utilizando-se radiação na faixa das micro-ondas. Diferentes formulações foram preparadas com variação no percentual mássico da quitosana na argila e no tempo de irradiação. Os nanocompósitos obtidos foram caracterizados quanto as suas propriedades estruturais e morfológicas e avaliados na adsorção do corante aniônico reativo violeta 5 R.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo Geral

Preparar nanocompósitos de bentonita/quitosana em rotas reacionais que envolvam a utilização de radiação na faixa das micro-ondas e analisar o potencial destes na adsorção do corante aniônico Violeta 5 R.

1.1.2 – Objetivos Específicos

- Obter nanocompósitos bentonita/quitosana em diferentes concentrações do polímero na argila e em tempos variados utilizando a radiação de micro-ondas;
- Caracterizar os diversos sólidos por meio de técnicas como: Difração de Raios - X (DRX); espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR); análise termogravimétrica (TG) e análise elementar de CHN.
- Estudar a interação entre o corante Violeta 5 R com os nanocompósitos bentonita/quitosana obtidos sob diferentes condições experimentais em que os parâmetros como massa do adsorvente, pH, tempos reacionais e a concentração inicial do corante foram avaliados.
- Ajustar os dados relativos aos processos de adsorção a modelos cinéticos e de equilíbrio.

Capítulo 2

FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 BENTONITA: DEFINIÇÃO, ESTRUTURA E PROPRIEDADES

De acordo com a literatura, a nomenclatura “bentonita” foi utilizada inicialmente para designar um tipo de argila oriunda de uma rocha encontrada em Fort Benton, Wyoming – EUA, no qual apresentava propriedades plásticas e coloidais, bem como a capacidade de aumentar o seu volume na presença de água (BERGAYA et al., 2011).

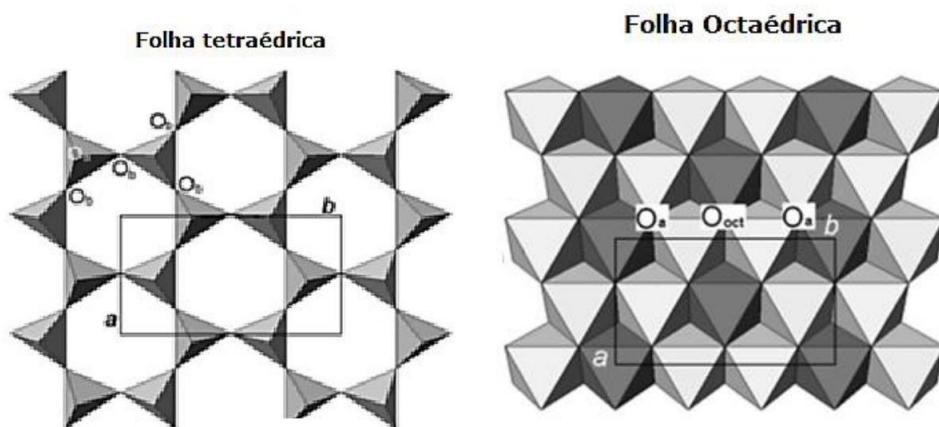
Desde os primórdios das civilizações as argilas são de grande relevância para realização de atividades cotidianas, sendo utilizadas pelo homem nas mais diversas aplicações, como na confecção de instrumentos domésticos e ornamentações de barro. Outros aspectos favoráveis incluem a obtenção em grande escala, considerável custo benefício, além de apresentar propriedades químicas e físicas atrativas para o investimento de pesquisas na produção de materiais modificados. (BERGAYA et al., 2011).

Conceitualmente existe uma diferença muito importante a ser considerada nas terminologias “Argila” e “Argilomineral”, em conformidade com os Comitês de nomenclatura da AIPEA (*Association Internationale pour l'Estude des Argiles*) e CMS (*Clay Minerals Society*). O termo “argila” é utilizado para designar um material de origem natural, constituído essencialmente de minerais de granulometria fina, que em geral apresentam plasticidade em meio aquoso, porém em contrapartida apresentam o aspecto endurecido quando submetidos a fontes de energia térmica. (GUGGENHEIM e MARTIN, 1995). Por sua vez, “argilomineral” corresponde a propriedades cristalográficas, ou seja, pontuam características microscópicas, no qual se apresenta sob o aspecto de partículas cristalinas pequenas, com uma dimensão abaixo de 2 μm (BERGAYA et al., 2011). Em decorrência da sua estrutura cristalina ocorrem influências diretas na propriedade do material, que propiciam a granulometria e forma da partícula, grande área superficial, bem como propriedades específicas para diversas aplicabilidades, englobando viscosidade, coloração, plasticidade, absorção e pH (BERGAYA et al., 2011).

Os argilominerais são filossilicatos, os quais são constituídos por duas estruturas primordiais: uma folha tetraédrica e uma folha octaédrica, ocorrendo a combinação entre essas folhas para formação destes compostos (Figura 1a-b). A camada tetraédrica (TO_4) encontra-se organizada de tal modo a existir um cátion T coordenado tetraédricamente (geralmente são Si^{4+} , Al^{3+} ou Fe^{3+}) a quatro átomos de

oxigênio, formando uma camada continua composta de hexágonos, que são provenientes de seis tetraedros ligados entre si. Na camada octaédrica há um cátion M (normalmente são Al^{3+} , Fe^{3+} , Mg^{2+} , Fe^{2+}) unido a seis átomos de oxigênio, sendo possível pelo compartilhamento das arestas, representado por um arranjo hexagonal ou pseudohexagonal (BRIGATTI et al., 2013).

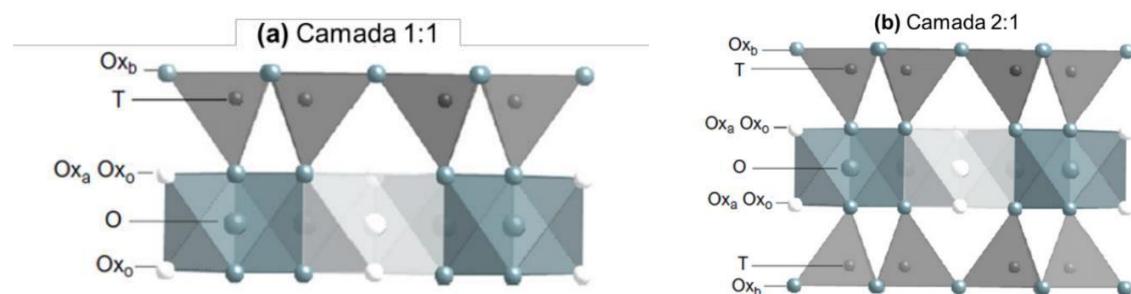
Figura 1 - Representação esquemática estrutural da (a) folha tetraédrica e (b) folha octaédrica.



Fonte: BRIGATTI et al. (2006)

Para que ocorra a formação dos filossilicatos, os oxigênios apicais das folhas tetraédricas (T) e octaédricas (M) possibilitam essa união entre camadas, ocasionando argilominerais do tipo 1:1, ou T-M e do tipo 2:1, ou T-M-T, cuja ilustração encontra-se na Figura 2a-b, respectivamente. Paralelamente os oxigênios basais influenciam na junção entre os tetraedros para formar a camada tetraédrica (BRIGATTI et al., 2013).

Figura 2 - Modelo estrutural dos filossilicatos dos tipos (a) 1:1 e (b) 2:1.



Fonte: BRIGATTI et al. (2013)

O fenômeno das substituições isomórficas é presente nos argilominerais, estando diretamente ligado com as principais características na superfície destes, pois estas substituições afetam a composição química, a natureza dos átomos que se encontram na região da superfície, a carga das camadas, o tipo de sítio e de cátion que participa da troca (BRIGATTI et al., 2013).

As substituições isomórficas de íons na estrutura dos argilominerais alteram a carga lamelar das estruturas 1:1 e 2:1, alterando a carga neutra da lamela. Logo, o excedente de carga encontra-se neutralizado por diferentes espécies incluindo cátions livres, cátions hidratados ou hidróxidos. Para os argilominerais com lamela neutra, a região interlamelar apresenta-se vazia e as lamelas adjacentes interagem forças fracas do tipo van der Waals (BRIGATTI et al., 2013; BERGAYA et al., 2011).

Dessa forma, à medida que ocorre a ligação química das folhas tetraédricas e octaédricas, duas situações podem ser possíveis: a formação de uma estrutura eletricamente neutra ou uma estrutura apresentando carga negativa. A formação de uma estrutura de caráter elétrico neutro ocorre se houver: (1) a presença de cátions trivalentes em dois sítios octaédricos na estrutura da folha octaédrica (de modo geral, Al^{3+} e Fe^{3+}), vacância no terceiro octaedro; (2) a ocupação por cátions bivalentes na região dos sítios octaédricos (em geral Fe^{2+} , Mg^{2+} , Mn^{2+}) e (3) a presença de apenas cátions Si^{4+} na folha tetraédrica. Em compensação, as condições para que uma camada de carga negativa se forme são (1) na região dos sítios tetraédricos ocorrerem à substituição do cátion de Si^{4+} por Al^{3+} ; (2) nos sítios octaédricos deve-se ocorrer à substituição dos cátions de Al^{3+} ou Mg^{2+} por cátions de carga elétrica menor e (3) a existência de vacâncias. (BRIGATTI et al., 2013; WAKOU; KALINICHEV, 2014).

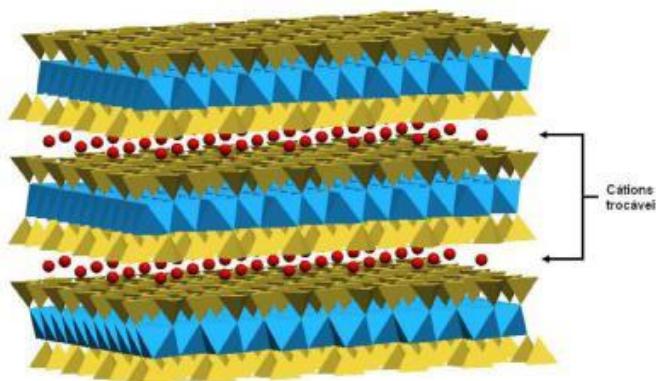
As substituições isomórficas são de suma importância, pois afetam os tipos de cátions que estarão presentes na região interlamelar dos filossilicatos de estrutura 2:1, como é o caso das esmectitas e vermiculitas, bem como no grau de hidratação do argilomineral. Logo, essas substituições podem afetar nas propriedades químicas e físicas em decorrência também da sua capacidade de troca catiônica (BRIGATTI et al., 2013).

Tendo em vista que a argila bentonita é utilizada amplamente nos segmentos industriais e tecnológicos e é objeto desse estudo, é de grande relevância compreender sua composição química. A bentonita apresenta pelo menos 50% de uma esmectita, onde a montmorillonita (Figura 3) é predominante (BERGAYA et al.,

2011). A montmorilonita é um filossilicato 2:1 dioctaédrico, com espessura interlamelar em torno de 1 nm, cuja fórmula química geral idealizada é ${}^{IV}(\text{Si}_4)^{VI}(\text{Al}_{2-y}\text{Mg}_y)\text{O}_{10}(\text{OH})_2(\text{M}^{n+})^{y/n}$ (BRIGATTI et al., 2013).

A capacidade de troca catiônica (CTC) corresponde ao potencial de troca de cátions existentes na região interlamelar por outras espécies químicas. Geralmente o valor da CTC é atribuído em miliequivalentes do determinado cátion por 100g do argilomineral ou em cmol(+)/kg, em unidade definida pela IUPAC (BERGAYA et al., 2011).

Figura 3 - Modelo esquemático da estrutura da montmorillonita.



Fonte: NETO (2010)

O comportamento da montmorillonita é afetado de forma moderada pelas substituições isomórficas na região octaédrica, do Al^{3+} por Mg^{2+} , resultando na formação de cargas em suas camadas lamelares e em uma CTC na faixa de 80 a 120 meq/100g (BERGAYA et al., 2011).

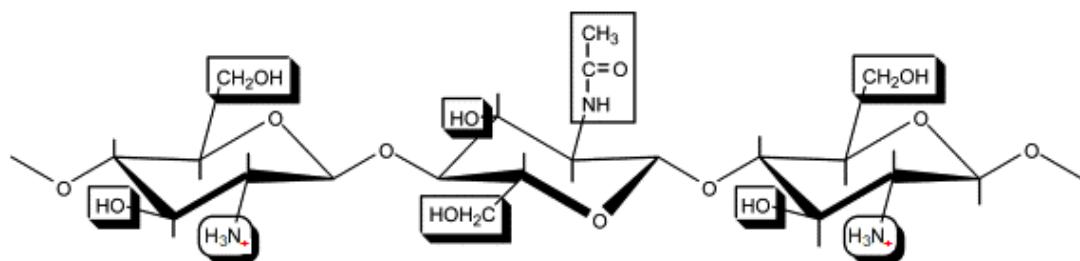
Dante do supracitado, avaliando-se as propriedades químicas e físicas presentes na bentonita, além da viabilidade que este material apresenta, por ser um recurso natural abundante e de baixo custo, tem se observado um crescente desenvolvimento de pesquisas nos setores industriais e tecnológicos. Um destaque nas aplicações envolvem os segmentos de adsorção de poluentes e da indústria farmacêutica, devido o elevado potencial de troca iônica por outras espécies químicas, além de propriedades de adsorativas melhoradas quando combinado com outros materiais (HARVEY e LAGALY, 2013).

2.2 QUITOSANA

A quitosana (QUI) é um copolímero catiônico biodegradável obtido pela desacetilação total ou parcial do polissacarídeo quitina, um dos mais abundantes

carboidratos naturais existentes, encontrados principalmente na carapaça de crustáceos (YOUNES e RINAUDO, 2015). É composto por grupamentos D-Glucosamina e N-acetil-D-glucosamina distribuídos aleatoriamente na cadeia polimérica (ARANAZ et al., 2009) e sua solubilidade em meio aquoso somente é alcançada sob condições ácidas devido à protonação dos grupamentos amino (Figura 4) que a partir de sua carga positiva centrada no átomo de nitrogênio torna-se um polieletrólico fortalecendo interações eletrostáticas e ocasionando a sua solubilidade em H_2O .

Figura 4- Estrutura da cadeia polimérica da QUI em meio ácido.



Fonte: Adaptado de ARANAZ et al. (2009)

As propriedades físico-químicas da quitosana são decorrentes do grau médio de acetilação (GA) e da massa molar média (M) e do pH em que a solução polimérica se encontra. A quitosana possui um conjunto de características únicas que a tornam particularmente importante no desenho de novos materiais, como biodegradabilidade, biocompatibilidade, bioadesividade e não-toxicidade (KATTI et al., 2008). Os seus derivados estão sendo aplicados em diversos campos, a exemplo da indústria farmacêutica (CUNÃ et al., 2006), biomedicina (SURAMPALLI et al., 2013), tratamento de água (BHATNAGAR e SILLANPÄÄ, 2009), cosméticos (SAEWAN e JIMTAISONG, 2014), agricultura (XIANG et al., 2015) e indústria de alimentos (AIDER, 2010).

No entanto as aplicações da quitosana sofrem limitações, uma vez que esta é insolúvel em pH neutro ou alcalino, devido a sua estrutura cristalina muito estável, decorrente de ligações de hidrogênio muito fortes então, a solubilidade é vista em soluções aquosas ácidas abaixo de pH 6,5.

2.3 NANOCOMPÓSITOS BENTONITA / QUITOSANA

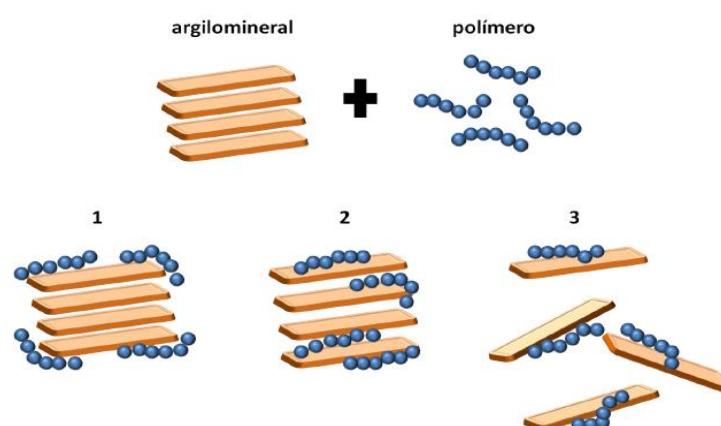
Os compósitos correspondem a uma categoria de materiais que apresentam duas ou mais fases, e também uma dessas fases apresenta um aspecto contínuo, tendo como consequência características distintas das substâncias que os deram origem (PAIVA e MORALES, 2006). No entanto, quando uma das fases presentes no compósito atinge dimensões inferiores a 100 nm são obtidos os nanocompósitos. O aprimoramento de pesquisas relacionadas à produção de nanocompósitos de matrizes poliméricas e nanopartículas inorgânicas vem ganhando destaque no meio científico em decorrência das significativas modificações nas propriedades físicas, químicas e biológicas (WOO et al, 2008).

Desde a década de 80, a indústria automobilística vem estudando os nanocompósitos para aplicação no setor. O Laboratório de Pesquisas da Toyota investiu na produção destes materiais para ser aplicado na elaboração de autopeças para o modelo Toyota Carmy, obtendo o nanocompósito de poliamida e argila.

Dentre a classe dos filossilicatos, a montmorilonita tem sido bastante utilizada pela nanotecnologia (BERGAYA et al., 2011), este fato ocorre em decorrência de suas propriedades já apresentadas e discutidas no ítem 2.1.

A literatura retrata a existência de três tipos principais de nanocompósitos constituídos de argilomineral (AZEEZ et al., 2013) (Figura 5).

Figura 5- Tipos de estruturas de nanocompósitos produzidos da relação polímero/argila.



Fonte: Adaptado de AURORA e PADUA (2010)

Segundo a literatura (PAIVA; MORALES, 2006; AZEEZ et al., 2013), os três tipos de estruturas compósitas possíveis incluem:

- 1) Microcompósito: Não ocorre intercalação do polímero nas regiões interlamelares do argilomineral, ocorre apenas o enchimento convencional, logo a estrutura mostra-se em fase separada;
- 2) Nanocompósito intercalado: O processo de intercalação da matriz polimérica ocorre entre as camadas do argilomineral, possibilitando um maior espaçamento basal;
- 3) Nanocompósito esfoliado: Ocorre completa separação entre as camadas do argilomineral, bem como dispersão na matriz polimérica, tendo como consequência otimização em suas propriedades físicas e mecânicas.

A obtenção de nanocompósitos polímero/argilomineral é reportada pelos pesquisadores por meio de três metodologias principais (AZEEZ et al., 2013) que são:

i) Intercalação/esfoliação em solução: Este método é baseado no uso de solvente adequado para o polímero, buscando sua solubilidade e dispersão para o argilomineral no sistema. Após a dispersão do filossilicato na solução que contém a matriz polimérica solubilizada, ocorre a intercalação, no qual o polímero adsorve nas lamelas isoladas e permanece após a evaporação do solvente ou precipitação da mistura, obtendo-se o nanocompósito. Nesta metodologia o aumento entrópico na dessorção do solvente é a força motriz que proporciona a intercalação do polímero nas lamelas do argilomineral;

ii) Intercalação pela polimerização *in situ*: Esta técnica consiste na intercalação de monômeros em solução líquida na região interlamelar do filossilicato, ocasionando a delaminação da argila internamente. Posteriormente é iniciada a polimerização, que pode ocorrer sob a influência de calor ou de uma radiação emitida por meio de um iniciador ou catalisador orgânico inserido nas intercamadas por meio de troca catiônica, anterior a delaminação da argila pelo monômero. Sendo um método utilizado principalmente na produção da maioria dos nanocompósitos esfoliados,

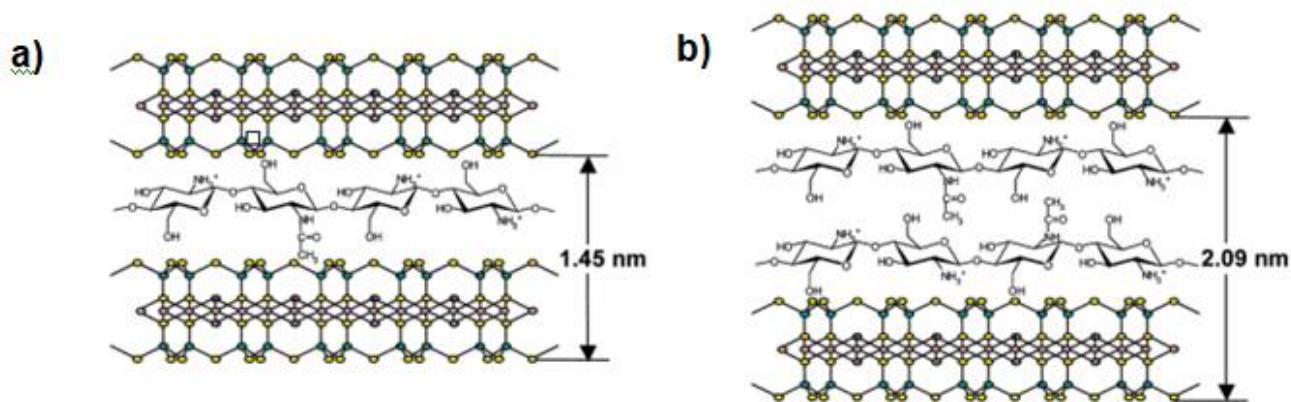
devido à seleção dos reagentes mais adequados, bem como da rota de polimerização mais viável possibilitando uma melhor interação entre as lamelas de dos silicatos e o polímero.

iii) Intercalação por fusão: A intercalação ocorre quando o argilomineral é misturado ao polímero no estado fundido. A difusão do polímero na região interlamelar acontece a partir da afinidade e interação adequada entre a superfície das lamelas do argilomineral com o polímero, gerando um nanocompósito intercalado ou esfoliado. Uma de suas vantagens em relação aos métodos citados anteriormente corresponde ao fato de não necessitar de solventes orgânicos, sendo considerado menos poluente ao meio ambiente.

Nesta direção, o desenvolvimento de nanocompósito com argilominerais produzidos a partir de biopolímeros naturais decorre predominantemente pela técnica de intercalação/esfoliação em solução. Diversos trabalhos descrevem o desenvolvido de nanocompósito quitosana/argila por meios convencionais, com a finalidade de obter compósitos em variados aspectos morfológicos, tais como: de pós, filmes, membranas, esferas, hidrogel, possibilitando uma gama de aplicações. (DARDER et al., 2003; WANG e WANG, 2007; AZZAM et al., 2016; MOUSSOUT et al., 2018)

Com base no levantamento bibliográfico realizado nesta dissertação, o primeiro trabalho publicado envolvendo a síntese de nanocompósito do tipo quitosana/montmorilonita foi desenvolvido por Darder e colaboradores (2003). As substâncias de interesse foram sintetizadas a partir da intercalação do biopolímero quitosana na montmorilonita sódica, gerando nanocompósito tridimensionais compactos (em forma de pó) com interessantes propriedades funcionais. Segundo os autores, em decorrência à natureza poliaciônica e hidrofílica da QUI, em solução aquosa ácida, o biopolímero apresenta boa miscibilidade com a MMT-Na e pode ser facilmente intercalada entre as lamelas do argilomineral por meio de troca catiônica. Como a quitosana apresenta grupos funcionais amino (-NH₂) e hidroxílicos (-OH), esses grupos funcionais podem formar ligações de hidrogênio com os grupos hidroxílicos terminais presentes na MMT, ocasionando fortes interações entre o polímero e o argilomineral que levam à intercalação da QUI entre as lamelas existentes, conforme esquematizado na Figura 6 (DARDER et al., 2003).

Figura 6 - Representação dos primeiros nanocompósitos obtidos do tipo: QUI/MMT em (a) monocamada e (b) bicamada de quitosana.



Fonte: Adaptado de DARDER et al. (2003)

A adsorção em mono ou bicamadas de cadeias de quitosana depende da quantidade relativa de quitosana em relação à CTC da argila. Os autores avaliaram os nanocompósitos sintetizados como detectores de ânions, e foi constatado que estes materiais podem ser utilizados com sucesso no desenvolvimento de eletrodos modificados, exibindo inúmeras vantagens como fácil renovação de superfície, robustez e estabilidade em longo prazo.

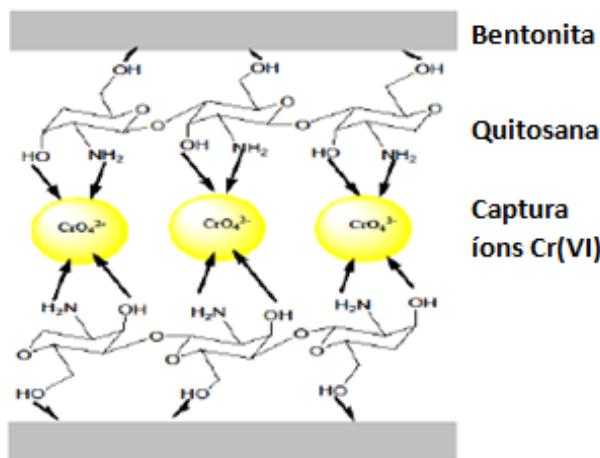
Wang e Wang (2007) obtiveram montmorilonita (MMT) revestida de quitosana para estudos de adsorção em corantes e discutiram o efeito da razão de quitosana em MMT na composição do adsorvente. A densidade e a área superficial diminuíram com o aumento da razão molar de quitosana e MMT ([QUI/MMT]). Além disso, eles descobriram que a nanoestrutura intercalada-floculada é formada com alto teor de MMT e a nanoestrutura intercalada-esfoliada é formada em baixo teor de MMT. Após a caracterização por FTIR e XRD das nanoestruturas formadas os autores escolheram as proporções de QUI:MMT 5:1 e 1:10 como sendo as concentrações das análises adsorptivas em relação ao corante Vermelho Congo. A capacidade máxima de adsorção para as formulações testadas foi de 54,52 e 290,8 mg g⁻¹, respectivamente (WANG e WANG, 2007).

Liu e colaboradores (2008) obtiveram hidrogéis preparados a partir de quitosana/ montmorilonita para a liberação controlada de vitamina B12 sob efeito de eletro-estimulação. A síntese dos nanohidrogéis da quitosana/MMT foi feita em duas etapas: 1º) preparação de uma suspensão contendo MMT e QUI com uma relação mássica de 1:2, onde a solução de QUI foi preparada pela dissolução de

quantidades predeterminadas do polímero em solução CH_3COOH 1% e deixada sob agitação magnética por cerca de 4 h. 2º) As suspensões QUI/MMT obtidas pela adição da solução ácida de QUI à solução aquosa contendo 2% em peso de MMT, seguida de agitação à 50 °C por 24 h. A suspensão com uma proporção de 2:1 (QUI:MMT) foi então submetida a moagem e utilizada na formação do hidrogel (LIU et al., 2008).

Recentemente os nanocompósitos obtidos por Moussout e colaboradores (2018) do tipo 5% Bentonita/quitosana mostraram-se eficientes na captura de íons CrO_4^{2-} em solução aquosa e foram sintetizados como se segue: preparou-se uma solução de QUI dissolvendo-a em solução aquosa de CH_3COOH (5% v/v) e a solução resultante foi agitada vigorosamente durante cerca de 4 h, enquanto a bentonita foi expandida em 50 mL de H_2O destilada e sonificada por 15 min. Posteriormente, a solução de QUI foi lentamente adicionada à suspensão de bentonita à 60 °C. O nanocompósito resultante foi centrifugado por 10 min, lavado com H_2O destilada e seco à 60 °C (Figura 7).

Figura 7- Estrutura e esquema de adsorção de íons Cr(VI) do nanocompósito Bentonita/Quitosana.



Fonte: MOUSSOUT et al. (2018)

Diante do supracitado, percebe-se que a obtenção de compósitos que associam quitosana a argilominerais está ganhando cada vez mais espaço no meio científico, tendo em vista as propriedades promissoras de ambos os materiais, sendo considerados versáteis e de grande abrangência no tocante a aplicabilidade nos diversos segmentos, tais como: processo de adsorção de corantes (WANG e

WANG, 2007), fármacos (SIEPMANN et al., 2017), metais pesados (AZZAM et al., 2016), pesticidas (CORNEJO et al., 2012); agentes antimicrobianos (LEE et al., 2010); imobilização de enzimas (BENUCCI et al., 2018), entre outras aplicações.

A literatura tem reportado a obtenção de nanocompósitos constituídos por argilominerais associados a outros materiais por rota reacional em micro-ondas, como são os casos dos nanocompósitos de: MMT/Quitosana (POTARNICHE et al., 2012); argila/TiO₂ (MISHA et al., 2017) e argila/polilactida (SINGLA et al., 2014) .

As vantagens de se trabalhar com o método hidrotermal assistido por micro-ondas quando se comparado ao método convencional são: a energia térmica é gerada de modo uniforme em todo volume da amostra devido a interação das micro-ondas liberadas no sistema reacional; o aquecimento é rápido, necessitando de temperaturas mais baixas durante as sínteses e apresenta diminuição significativa de custos em termos de energia e tempo; o processo reacional ocorre em sistema fechado, reduzindo a poluição e possíveis impactos ambientais, além da possibilidade de reaproveitamento de reagentes (KOMAMENI, 2003).

A partir do exposto acima se corrobora a viabilidade da realização de rotas reacionais em sistemas hidrotermais assistidos por micro-ondas, pois a aplicação metodológica em sínteses de compostos inorgânicos, orgânicos e híbridos realizadas em micro-ondas tem sido de grande relevância na área da química e das ciências dos materiais, sendo um método bastante atrativo, pois possibilita a redução do tempo reacional no processo de síntese quando comparado a rotas sintéticas convencionais (HU et al., 2010).

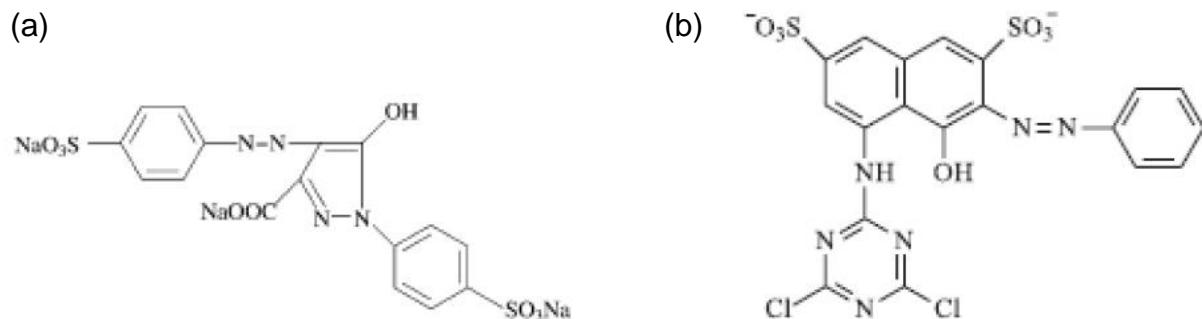
2.4. Remoção de corantes por adsorção

Os corantes são conhecidos como compostos químicos utilizados para colorir diversos substratos, entre os quais se destacam: produtos cosméticos, fibras têxteis, plásticos, alimentos. Estruturalmente as moléculas dos corantes são compostas por dois componentes principais: o grupo cromóforo, que promove a cor devido a absorção de luz solar e os grupos auxiliares, conhecidos como “auxocromos”, que apresentam a função de intermediar a interação com o substrato, sendo também responsável pela capacidade de fixação do corante (ZOLLINGER, 2003). Grande parte dos corantes comercializados apresentam propriedades como: resistência à luz, à biodegradação, à fotodegradação e à agentes oxidantes.

O segmento industrial de maior impacto na produção de efluentes contaminados são as indústrias têxteis, em decorrência da dificuldade das fibras fixarem bem os corantes. Consequentemente, grandes quantidades de corantes utilizados no tingimento são lixiviadas durante a lavagem e são destinados a efluentes industriais.

De acordo com o modo que os corantes se fixam nas fibras têxteis podem ser classificados como:

- Corantes ácidos: são considerados corantes aniónicos que apresentam de um a três grupos sulfônicos ou carboxílicos em sua estrutura química (Figura 8a), além de serem solúveis em água;
- Corantes azóicos: apresentam um sal de diazônio e um aromático abundante em elétrons, o que confere a essa classe de corante boa reatividade (Figura 8b). São coloridos, insolúveis em meio aquoso e sua síntese ocorre durante o processo de tingimento sobre a fibra têxtil;
- Corantes básicos: suas ligações iônicas são constituídas por um cátion presente na molécula do corante e os sítios aniónicos na fibra. Sua solubilidade em água é considerada baixa (ALCÂNTARA e DALTIN, 1996);
- Corantes diretos: sua estrutura molecular é estreita e plana, conferindo o tingimento direto nas fibras de celulose por meio das interações de van der Waals. Apresentam solubilidade em água (ALCÂNTARA e DALTIN, 1996);
- Corantes reativos: são constituídos por um grupo eletrolítico, que confere reatividade, com potencial de formar ligações covalentes com os grupos hidroxila das fibras de celulose, os grupos aminos, hidroxila e tióis das fibras proteicas, além de interagir também com o grupo amino das poliamidas (ALCÂNTARA e DALTIN, 1996);
- Corantes dispersos: são considerados aniónicos, sendo comercializado sob o aspecto pulverizado ou líquido. São estáveis, insolúveis em água e utilizados em fibras de celulose (ALCÂNTARA e DALTIN, 1996).

Figura 8- Estrutura química do (a) corante ácido e (b) corante azóico.

Fonte: ALCÂNTARA e DALTON (1996)

Tendo em vista que os corantes utilizados no segmento industrial e posteriormente destinados sob forma de efluentes para ecossistemas aquáticos tem trazido diversos danos para o meio ambiente e população, adsorventes de origem inorgânica ou orgânica têm sido obtidos.

Os adsorventes de carvão ativado têm sido reportados na literatura (DABROWSKI et. al., 2005; DIAS et. al., 2007). O carvão ativado é considerado o adsorvente mais conhecido e utilizado amplamente em ensaios de adsorção, em decorrência de suas propriedades de apresentar estabilidade química e mecânica, elevado grau de porosidade e reatividade (FARIA et al., 2004). Outro fator de suma importância é a superfície deste material que apresenta grupos funcionais que contem oxigênio, carboxilas, lactonas, aldeídos, cetonas e quinonas, anidrido, éter, hidroquinonas, entre outros. Todos esses fatores potencializam este adsorvente, no entanto sua viabilidade em pequena escala industrial não é favorável pois o custo deste material é elevado, deixando de apresentar custo-benefício para o setor industrial, além de ser um adsorvente complexo de regenerado (FARIA et al., 2004)..

Para suprir este problema, muitos pesquisadores têm investido na busca de materiais alternativos que sejam de baixo custo e que atrelado a este fator apresente também alta capacidade adsorptiva para remoção de corantes em águas residuais. Nesta direção, tem sido observado na literatura estudos relacionando a modificação de argilominerais visando ampliar o seu potencial como adsorvente.

Pereira et al. (2013, 2017) sintetizaram esferas de biocompósitos de quitosana-argilomineral, com teores de montmorillonita nas proporções de 1, 5, 15 e 25%, preparadas por reticulação com tripolifosfato de sódio. Estes materiais foram avaliados em relação ao seu potencial adsorptivo no corante aniónico azul de

remazol e em um corante catiônico azul de metileno. Seu estudo apresentou resultados promissores, sendo um método alternativo para remover corantes de águas residuais.

Todavia, existe uma variedade de modificações que podem ser desenvolvidas nos argilominerais visando à otimização de sua aplicabilidade na adsorção de corantes. A Tabela 1 apresenta algumas possíveis modificações realizadas na estrutura de alguns argilominerais.

Tabela 1- Argilas modificadas como sistema adsorventes para diferentes tipos de corantes.

Argila / Argilomineral	Modificação	Corante	Eficiência	Referência
Montmorillonita	Nanocompósito (Fe ₃ O ₄ /MMT)	Azul de metileno	119,3 mg g ⁻¹	CHANG et al (2016)
Bentonita	Bentonita revestida com Óxido de magnésio	Violeta de genciana	496 mg g ⁻¹	EREN (2009)
Bentonita	Usando surfactante catiônico	Vermelho ácido 151	357,14 mg g ⁻¹	PULIKESI et al (2006)
Montmorillonita	Compósito Montmorillonita/ CoFe ₂ O ₄	Azul de metileno	97,75 mg g ⁻¹	JIANG et al (2011)

Fonte: Próprio autor (2018)

Capítulo 3

METODOLOGIA EXPERIMENTAL

3 Metodologia Experimental

3.1 Materiais e Reagentes Químicos

Para a síntese dos nanocompósitos bentonitas sódica/quitosana foram utilizados os reagentes químicos citados, todos utilizados como fornecidos, sem purificação prévia:

- A amostra da argila bentonita sódica de origem argentina na forma beneficiada foi cedida pela empresa Bentonisa do Nordeste S/A, localizada em Boa Vista, PB;
- Ácido acético glacial, CH_3COOH ($60,05 \text{ g.mol}^{-1}$, 99,8%, Neon);
- Hidróxido de sódio, NaOH ($40,0 \text{ g.mol}^{-1}$, 98%, Loba Chemie);
- Quitosana de médio peso molecular (Sigma-Aldrich);
- Corante reativo violeta 5 R, $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{N}_3\text{Na}_3\text{O}_{15}\text{S}_4$, 735.6 g mol^{-1} , fornecido pela empresa Coteminas (Companhia Tecidos Norte de Minas).

3.2 Síntese do nanocompósito bentonita/quitosana

3.2.1 Preparação da solução de quitosana

A massa da quitosana de massa molecular média utilizada nas reações foi atribuída com base em dois fatores:

- A CTC da montmorillonita que corresponde a $90 \text{ mmol}/100 \text{ g}$, tendo em vista ser o argilomineral predominante na composição da argila bentonita sódica. (BERGAYA et al, 2011)
- O grau de desacetilação (G.D) da quitosana utilizada, que corresponde a 80,2%, segundo o fabricante.

Com base nas propriedades mencionadas às respectivas massas de quitosana apresentadas na Tabela 2 foram utilizadas na síntese dos compósitos com argila.

Tabela 2- Percentual da CTC versus massa de QUI

% da CTC	Massa (g)
50	0,090
100	0,181
200	0,362
300	0,543

Fonte: Próprio autor (2018)

A partir dos valores de massas encontrados com base na CTC e no G.D. da quitosana, foram preparadas as soluções do biopolímero utilizando-se 30 mL de solução 1% de ácido acético glacial. Após a preparação da solução de quitosana, o pH foi corrigido para 5,0 utilizando uma solução de NaOH 10 mol L⁻¹.

Potarniche e colaboradores (2012) realizaram ensaios reacionais por micro-ondas, no qual seguiram condições experimentais e etapas diferenciadas da presente pesquisa, tais como: processo de expansão do filossilicato em água destilada por 24 h; dissolução da quitosana em 1% de ácido acético a temperatura ambiente, sendo que após 24 h o pH foi ajustado para 5,0 utilizando uma solução de NaOH 1 mol L⁻¹; a solução de quitosana é adicionada lentamente a argila expandida na proporção de 1:2 sob agitação magnética; posteriormente o material é tratado por micro-ondas sob potência de 600 W.

3.2.2 Rota reacional em micro-ondas

As reações de síntese dos nanocompósitos em estudo foram realizadas por meio de ensaios de intercalação da quitosana na argila bentonita sódica no qual ocorrem por método hidrotermal assistido por micro-ondas no reator da Inove produtos e tecnologia, modelo RHM – 100, com potência de 1100 W, tensão nominal de 220 V e corrente nominal de 5A (Figura 9).

Figura 9- Reator hidrotermal de micro-ondas RHM – 100 fabricado pela Inove produtos e tecnologia.



Fonte: Próprio autor (2018)

Os ensaios ocorreram em duas etapas:

- 1^a etapa: Expansão da bentonita sódica – Adicionou-se 1 g de bentonita sódica em 50 mL de H₂O destilada no copo do micro-ondas, onde ocorreu a homogeneização completa do material *in situ*. Após a homogeneização, o recipiente foi levado ao reator de micro-ondas sendo aquecido por 10 min a 323 K (50 °C), favorecendo a pré-expansão da argila.
- 2^a etapa: intercalação da quitosana na bentonita sódica – Nessa etapa, houve a adição de solução de quitosana ao copo reacional onde já estava a bentonita sódica previamente expandida. O sistema quitosana/argila foi aquecido por 15 ou 30 min a 323 K.

Após as duas etapas realizadas no micro-ondas o material obtido foi recolhido em tubos Falcon, centrifugado, posteriormente lavado 3 vezes seguidas, o sólido foi seco em estufa a 323 K. Após a secagem completa do sólido obtido, foi realizada a sua desaglomeração em almofariz de porcelana e encaminhado para as caracterizações por difração de raios X (DRX), espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), análise termogravimétrica (TG) e análise elementar de CHN.

3.3 Técnicas de caracterização

3.3.1 Difratometria de raios X (DRX)

Os difratogramas de raios X das amostras da bentonita pura, da quitosana de médio peso molecular e dos nanocompósitos foram obtidos por meio do difratômetro da marca SHIMADZU, modelo Lab X/XRD-6000, utilizando como fonte de radiação CuK α ($\lambda = 0,15406$ nm), sob potência de 2 kVA, voltagem de 30 kV e corrente de 30 mA. O processo de varredura do material foi realizado no intervalo de 2θ de 3 a 80°, a um passo de 0,02° s $^{-1}$ e velocidade de 0,5° min $^{-1}$. A técnica de difratometria de raios X é de suma importância para se obter informações referente a caracterização de argilominerais e permite o cálculo das distâncias interplanares por meio da Lei de Bragg, dada na Equação 1:

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (\text{Equação 1})$$

3.3.2 Espectroscopia de absorção molecular na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros de absorção na região do infravermelho médio foram obtidos por meio do equipamento IR PRESTIGE – 21, da marca SHIMADZU, com transformada de Fourier, cuja varredura foi realizada no intervalo de 4000-400 cm $^{-1}$, com resolução de 4 cm $^{-1}$ e número de acumulações de 30 scans, mantendo a proporção de 1 mg da amostra/100 mg em pastilhas de KBr.

3.3.3 Análise termogravimétrica (TG)

As curvas termogravimétricas (TG) dos sólidos foram realizadas em um equipamento DTG-60H da Shimadzu com a finalidade de avaliar o comportamento térmico das amostras. A análise foi realizada em cadrinhos de alumina, sob atmosfera de nitrogênio com fluxo de 50 cm 3 min $^{-1}$, cuja faixa de temperatura compreendia de 300 a 1265 K, com taxa de aquecimento de 10 K min $^{-1}$.

3.3.4 Análise Elementar (CHN)

Os teores de carbono, hidrogênio e nitrogênio das amostras foram obtidos usando um analisador microelementar da Perkin-Elmer, modelo PE 2400, realizado no laboratório da central analítica do Instituto de Química da USP, São Paulo. Esta análise foi determinante para a estimativa da quantidade de quitosana presente nos sólidos.

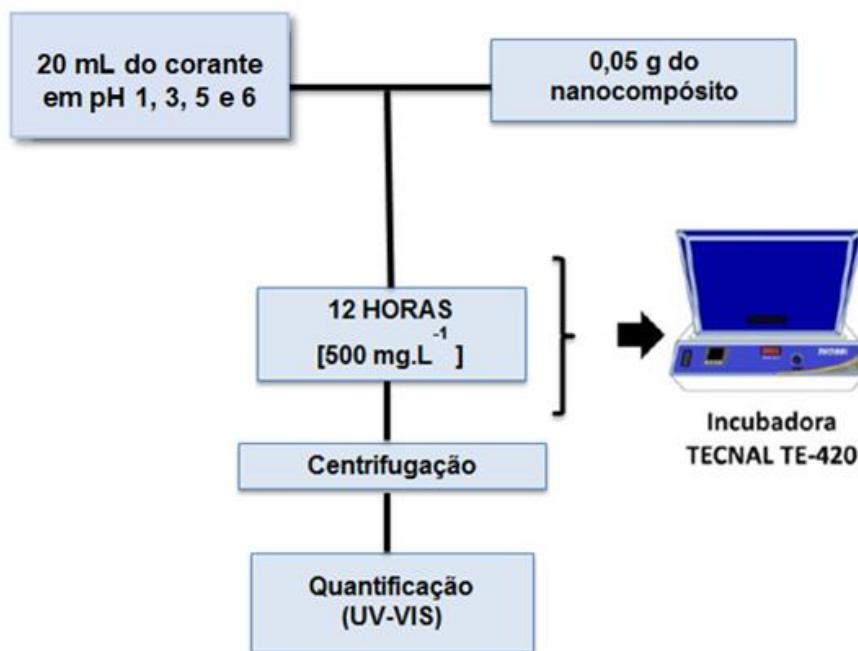
3.3.5 Espectroscopia de absorção molecular na região do ultravioleta e visível (UV-Vis)

As amostras da bentonita pura e dos nanocompósitos foram analisadas em um espectrofotômetro UV-Vis 2550, da SHIMADZU, no modo absorbância, com tubos de quartzo como acessórios para líquidos. Foi utilizado o comprimento de onda de 559 nm para as soluções do corante violeta 5 R com pH 3,0; 5,0 e 6,0 e 520 nm para solução com pH 1,0 para construção da curva de calibração.

3.4 Obtenção das Isotermas: Ensaios de Adsorção do corante Violeta 5 R

3.4.1 Efeito do pH

O estudo do pH do meio no processo de adsorção foi realizado utilizando-se amostras de aproximadamente 0,050 g dos nanocompósitos bentonita/quitosana obtidos no item 3.2, suspensas em 20,0 mL de solução 500 mg L⁻¹ do corante Violeta 5 R e em seguida o pH da solução foi ajustado para 1,0; 3,0; 5,0 e 6,0, (Figura 10). A suspensão foi, então, mantida sob agitação a 180 rpm em uma mesa agitadora Tecnal 420, a uma temperatura de 298 K, durante 12 h. Ao término do processo reacional, os sólidos foram centrifugados a 5000 rpm com duração de 5 min, lavados com água destilada e secos para as devidas caracterizações. A quantidade do corante remanescente do sobrenadante foi determinada por meio de espectroscopia de absorção molecular na região UV-Vis, em um espectrofotômetro UV-Vis 2550, com comprimento de onda de 559 nm para as soluções do corante violeta 5 R com pH 3,0; 5,0 e 6,0 e 520 nm para solução com pH 1,0, da marca Shimadzu, no modo absorbância, em respectivos tubos de quartzo com acessórios para líquidos de comprimento de onda máximo da solução do corante violeta 5 R.

Figura 10- Fluxograma experimental do estudo de adsorção de pH.

Fonte: Próprio autor (2018)

A partir dos dados de concentração utilizados na solução do corante violeta 5 R foi então determinada à quantidade de corante adsorvida (q_e) no sólido conforme a Equação 2:

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad (\text{Equação 2})$$

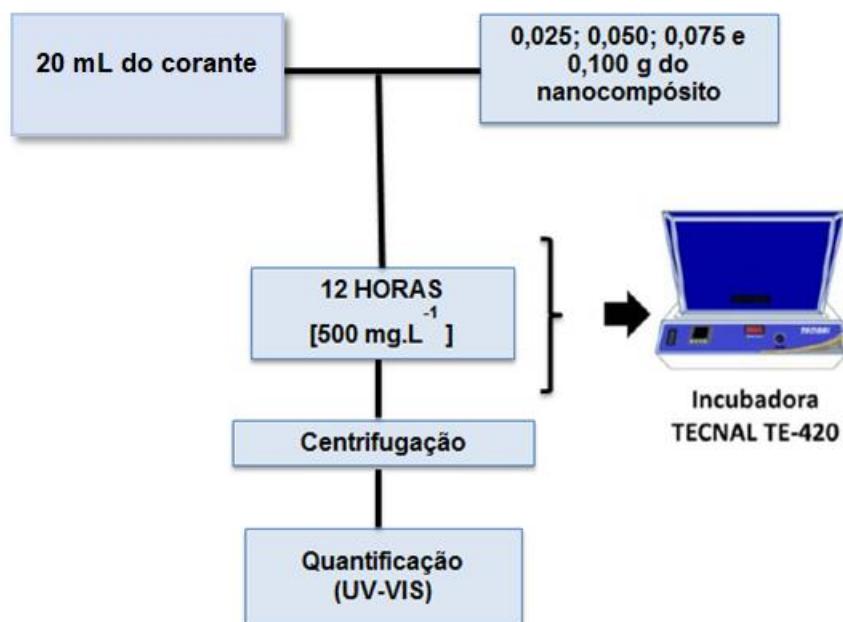
onde C_0 e C_e (mg L^{-1}) correspondem as concentrações do corante em solução antes e depois do processo de adsorção, respectivamente, V (L) o volume de solução do corante e m (g) a massa dos sólidos utilizados.

3.4.2 Efeito da massa

Foi realizado um estudo utilizando-se amostras de aproximadamente 0,025, 0,050, 0,075 e 0,100 g dos nanocompósito bentonita/quitosana suspensas em 20 mL da solução a 500 mg L^{-1} de corante violeta 5 R, cujo pH ótimo foi 1,0. As suspensões foram mecanicamente agitadas em 180 rpm em uma mesa agitadora Tecnal 420, a uma temperatura de 298 K, durante 12 h.

Ao término do processo reacional, os sólidos foram centrifugados a 5000 rpm com duração de 5 min e a quantidade de violeta 5 R remanescente em solução foi determinada por espectroscopia de absorção molecular na região do UV-Vis, similarmente ao estudo da isoterma de pH.

Figura 11- Fluxograma experimental do estudo de adsorção de massa.



Fonte: Próprio autor (2018)

3.4.3 Efeito do tempo de contato

Para o estudo cinético de adsorção do corante reativo violeta 5 R foi utilizado aproximadamente 0,075 g dos nanocompósitos bentonita/quitosana que foram suspensos em 20 mL de solução 500 mg L⁻¹ do corante, cujo pH ótimo foi 1,0 definido anteriormente. As suspensões foram mecanicamente agitadas em 180 rpm em uma mesa agitadora Tecnal 420, a uma temperatura de 298 K, variando o tempo de contato de 0 a 120 min, conforme observado na Figura 13.

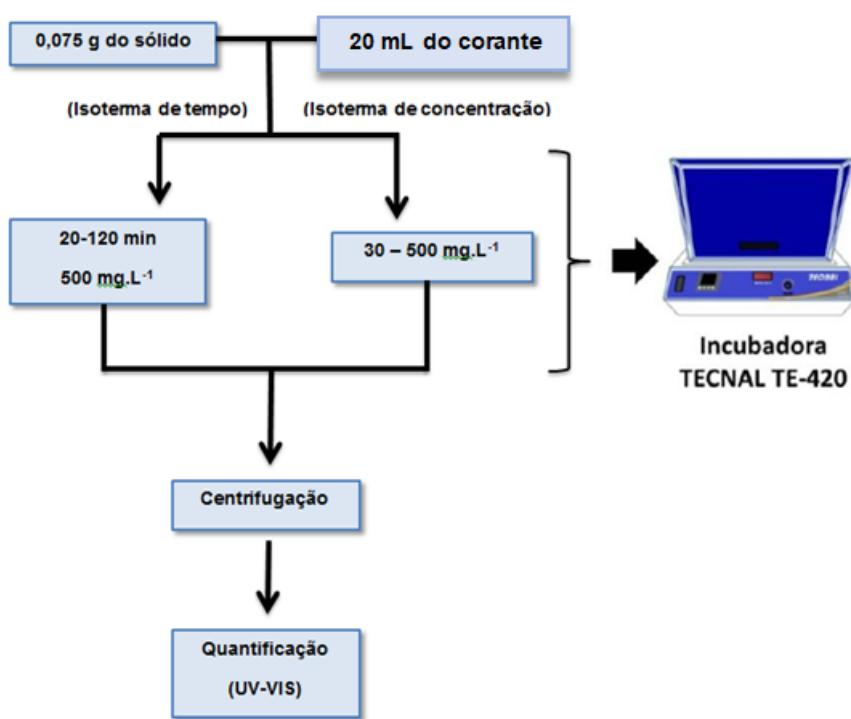
Ao término de cada período de adsorção, os sólidos foram centrifugados a 500 rpm com duração de 5 min, posteriormente as alíquotas das amostras foram recolhidas e determinadas por espectroscopia de absorção molecular na região do UV-Vis, conforme descrito anteriormente.

3.4.4 Efeito da concentração do corante

Após a realização da isoterma de tempo de equilíbrio do processo de adsorção do corante, os nanocompósitos bentonita/quitosana foram submetidos aos ensaios (Figura 12) onde a influência da concentração inicial do corante reativo violeta 5 R foi analisada, cujo procedimento adotado foi similar ao da isoterma de tempo.

Foi utilizado aproximadamente 0,075 g dos sólidos que foram suspensos em 20 mL de solução aquosa do corante com concentrações crescentes na faixa de 30 a 500 mg L⁻¹, no tempo e pH estabelecidos anteriormente. Em seguida os sólidos foram centrifugados e a quantidade de violeta 5 R remanescente em solução foi determinada do mesmo modo que os ensaios anteriores.

Figura 12- Fluxograma experimental do estudo de adsorção de tempo e concentração



Fonte: Próprio autor (2018)

3.5 Tratamento de dados

3.5.1 Equilíbrio e Cinética de Adsorção

A adsorção é um dos métodos mais comumente utilizado na remoção de contaminantes em águas residuais e entender o seu processo, bem como propor novos materiais potencialmente ativos, requer a análise cuidadosa da cinética e da termodinâmica do sistema em estudo. Com esta finalidade, serão apresentados os modelos mais comumente usados no equilíbrio de adsorção, a saber Langmuir e Freundlich, bem como o estudo cinético envolvendo os modelos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem.

3.5.1.1 Biossorção e cinéticas de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem

Dois modelos cinéticos ou equações de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem têm sido amplamente utilizados para descrever dados de biossorção obtidos condições de não-equilíbrio. Na maioria dos estudos cinéticos de biossorção, ambas as equações cinéticas têm sido comumente empregadas e a ordem que define a reação é aquela onde obtém-se o quadrado do coeficiente de correlação mais próximo da unidade, além de se considerar os menores resíduos em cada modelo.

3.5.1.1.1 Equação cinética de pseudo-primeira ordem

O modelo de pseudo-primeira ordem descreve a taxa de adsorção dos dados da cinética com base na capacidade de adsorção. A Equação 3, também chamada de equação de Lagergren, possui a seguinte forma:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1 (q_e - q_t) \quad (\text{Equação 3})$$

Em que q_t é a quantidade de adsorbato adsorvido no tempo t (mg/g), q_e é o seu valor no estado de equilíbrio, K_1 é a constante de velocidade (L/min) e t é o tempo (min). A forma linear dessa equação é expressa através da Equação 4:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (\text{Equação 4})$$

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t$$

Esse modelo está alinhado com o conceito de força motriz linear e para se obter os valores de K_1 e q_e é necessário plotar um gráfico de $\ln (q_e - q_t)$ versus t , onde K_1 é obtido pelo coeficiente angular e q_e a partir do coeficiente linear da equação supracitada.

3.5.1.1.2 Equação cinética de pseudo-segunda ordem

A Equação 5, foi proposta pela primeira vez por Blanchard e colaboradores (BLANCHARD et al., 1984), e desde então tem sido frequentemente empregada na análise de dados de biossorção em vários experimentos que se utilizam de diferentes adsorbatos e biossorventes.

$$\frac{dQ_t}{dt} = K_2(Q_e - Q_t)^2 \quad (\text{Equação 5})$$

Onde K_2 é a constante de velocidade de pseudo-segunda ordem ($\text{g/mg}\cdot\text{min}$). Integrando a Equação 5, obtém-se uma forma simplificada e linearizada, a qual está expressa na Equação 6, abaixo:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (\text{Equação 6})$$

Ao se plotar um gráfico de t/q_t versus t obtém-se uma relação linear, onde os valores de K_2 e q_e podem ser calculados. A constante de velocidade de pseudo-segunda ordem pode ser utilizada para calcular a taxa inicial de sorção (h), que é representada pela Equação 7, demonstrada a seguir:

$$h = K_2 q_e^2 \quad (\text{Equação 7})$$

3.5.2 Modelos de Equilíbrio

3.5.2.1 Isoterma de Langmuir

Considera-se neste modelo que o adsorvente tem “ n ” sítios de ligações idênticos e que a ligação com cada molécula de adsorbato no sítio de ligação é idêntica e sem interferentes (ADAMSON, 1997). A equação de Langmuir (LANGMUIR, 1918) em suas formas linear e não linear são definidas pelas equações 8 e 9, respectivamente

$$q = \frac{q_{máx} \cdot b \cdot C_e}{1 + (b \cdot C_e)} \quad (\text{Equação 8})$$

Na qual C_e é a concentração de equilíbrio do adsorbato (mg L^{-1}), q é a quantidade do adsorbato adsorvida (mg) por massa de adsorbente (g) no equilíbrio, $q_{máx}$ representa a quantidade máxima de adsorbato adsorvido por grama de adsorvente e b é a constante de adsorção de Langmuir. A forma linear da equação de Langmuir é dada pela equação (3.3):

$$\frac{C_e}{q} = \frac{C_e}{q_{máx}} + \frac{1}{b \cdot q_{máx}} \quad (\text{Equação 9})$$

Os valores das constantes de Langmuir podem ser calculados através do gráfico de C_e/q versus C_e . Os coeficientes linear e angular do gráfico de C_e/q versus C_e permitem obter os parâmetros $q_{máx}$ e b .

3.5.2.2 Isoterma de Freundlich

A isoterma de Freundlich é uma equação empírica onde a adsorção se aplica em superfícies heterogêneas com uma distribuição uniforme de energia e a adsorção é irreversível. A isoterma de Freundlich é frequentemente expressa pela Equação 10, mostrada a seguir:

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (\text{Equação 10})$$

Onde q_e é a quantidade de adsorbato que foi adsorvido por unidade de massa do adsorvente (mg/g) no equilíbrio e C_e é a concentração final na solução (mg/L), K_F é a constante de Freundlich que representa a capacidade de adsorção [$(\text{mg/g}) (\text{L/mg})^{1/n}$] e n é uma constante adimensional que descreve a intensidade da adsorção (FREUNDLICH, 1906). Linearizando a Equação 16 temos a Equação 11:

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (\text{Equação 11})$$

Um gráfico de $\ln q_e$ versus $\ln C_e$ que produz uma linha reta confirma a isoterma de Freundlich para a adsorção. As constantes K_F e n são obtidas a partir da equação da reta, sendo eles os coeficientes angular e lineares, respectivamente.

Capítulo 4

RESULTADOS E DISCUSSÃO

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste tópico, serão apresentados os resultados das análises estruturais, térmicas, morfológicas e o estudo das isotermas de pH, massa, tempo e concentração realizados no corante reativo violeta 5 R como adsorbato quando em contato com os nanocompósitos na interface sólido/líquido.

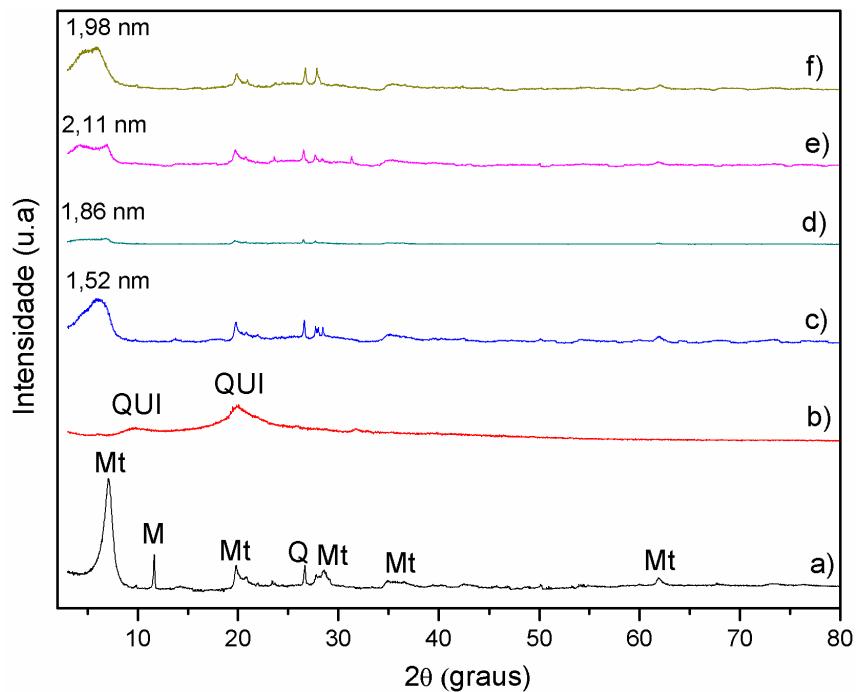
4.1 Difratometria de raios X

A argila bentonita sódica, representado na Figura 13a apresenta como fase principal a montmorillonita além de impurezas de quartzo. Foi observado um pico em 2θ igual a $7,09^\circ$ que foi indexado ao seu plano cristalino d_{001} , tendo como resultante uma distância basal de 1,24 nm, corroborando o previsto na literatura (LAGALY et al, 2013). Além do pico principal, outros picos referentes a montmorillonita também são observados quando 2θ é igual a $19,8^\circ$; $28,5^\circ$; $34,9^\circ$; $61,8^\circ$ de acordo com a ficha ICDD:00-060-0318. Os picos em 2θ igual a $11,7^\circ$ e $26,5^\circ$ são referentes impurezas presentes na amostra bruta, no qual em 2θ igual a $11,7^\circ$ é observado a muscovita (M) de acordo com a ficha ICDD: 00.058.2036, em 2θ igual $26,5^\circ$ tem-se o quartzo (Q) conforme a ficha ICDD: 01-070-8055.

Na Figura 13b observa-se o difratograma da quitosana que apresenta dois picos característicos em 2θ igual a $9,6^\circ$ e $19,9^\circ$.

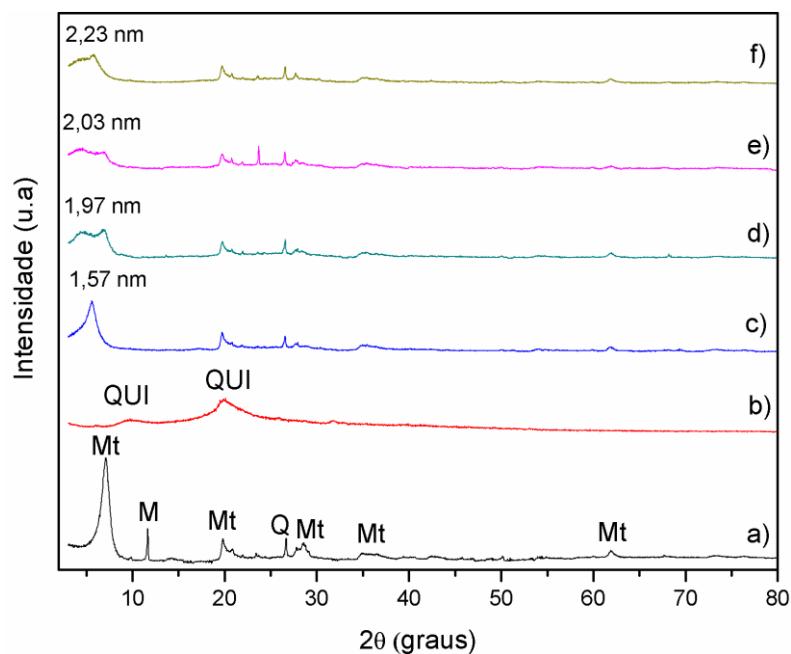
Os difratogramas de raios X referente à argila bentonita sódica bruta, a quitosana, bem como dos nanocompósitos sintetizados por rota reacional em micro-ondas com duração de 15 e 30 min na 2^a etapa estão apresentados nas Figuras 13 e 14. Após a realização das sínteses com bentonita sódica e quitosana em método hidrotermal assistido por micro-ondas foi observado o desaparecimento da muscovita nos difratogramas referente aos nanocompósitos nas Figuras 13 e 14.

Figura 13 - Difratogramas de raios X para as amostras de bentonita sódica, quitosana e os respectivos nanocompósitos a) bentonita sódica b) quitosana c) BENT/QUI 50% d) BENT/QUI 100% e) BENT/QUI 200% f) BENT/QUI 300% em reação de 15 minutos na 2^a etapa por micro-ondas.



Fonte: Próprio autor (2018)

Figura 14 - Difratogramas de raios X para as amostras de bentonita sódica, quitosana e os respectivos nanocompósitos a) bentonita sódica b) quitosana c) BENT/QUI 50% d) BENT/QUI 100% e) BENT/QUI 200% f) BENT/QUI 300% em reação de 30 minutos na 2^a etapa por micro-ondas.



Fonte: Próprio autor (2018)

Para as amostras dos nanocompósitos, as intensidades das reflexões diminuíram e o pico associado ao plano (001) foram deslocados para diferentes valores, como observado nas Tabelas 3 e 4, tendo como consequência o aumento da distância basal.

Tabela 3 - Relação entre a distância obtida dos nanocompósitos sintizados e o ângulo apresentado no plano cristalino (001) em reação de 15 minutos na 2^a etapa no micro-ondas.

Amostra	2θ (°)	d (nm)
BENT/QUI 50%	5,8	1,52
BENT/QUI 100%	6,8 e 4,8	1,30 e 1,83
BENT/QUI 200%	6,85 e 4,1	1,30 e 2,14
BENT/QUI 300%	5,9 e 4,5	1,50 e 1,98

Fonte: Próprio autor (2018)

Tabela 4 - Relação entre a distância obtida dos nanocompósitos sintizados e o ângulo apresentado no plano cristalino (001) em reação de 30 minutos na 2^a etapa no micro-ondas.

Amostra	2θ (°)	d (nm)
BENT/QUI 50%	5,61	1,57
BENT/QUI 100%	6,8 e 4,5	1,30 e 1,97
BENT/QUI 200%	6,9 e 4,5	1,30 e 2,03
BENT/QUI 300%	5,3 e 3,98	1,67 e 2,23

Fonte: Próprio autor (2018)

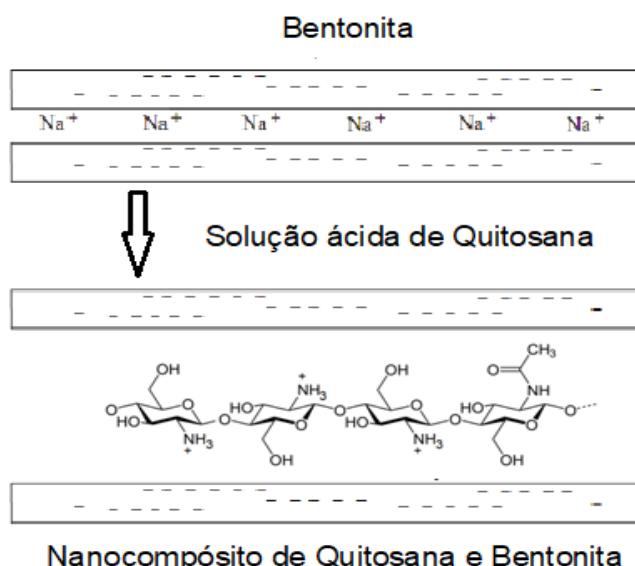
Os resultados apresentados acima reiteram que os nanocompósitos obtidos apresentam-se intercalados e que as moléculas de quitosana foram direcionadas entre as camadas interlamelares do filossilicato (TAN et al., 2007), bem como à medida que a proporção mássica de quitosana aumentou foram obtidos maiores deslocamentos. Para as amostras obtidas em 30 min foi observado um deslocamento um pouco maior se comparado com as reações de 15 min. Vale salientar que a partir dos resultados presentes nas Tabelas 3 e 4 observa-se a presença de intercalações parciais BENT/QUI-100% e 200% ocorrendo um deslocamento ínfimo em torno de 1,30 nm e outros deslocamentos entre 1,83 nm e 2,14 nm.

Observa-se também que os resultados indicaram uma redução da intensidade de reflexão no plano cristalino (001) ao ocorrer a inserção de quitosana na bentonita devido a desordem no empilhamento das lamelas.

Os nanocompósitos BENT/QUI de 100%, 200% e 300% nas reações de 14 e 30 min apresentaram um deslocamento do pico (001) maior em que os nanocompósitos BENT/QUI de 50% das reações de 15 e 30 min. Segundo Darder e colaboradores (2003, 2005), os maiores deslocamentos podem ser ocasionados pela formação de bicamadas do biopolímero nas regiões lamelares do filossilicato. Em contrapartida, os nanocompósitos que apresentaram deslocamento na faixa de 1,50 nm devem apresentar monocamadas de quitosana.

O processo de intercalação representado na Figura 15 ocorre entre as lamelas do argilomineral devido a um mecanismo de troca catiônica. No caso da bentonita sódica, a substituição de cátions Na^+ se dá pelo biopolímero em sua forma catiônica ($-\text{NH}_3^+$). Além disso, os radicais hidroxilas terminais presentes na bentonita podem interagir por meio de ligações de hidrogênio, o que influencia positivamente na intercalação do biopolímero no argilomineral (DARDER et al., 2003; TAN et al., 2007).

Figura 15 - Esquema do processo de intercalação da quitosana na bentonita



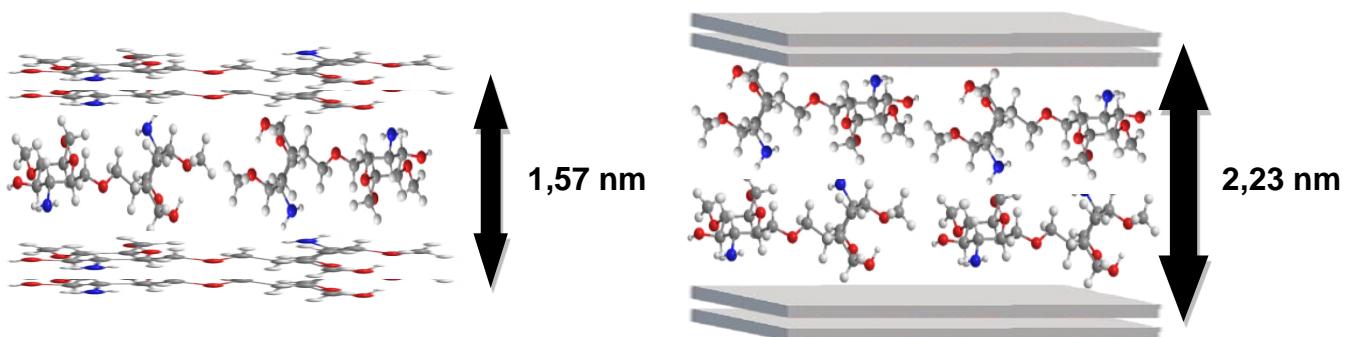
Fonte: Próprio autor (2018)

O processo de intercalação apresentou a presença de monocamadas de quitosana (Figura 16a) que correspondeu um valor em torno de 1,57 nm correspondendo com um aspecto paralelo entre as moléculas de quitosana, este fato é observado também na pesquisa realizada por Darder e colaboradores (2003) no qual atribuíam a formação dessas monocamadas a nanocompósitos preparados em menores concentrações de quitosana, ou seja, uma intercalação desse perfil correspondia a baixas quantidades do biopolímero.

Outro tipo de intercalação ocorrida durante a síntese dos nanocompósitos nesta pesquisa foi a formação de bicamadas de quitosana nas regiões lamelares do filossilicato decorrente do aumento da proporção de quitosana em contato com a argila, apresentando um valor em torno de 2,23 nm (Figura 16b).

Darder e colaboradores (2003, 2005) observaram a presença de uma segunda camada do polímero corresponde à intercalação de quitosana em forma de sal de acetato entre as camadas do argilomineral, no qual espaçamento basal foi de 2,09 nm. A formação de bicamadas de quitosana na intercalação decorre da interação eletrostática dos grupos ($-\text{NH}_3^+$) da segunda camada com os íons acetatos presentes na solução de quitosana. (DARDER et al., 2003; TAN et al., 2007)

Figura 16 - Representação de nanocompósitos bentonita/quitosana em a) monocamadas e b) bicamadas.



Fonte: Próprio autor (2018)

Vale salientar que a rota reacional por micro-ondas possibilitou a redução significativa do tempo da reação quando comparado a métodos convencionais. Essa rota também contribuiu para formação dos nanocompósitos BENT/QUI, sendo comprovado o deslocamento do pico (001) para ângulos menores, tendo como consequência, um maior espaçamento basal (KWON e KIM, 2006).

Segue a Tabela 5 com os principais trabalhos em métodos convencionais e os deslocamentos obtidos em nanocompósitos bentonita/quitosana:

Tabela 5 - Relação entre tempo de síntese, método utilizado e espaçamentos basais (d) obtidos na síntese de nanocompósito bentonita/quitosana.

Compósito e Método	Morfologia	Tempo (h)	d (nm)	Referência
Quitosana/montmorilonita (método convencional)	Partículas	6	1,58	WANG e WANG (2007)
Quitosana/montmorillonita (método convencional)	Partículas	48	2,09	DARDER <i>et al.</i> (2005)
Quitosana/montmorillonita (método convencional)	Partículas	14	1,45 - 1,91 nm	HAN <i>et al.</i> (2010)
Quitosana/montmorillonita (método convencional)	Partículas	24	1,70	CORNEJO <i>et al.</i> (2012)
Quitosana/montmorillonita (método convencional)	hidrogel	24	1,57	LIU <i>et al.</i> (2008)
MMT /Quitosana (método hidrotermal assistido por micro-ondas)	Partículas	3	2,30	POTARNICHE <i>et al.</i> (2012)
Bentonita /Quitosana (método hidrotermal assistido por micro-ondas)	Partículas	30 min	2,23	Próprio autor (2018)

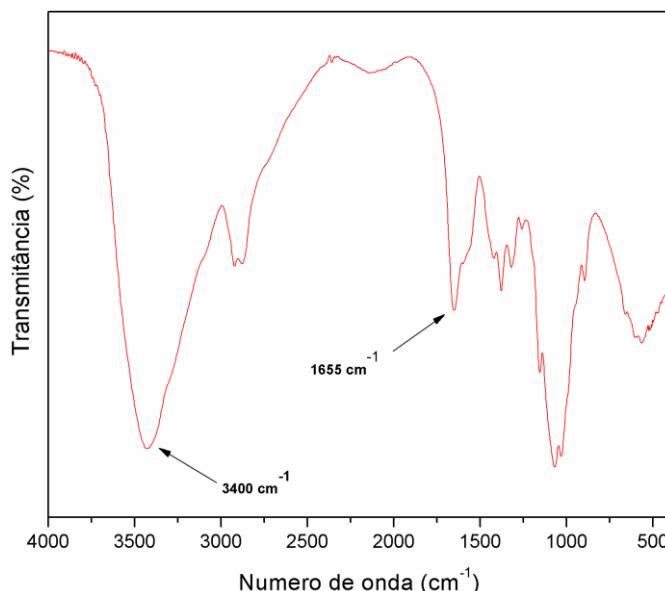
Fonte: Próprio autor (2018)

4.2 Espectroscopia de absorção no infravermelho (FTIR)

Para a determinação do grau de desacetilação (GD) da quitosana utilizada neste trabalho aplicou-se a equação proposta por Lima e Airoldi em 2004, leia-se: $GD = 97,670 - [26,486 (A_{1655} / A_{3400})] (\%)$, onde obteve-se um resultado de 80,21%

que corresponde aos valores da absorbância sendo A_{1655} : 16,679 u.a. e A_{3400} : 25,303 u.a (Figura 17).

Figura 17 - Espectros de absorção no infravermelho para as amostras de quitosana para a determinação do grau de desacetilação do biopolímero.



Fonte: Próprio autor (2018)

As absorções na região do infravermelho e respectivas atribuições das bandas características da quitosana estão apresentadas na Tabela 6.

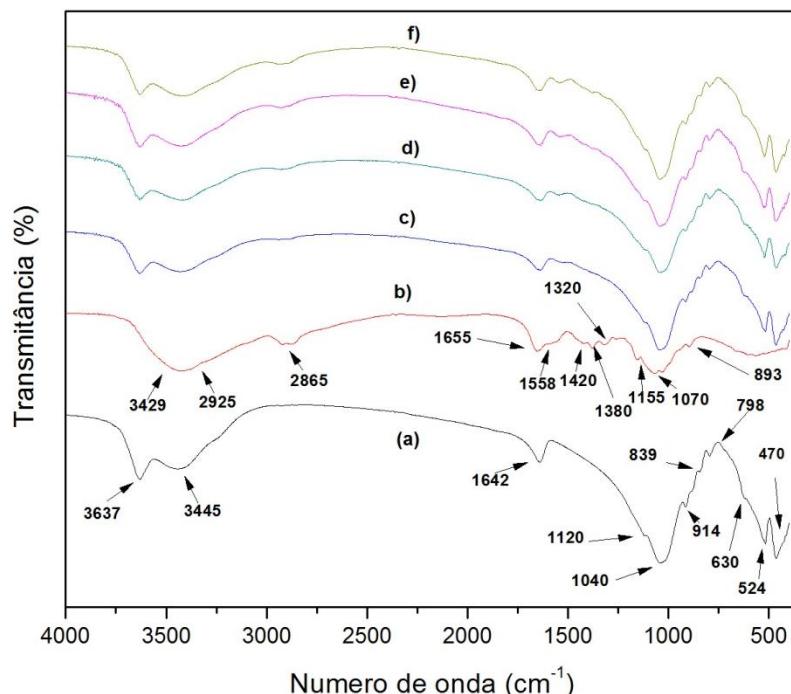
Tabela 6 - Grupos característicos nos espectros de infravermelho para a quitosana, em que ν corresponde ao estiramento e δ deformação.

Bandas (cm⁻¹)	Grupos associados
3400	ν , OH ligado (BÁRCENAS et al.,2018)
2925-2900	ν , C-H (assimétrico) (CRUPI et al.,2016)
2875	ν , C-H (simétrico) (CRUPI et al.,2016)
1655	δ , N-H (KHOUZAMI, et al.,2018)
1422	δ , O-H (KAUSHAL, et al.,2018)
1385	ν , C-H (CH ₂ -C=O) (HARI, et al.,2017)
1346	δ , C-N (Amida III) (REN, et al.,2017)
1318	ν , C-N (Amida I) (REN, et al.,2017)
1276	ν , C-N (Amida II) (REN, et al.,2017)
1151 e 893	ν , C-O-C (estrutura sacarídea - β)(CRUPI et al.,2016)

Fonte: Próprio autor (2018)

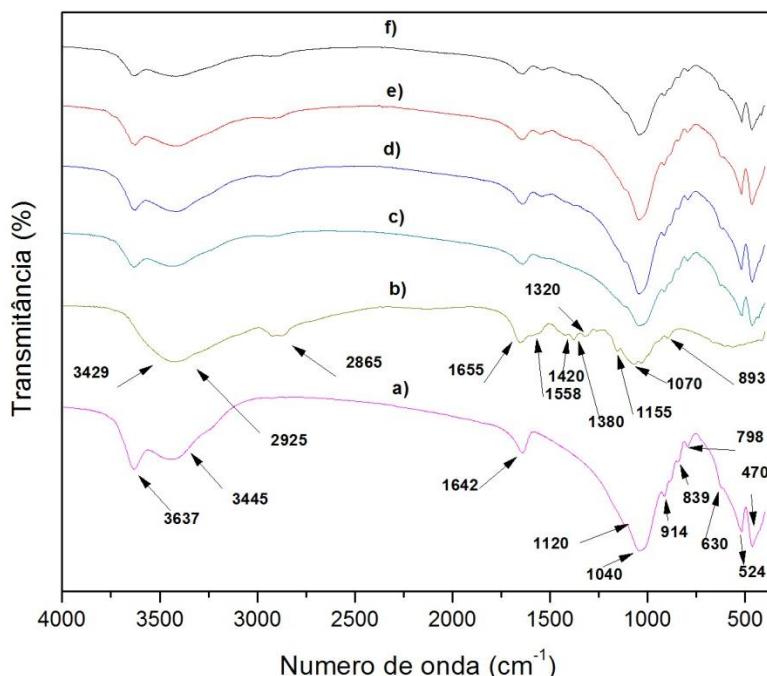
Os espectros de infravermelho das amostras BENT, QUI, BENT/QUI (50% CTC), BENT/QUI (100%), BENT/QUI (200%) e BENT/QUI (300%) sintetizadas em micro-ondas por 15 e 30 min estão apresentados nas Figuras 18 e 19, respectivamente.

Figura 18 - Espectros de absorção no infravermelho para as amostras de: a) BENT; b) QUI; c) BENT/QUI (50%); d) BENT/QUI (100%); (e) BENT/QUI (200%) e (f) BENT/QUI (300%) no tempo de radiação de 15 minutos de micro-ondas.



Fonte: Próprio autor (2018)

Figura 19 - Espectros de absorção no infravermelho para as amostras de: a) BENT; b) QUI; c) BENT/QUI (50%); d) BENT/QUI (100%); e) BENT/QUI (200%) e (f) BENT/QUI (300%) no tempo de radiação de 30 minutos de micro-ondas.



Fonte: Próprio autor (2018)

Em relação ao espectro FTIR da argila (Figura 18a e 19a), observou-se a presença de bandas características em 3637 cm^{-1} referentes ao estiramento das unidades de OH estruturais e em 3445 cm^{-1} decorrente às vibrações de OH ocasionado pela presença de H_2O e SiOH (MADEJOVÁ, 1998; GÜNISTER, 2007). Observou-se também a deformação angular dos grupos -OH em 1642 cm^{-1} (MADEJOVÁ, 1998). A estrutura do filossilicato pôde ser ressaltada nas bandas entre 1120 e 470 cm^{-1} , correspondendo ao estiramento e deformação angular das ligações Si-O-Si e Si-O-Al, respectivamente (LI et al., 2008). A banda entre 1040 e 1100 cm^{-1} foi atribuída ao estiramento da ligação Si-O (ZHANG, 2003), enquanto que sua banda deformação angular foi percebida em 524 cm^{-1} . A camada octaédrica do argilomineral, bem como a presença de substituições parciais de Al octaédrico por Mg foram identificadas na presença das bandas entre 914 cm^{-1} (Al_2OH) e 839 cm^{-1} (AlMgOH) (MADEJOVÁ, 1998). A vibração dos cátions octaédricos perpendiculares (M-O-Si; M=Al,Mg) ocasionou o surgimento da banda em 630 cm^{-1} , sendo também observado quartzo no material analisado devido a presença da banda em 798 cm^{-1} (WU et al., 2010).

No espectro de infravermelho de QUI (Figura 18b e 19b) foi observado a presença de bandas em 2925 e 2865 cm⁻¹ relacionadas à presença de estiramento C–H, simétricos e assimétricos. A ocorrência das vibrações de estiramento dos grupos OH das hidroxilas estruturais foram identificadas pela banda intensa e larga em 3429 cm⁻¹. As vibrações de estiramento dos grupos N–H e à deformação axial de C=O da amida foram relacionadas à banda em 1655 cm⁻¹. Em relação às vibrações de deformação N–H do grupo amina protonado foram caracterizadas pela banda em 1558 cm⁻¹ (PALUSZKIEWICZ et al, 2011). A presença da banda em 1070 cm⁻¹ sugere as vibrações de estiramento do anel glicopiranósideo (LÓPEZ et al, 2008). A ligação beta glicosídica, presente nos C₁ e C₄ do biopolímero, foi relacionada à banda de absorção em 1155 cm⁻¹, sendo também atribuída à estrutura química do polissacarídeo a presença da banda em 893 cm⁻¹ (KITTINAOVARAT et al, 2010). As deformações axiais da QUI aparecem em 1320 cm⁻¹, características dos grupos C–N de amina; em 1420 cm⁻¹, referente ao grupamento C–N da amida; e em 1380 cm⁻¹, relacionada à deformação angular de CH₂ e CH₃ (PALUSZKIEWICZ et al, 2011).

As bandas características da argila sódica e do biopolímero podem ser percebidas no espectro dos nanocompósitos de BENT/QUI sintetizados (Figura 18-19(c-f)), entretanto com a formação dos nanocompósitos ocorre uma interação eletrostática entre as cargas negativas presente na estrutura química da bentonita e a região de carga positiva localizadas na quitosana, que são os grupos amina protonados (-NH³⁺), sendo um indício desta interação o deslocamento da banda de deformação da ligação N–H de 1558 cm⁻¹ para números de onda menores, em torno de 1539 cm⁻¹ (CELIS et al., 2012). Em síntese, percebe-se que os espectros de infravermelho dos materiais preparados apresentaram características intermediárias entre a quitosana e a montmorillonita, independente do tempo reacional aplicado.

4.3 Análise elementar (CHN)

Os resultados da análise elementar de CHN são apresentados na Tabela 7 para os nanocompósitos com bentonita e quitosana sintetizados a partir de radiação de micro-ondas em 15 e 30 min, respectivamente.

A bentonita utilizada apresentou 0,11% de carbono e 1,94% de hidrogênio e nenhum teor de nitrogênio em sua estrutura. Assim, os percentuais significativos de

nitrogênio encontrados nos compósitos foram relacionados ao teor de quitosana contido nos materiais preparados.

Tabela 7- Valores obtidos na análise elementar de CHN para os híbridos sintetizados a partir de bentonita e quitosana, nas diferentes concentrações e tempos de radiação.

NANOCOMPÓSITO	C		H		N	
	%	mmol g ⁻¹	%	mmol g ⁻¹	%	mmol g ⁻¹
BENT/QUI 50% - 15 MIN	5,45 ± 0,28	4,54	2,44 ± 0,01	24,40	0,78 ± 0,01	0,56
BENT/QUI 100% - 15 MIN	5,69 ± 0,13	4,74	2,66 ± 0,03	26,60	0,93 ± 0,04	0,66
BENT/QUI 200% - 15 MIN	5,69 ± 0,11	4,74	2,69 ± 0,01	26,90	1,00 ± 0,03	0,71
BENT/QUI 300% - 15 MIN	3,49 ± 0,08	2,91	2,27 ± 0,06	22,70	0,58 ± 0,02	0,41
BENT/QUI 50% - 30 MIN	3,69 ± 0,16	3,08	2,19 ± 0,03	21,90	0,61 ± 0,03	0,44
BENT/QUI 100% - 30 MIN	4,14 ± 0,23	3,45	2,60 ± 0,01	26,00	0,71 ± 0,03	0,51
BENT/QUI 200% - 30 MIN	8,22 ± 0,25	6,85	2,41 ± 0,10	24,10	1,17 ± 0,03	0,84
BENT/QUI 300% - 30 MIN	9,25 ± 0,24	7,71	2,40 ± 0,10	24,00	1,21 ± 0,03	0,87

Fonte: Próprio autor (2018)

Os resultados indicam a presença da quitosana em todos os nanocompósitos sintetizados. Assim, quanto maior o tempo de exposição à radiação de micro-ondas, maior o teor do biopolímero no filossilicato.

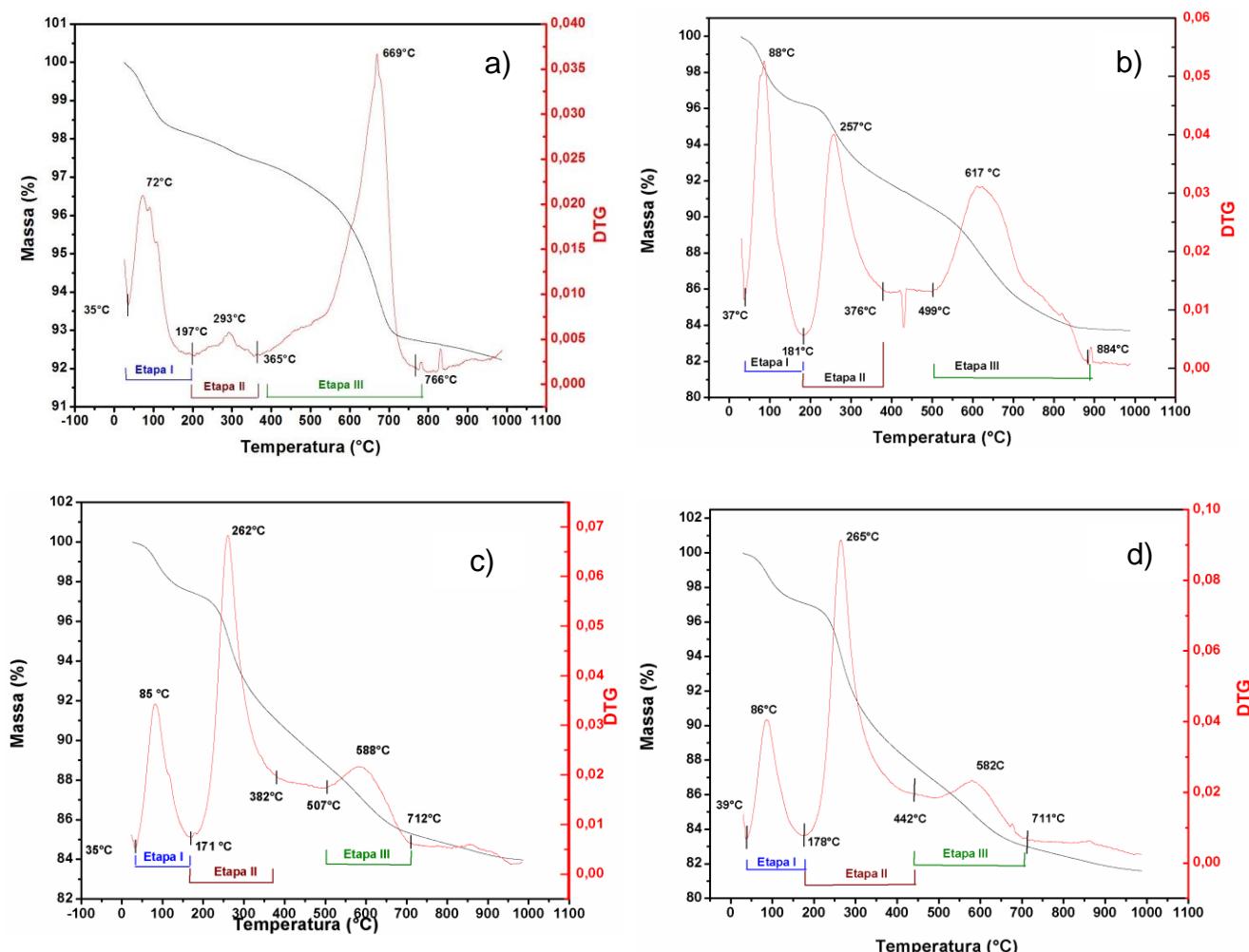
A única discordância entre os dados experimentais e os resultados esperados foi o nanocompósito BENT/QUI 300% - 15 MIN que apresentou um menor teor de quitosana que seus adjacentes de menor concentração. Esse fato pode estar relacionado à incorporação parcial em altas dosagens do biopolímero em tempos curtos de radiação.

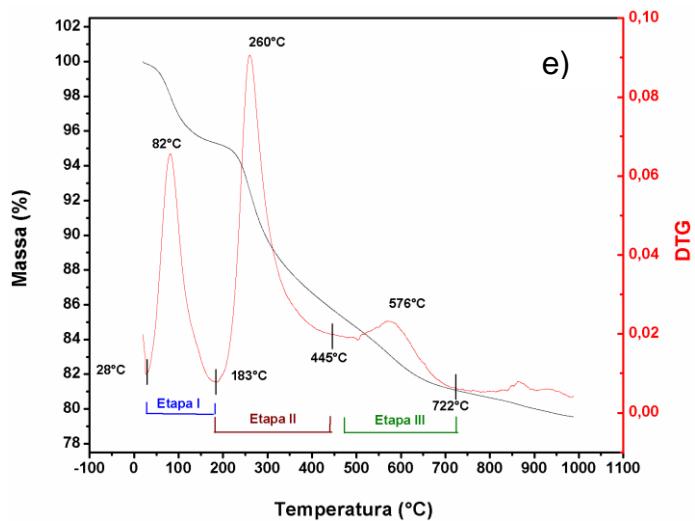
4.4 Análise termogravimétrica

Sabe-se que a análise termogravimétrica fornece informações valiosas relativas à estabilidade térmica dos compostos. As temperaturas de decomposição dos nanocompósito híbridos em comparação com os materiais de partida se tornam essenciais à manipulação, armazenamento e aplicações destes.

As curvas TG/DTG (Figuras 20 e 21) dos materiais estudados resultaram nos dados obtidos da análise dispostos nas Tabelas 8 e 9. O comportamento térmico da argila bruta foi adicionado a ambos os conjuntos de dados com cunho puramente comparativo.

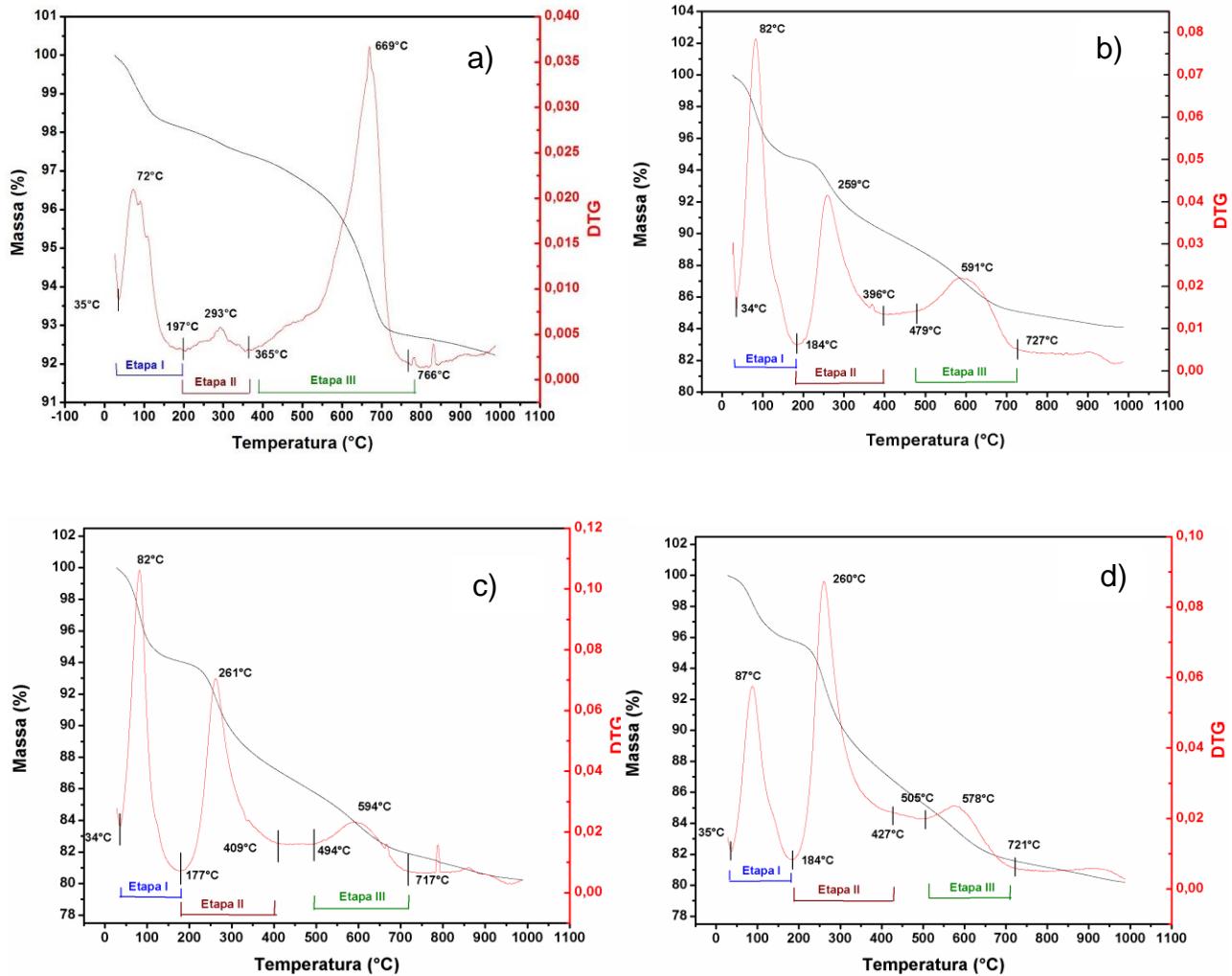
Figura 20- Curvas TG (gráfico preto) e DTG (gráfico vermelho) para as amostras de (a) bentonita e para os nanocompósito (b) BENT/QUI-50%, (c) BENT/QUI-100%, (d) BENT/QUI-200% e (e) BENT/QUI-300%, sintetizados em 15 minutos.

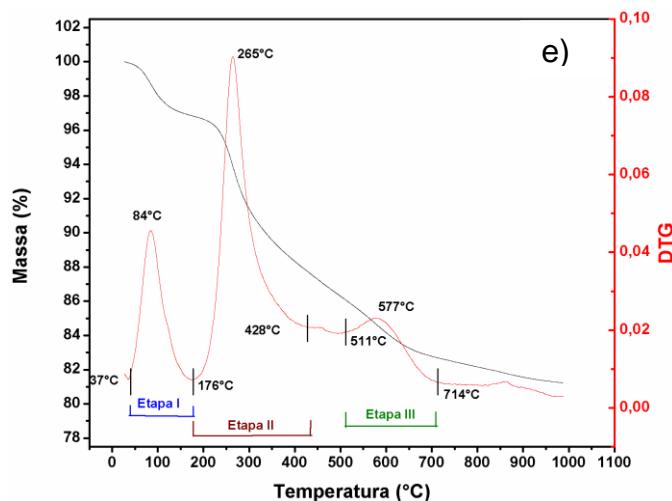




Fonte: Próprio autor (2018)

Figura 21- Curvas TG (gráfico preto) e DTG (gráfico vermelho) para as amostras de (a) bentonita e para os nanocompósitos (b) BENT/QUI-50%, (c) BENT/QUI-100%, (d) BENT/QUI-200% e (e) BENT/QUI-300%, sintetizados em 30 minutos.





Fonte: Próprio autor (2018)

Tabela 8 - Resultados obtidos das curvas termogravimétricas (TG) e de sua derivada (DTG) da amostra de argila bruta e dos nanocompósitos sintetizados a partir de 15 minutos de radiação de micro-ondas.

AMOSTRA	ETAPA	TEMPERATURA (°C) – Faixa de Decomposição	TEMPERATURA (°C) – Máxima Decomposição	PERDA DE MASSA (%)
ARGILA – BRUTA	I	35 – 197	72	1,9
	II	197 – 365	293	0,7
	III	365 – 766	669	4,7
BENT/QUI – 50%	I	37 - 181	88	3,7
	II	181 - 376	257	4,2
	III	499 – 732	617	5,9
BENT/QUI – 100%	I	35 - 171	85	2,5
	II	171 - 382	262	6,5
	III	507 - 712	588	5,8
BENT/QUI – 200%	I	39 - 178	86	2,9
	II	178 - 442	265	9,4
	III	442 - 711	582	4,7
BENT/QUI – 300%	I	28 - 183	82	4,7
	II	183 - 445	260	9,5
	III	445 - 722	576	4,7

Fonte: Próprio autor (2018)

Tabela 9 - Resultados obtidos das curvas termogravimétricas (TG) e de sua derivada (DTG) da amostra de argila bruta e dos nanocompósitos sintetizados a partir de 30 minutos de radiação de micro-ondas.

AMOSTRA	ETAPA	TEMPERATURA (°C) – Faixa de Decomposição	TEMPERATURA (°C) – Máxima Decomposição	PERDA DE MASSA (%)
ARGILA – BRUTA	I	35 – 197	72	1,9
	II	197 – 365	293	0,7
	III	365 – 766	669	4,7
BENT/QUI – 50%	I	34 - 184	82	5,3
	II	184 - 396	259	4,5
	III	479 – 727	591	5,1
BENT/QUI – 100%	I	34 - 177	82	5,9
	II	177 - 409	261	6,9
	III	494 - 717	594	5,3
BENT/QUI – 200%	I	35 - 184	87	4,2
	II	184 - 427	260	9,0
	III	505 - 721	578	5,2
BENT/QUI – 300%	I	37 - 176	84	3,2
	II	176 - 428	265	9,1
	III	511 - 714	577	5,0

Fonte: Próprio autor (2018)

A argila bruta apresentou três regiões de perda de massa, como visualizado na Figura 20-21a. A primeira etapa se inicia na temperatura aproximada de 35 °C e segue até uma temperatura final de 197 °C, com pico de decomposição máxima em 72 °C e perda de 1,9% no total. Esta deve-se provavelmente à eliminação de H₂O, sejam aquelas aderidas à superfície do sólido por interações físicas (KHARROUBI et al., 2012). A segunda etapa, com perda mássica de 0,7% (197 °C – 365 °C), possui pico de decomposição máxima em 293 °C atribuído à hidratação do cátion metálico de Na⁺ presentes na região interlamelar (SUN et al., 2013). A terceira etapa totaliza uma perda de 4,7% de massa, tem início em 365 °C e persiste até a temperatura de 766°C e com pico de decomposição máxima em 669 °C pode ser atribuída à perda de H₂O ligada ao próprio material a partir de ligações de hidrogênio, atuando como aceptores de elétrons (relativos aos oxigênios presentes

na estrutura do argilomineral) ou ainda moléculas de H₂O atuando como espécies de bases de Lewis (doares eletrônicos) e coordenando-se aos metais deficientes em elétrons presentes na estrutura da bentonita (Al e Mg). A partir da temperatura final da etapa III, 766°C, ou até mesmo junto com a última perda de massa, está ocorrendo a decomposição do material, com o rompimento das ligações entre os átomos metálicos e não-metálicos, fazendo com que a estrutura original deixe de existir (MOUSSOUT et al., 2018).

Percebeu-se um comportamento similar entre o material de partida e os nanocompósitos sintetizados em relação às regiões de perda de massa. Todos os sólidos apresentaram perfis de degradação em 3 etapas, apesar destes se diferenciarem do encontrado para a argila bruta quanto ao teor de degradação. Na faixa de temperatura (365 – 766 °C), a argila bruta tem uma massa residual de 92,7% do total. Essa massa se situa entre 79,5% e 84,0% para os compósitos sintetizados a partir de 15 minutos em micro-ondas, e entre 80,2 e 84,1% para aqueles sintetizados em 30 minutos.

Analisa-se também que a segunda etapa de perda de massa, definida anteriormente como sendo a desidratação de água do material, em relação ao rompimento das hidroxilas, começa a ocorrer em uma temperatura inferior e como perda superior de massa do que aquela definida para a argila.

Pode-se atribuir isso ao fato de que na estrutura da quitosana também há em seu esqueleto estrutural grupamentos -OH, disponíveis nos seus espaços interlamelares, fazendo com que o rompimento e desestruturação atômica dessas ligações comece a desestabilizar mais rapidamente com o aumento da energia cinética no sólido (MOUSSOUT et al., 2018).

A terceira etapa de perda de massa para os nanocompósitos ocorrem entre a faixa de 440 – 511 °C e pode ser atribuído à degradação estrutural sacarídea da quitosana. Neste intervalo pode ocorrer a desidratação dos anéis, a polimerização e a decomposição das unidades acetiladas e desacetiladas do biopolímero.

4.5 Ensaios de adsorção do corante reativo violeta 5R

Nesta sessão será avaliado o potencial adsorptivo dos nanocompósitos sintetizados neste trabalho por meio da aplicação das isotermas de pH, massa, tempo de contato e concentração no corante reativo violeta 5 R. Vale ressaltar que a

argila bruta não foi avaliada nas isotermas devido à sua adsorção insatisfatória frente ao corante reativo violeta 5 R.

4.5.1 Efeito do pH

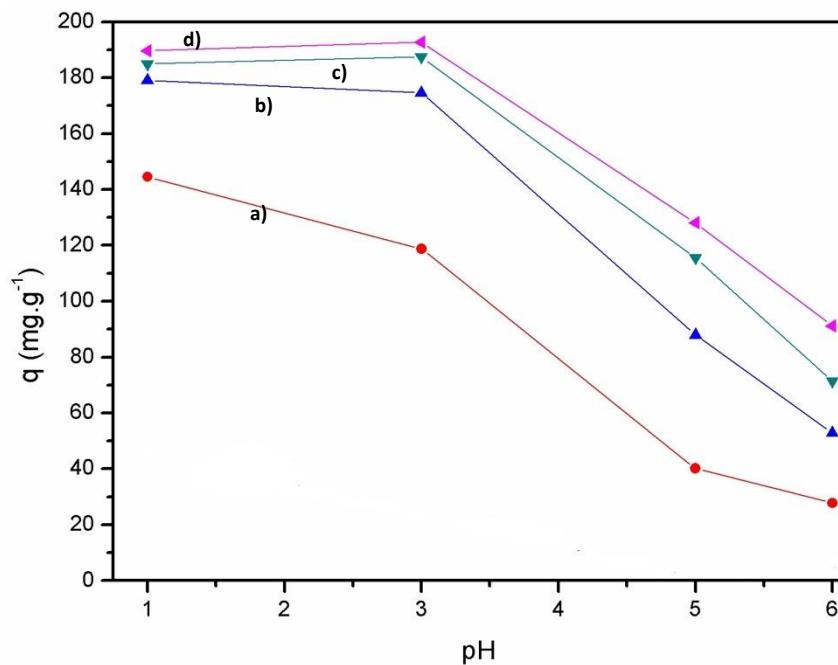
O fenômeno de adsorção, seja físico ou químico, de uma substância adsorvente pode ter efeitos diversos em determinadas faixas de pH. Dependendo das espécies envolvidas, poderá ocorrer uma maior ou menor afinidade eletrostática entre estas, resultando em uma variação de cargas nas estruturas do adsorbato/adsorvente. Neste trabalho, a capacidade de adsorção dos nanocompósitos sintetizados foi otimizada utilizando-se soluções aquosas do corante reativo violeta 5R ($503,85 \text{ mg.L}^{-1}$) pré-determinadas com base no pKa do biopolímero. Sabe-se que a quitosana possui pKa de aproximadamente 6,4, ou seja, encontra-se protonada nos sítios $-\text{NH}_2$ em soluções ácidas baixo desse valor (CHATTERJEE, 2007). Portanto, as atrações eletrostáticas entre os nanocompósitos de quitosana/argila com o corante aniónico deve ser facilitada em meio ácido.

Com a finalidade de verificar a região de maior absorção do corante reativo violeta 5 R nas faixas de pH em estudo, foi realizada uma varredura nos espectros de absorção molecular UV-Vis entre as regiões de 190 – 900 nm do espectro eletromagnético, apresentados no Anexo A.

Os espectros obtidos apresentaram condições distintas no que tange ao pH 1 e aos demais espectros, como pode-se observar que o comprimento de onda de absorção máxima se desloca com a variação do pH 1 (520 nm, Anexo A - Figura a) para faixas menos ácidas (559 nm, Anexo - Figuras b-d), resultando em espectros de absorção com deslocamento batocrômico a partir de pH 2.

De posse das informações necessárias para a análise da capacidade de adsorção dos nanocompósitos sintetizados neste trabalho no tempo de radiação de 30 minutos de micro-ondas, bem como da amostra de argila bruta, verificou-se a influência de diferentes pH na remoção do corante cujos resultados estão apresentados na Figura 22.

Figura 22 - Efeito do pH na adsorção do corante reativo violeta 5R nas amostras de nanocompósito nas concentrações de quitosana de a) 50%; b) 100% c) 200% e d) 300% obtidos em 30 min de radiação.



Fonte: Próprio autor (2018)

As quantidades de adsorção dos nanocompósito sofreram significantes influência relativa às concentrações de quitosana presentes nas amostras e também ao pH do meio analisado, como pode-se perceber pelo baixo valor de q encontrado para o sistema BENT/QUI (50%) em pH 6 de apenas $27,8 \text{ mg.g}^{-1}$ e o valor de $189,6 \text{ mg.g}^{-1}$ para o sistema BENT/QUI (300%) em pH igual a 1, correspondendo entre si um aumento de aproximadamente 700% de aumento na capacidade adsorptiva em relação ao corante utilizado, logo o pH 1 é escolhido como sendo pH ótimo para o processo de adsorção.

O processo de adsorção nos sistemas em estudo BENT/QUI dos nanocompósito nas diferentes proporções em pH ácido é favorecido devido a protonação presente no grupo amina da quitosana ($\text{QUIT}-\text{NH}_3^+$), influenciando na formação de cargas positivas na região de superfície dos nanocompósito. Em contrapartida, o corante reativo violeta 5 R é aniónico, contendo em sua estrutura química o grupo sulfônico (Corante $-\text{SO}_3^-$), sendo o processo de adsorção favorecido e ocasionado pelas interações eletrostáticas existentes entre o grupo amina protonado ($-\text{NH}_3^+$) presente no adsorvente e o grupo sulfônico ($-\text{SO}_3^-$) do adsorbato. Observa-se esquematicamente que:

- (i) Corante-SO₃⁻Na⁺ → Corante-SO₃⁻ + Na⁺
- (ii) BENT/QUIT-NH₂ + H⁺ ⇌ BENT/QUIT-NH₃⁺
- (iii) BENT/QUIT-NH₃⁺ + Corante-SO₃⁻ ⇌ BENT/QUIT-NH₃⁺...O₃S-Corante

Chaves e colaboradores (2009) relataram a remoção do corante reativo Violeta 5R com quitosana em diferentes valores de pH do meio aquoso e foi identificado o pH 6 em 28 °C como sendo a melhor condição, e eles justificam pelo fato de que a quitosana começa a protonar seus grupos –NH₂ a partir de pH 6,0 até valores mais baixos (UZUN et al., 2004), portanto seria muito provável supor que existam interações eletrostáticas entre os grupos –NH₃⁺ da quitosana e a espécie negativa do corante aniónico. Vale salientar que o material utilizado nesta pesquisa corresponde a um nanocompósito BENT/QUI como objeto de estudo no processo adsorptivo, logo sua estrutura química é mais complexa do que a utilização apenas da quitosana.

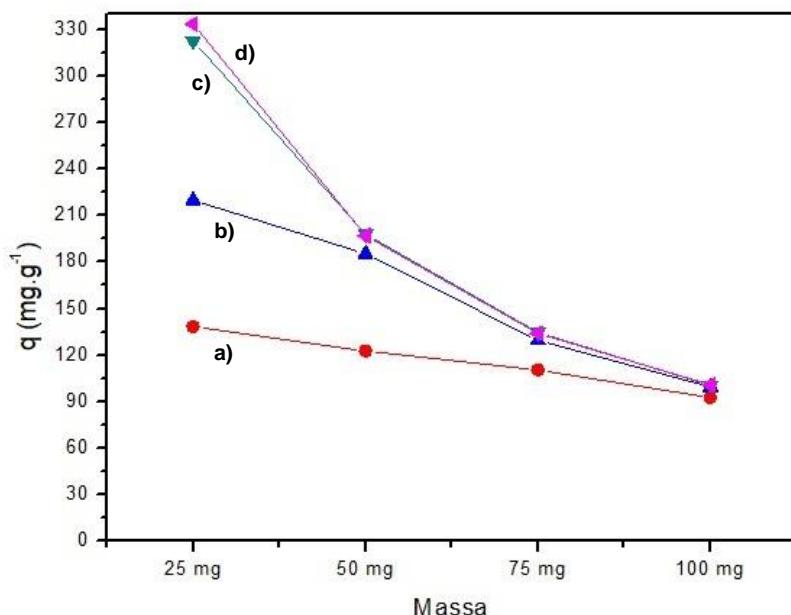
4.5.2 Efeito da massa

A adsorção do adsorbato aumenta no equilíbrio com o aumento da dose de adsorvente utilizado (YAGUB et al, 2014). Isto ocorre devido ao aumento dos sítios disponíveis para o processo de adsorção em que, com o passar do tempo, até saturação. Assim, a remoção do corante torna-se fixa, ou seja, após atingido o equilíbrio, para cada molécula de corante adsorvida à um sítio do adsorvido, uma outra molécula está sendo dessorvida, mantendo-se a concentração final do corante inalterada.

Com a utilização de massas relativamente altas de adsorventes, além de não ser economicamente viável (YAGUB et al, 2014) e gerar mais resíduos ao meio ambiente, poderá ocorrer um processo de agregação entre as partículas adjacentes. Esse fato pode ocasionar ainda um decréscimo da área superficial disponível para a adsorção e proporcionar uma diminuição da quantidade adsorvida no equilíbrio por massa de adsorvente.

A influência da dose de adsorvente empregada no processo de adsorção do corante Violeta 5R foi analisada para cada um nanocompósito sintetizados neste trabalho para fins de comparação, cujos resultados estão na Figura 23.

Figura 23 - Isotermas de massa para a capacidade de adsorção do corante Violeta 5R dos nanocompósitos: a) BENT/QUI – 50%, b) BENT/QUI – 100%, c) BENT/QUI – 200% e d) BENT/QUI – 300%.



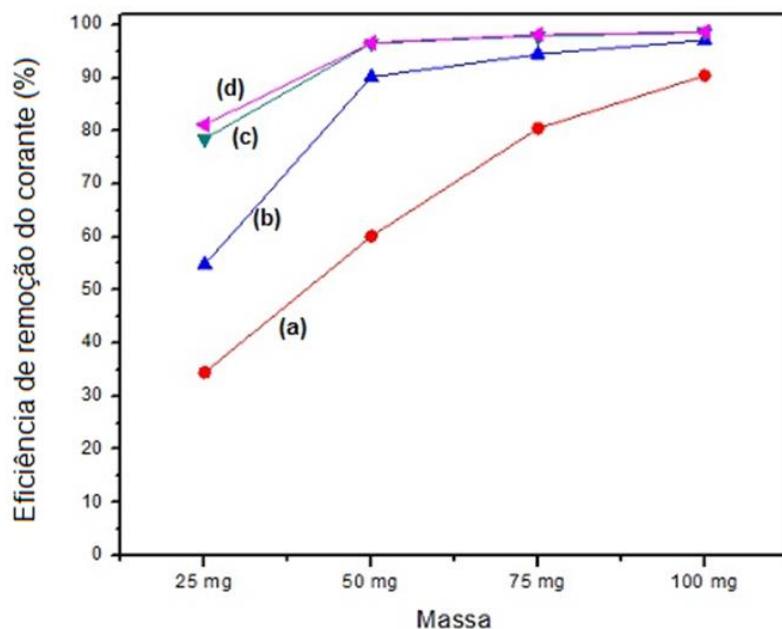
Fonte: Próprio autor (2018)

A eficiência do adsorvente em relação ao percentual de remoção do corante foi obtida em função da Equação 12 (Figura 24) pode-se perceber que em determinadas situações de massa e nanocompósito quase 100% do corante foi removido na concentração de 500 mg L^{-1} , mostrando que os híbridos sintetizados neste trabalho apresentam-se como bons adsorventes para o corante Violeta 5R nestas condições.

$$\text{Eficiência na remoção do corante (\%)} = \frac{[V5R]_0 - [V5R]_f}{[V5R]_0} \times 100 \quad (\text{Equação 12})$$

Na qual $[V5R]_0$ e $[V5R]_f$ correspondem respectivamente as concentrações inicial e final do corante violeta 5 R.

Figura 24 - Eficiências para a remoção do corante Violeta 5R dos nanocompósitos (a) BENT/QUI – 50%, (b) BENT/QUI – 100%, (c) BENT/QUI – 200% e (d) BENT/QUI – 300%.



Fonte: Próprio autor (2018)

Como pode se perceber pela análise das Figuras 23 e 24 a concentração da capacidade de adsorção foi relativamente variável nas concentrações de adsorventes analisadas. Os nanocompósitos sintetizados neste trabalho apresentaram um comportamento da capacidade adsorptiva bastante diferente no que tange as diferentes concentrações de quitosana utilizadas. Nas concentrações de 50, 100, 200 e 300% houve uma diminuição não linear entre a massa de adsorvente utilizada e a capacidade adsorptiva do compósito, conforme os dados das Tabelas 10 e 11, que também explicita o percentual de remoção por massa de adsorvente utilizado.

Tabela 10- Valores relativos à capacidade adsorptiva q e percentual de remoção do corante Violeta 5R com a utilização de **25 mg** dos diferentes adsorventes na concentração fixa de 513,85 mg L⁻¹ do corante em pH 1,0.

	q (mq g ⁻¹)	% remoção do corante
BENT/QUI – 50%	138,4	34,5
BENT/QUI – 100%	220,0	54,8
BENT/QUI – 200%	322,7	78,5
BENT/QUI – 300%	333,5	81,1

Fonte: Próprio autor (2018)

Tabela 11- Valores relativos à capacidade adsorptiva q e percentual de remoção do corante Violeta 5R com a utilização de **100 mg** dos diferentes adsorventes na concentração fixa de 513,85 mg L⁻¹ do corante em pH 1,0.

	q (mq g ⁻¹)	% remoção do corante
BENT/QUI – 50%	92,4	90,4
BENT/QUI – 100%	99,4	97,1
BENT/QUI – 200%	100,4	98,5
BENT/QUI – 300%	100,7	98,7

Fonte: Próprio autor (2018)

Os dados oriundos das isotermas de massa vêm a complementar os dados relativos às análises das isotermas de pH, onde verificou-se que a concentração com maior capacidade adsorptiva no pH 1,0 era àquela de maior concentração de quitosana entre seus espaços lamelares, pois de acordo com as Tabelas 10 e 11, novamente os melhores valores de q referem-se àqueles nanocompósitos de concentração 300% superior ao seu CTC, uma vez que aumenta aproximadamente 235% em relação à concentração mais baixa de 25 mg (de 34,5% de remoção em 50%, para 81,1% em 300%) e à concentração mais alta (de 90,4% de remoção em 50%, para 98,7% em 300%).

Percebe-se também que a remoção do corante se tornou praticamente constante em BENT/QUI – 200% e BENT/QUI – 300% a partir da concentração de equilíbrio de 50 mg, já em BENT/QUI – 100% ocorreu um aumento muito lento no percentual de remoção a partir de 50 mg (de 90,2 para 97,1% com o dobro da massa de adsorvente utilizada), levando a considerar que a concentração está muito próxima do valor máximo de adsorvente utilizada, porém ainda foi atingida.

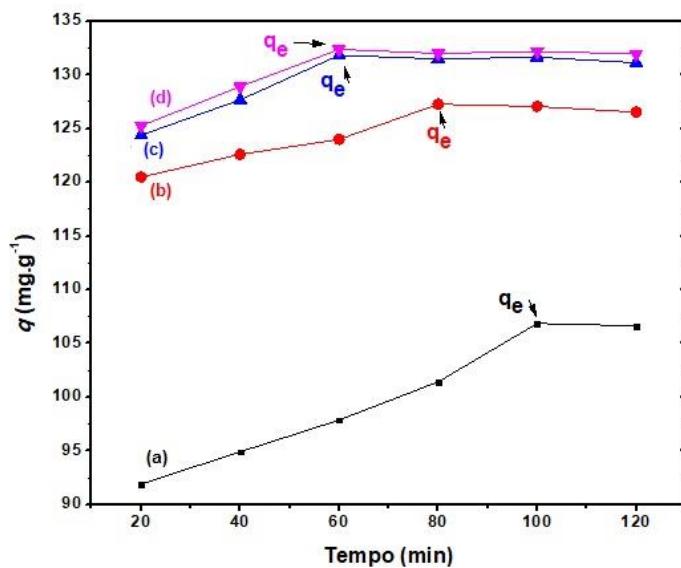
Na concentração de BENT/QUI – 50%, o nanocompósito visivelmente ainda não chegou na concentração de equilíbrio, já que pode se observar que o percentual de remoção continua a aumentar drasticamente com o aumento da massa de adsorvente utilizada, o valor percentual de remoção passa de 34,5% em 25 mg do nanocompósito utilizado para 90,4% em 100 mg.

Esses dados experimentais mostram que quanto menor a concentração de quitosana na amostra maior a dose de adsorvente utilizado, sugere que o responsável direto pela captura do corante aniónico é o biopolímero que está em sua forma catiônica (-NH₂) em pH 1,0.

4.5.3 Cinética de adsorção.

Os resultados do efeito do tempo de contato na remoção do corante violeta 5R frente aos adsorventes obtidos lho (75 mg) estão apresentados na Figura 25. Observa-se que a saturação ocorreu em 60 min para os compósitos BENT/QUI-200% e BENT/QUI-300%, 80 min para BENT/QUI-100% e 100 min para BENT/QUI-50%. Em outras palavras, tempos mais longos foram observados para os sólidos com menores teores de quitosana.

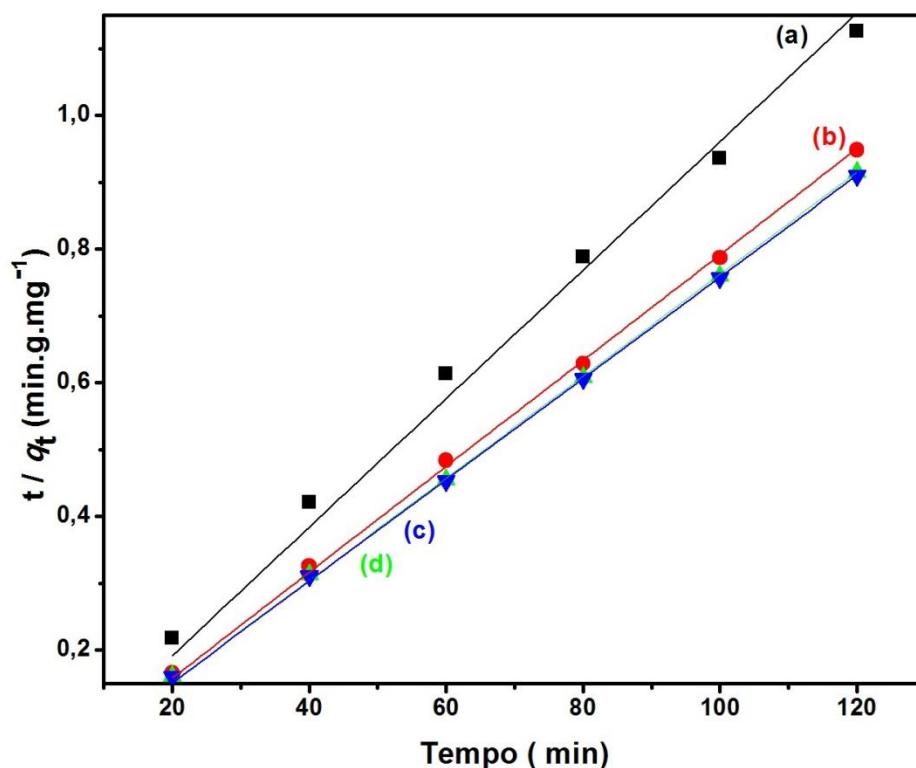
Figura 25- Isotermas de tempo para a remoção do corante violeta 5 R em (a) BENT/QUI-50%; (b) BENT/QUI-100%; (c) BENT/QUI-200% e (d) BENT/QUI-300%, com 75 mg do adsorvente à 298 K e em pH 1,0.



Fonte: Próprio autor (2018)

Os dados da adsorção foram ajustados aos modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem (Anexo B) e de pseudo-segunda ordem (Figura 26)

Figura 26 - Ajustes dos dados obtidos na isoterma de tempo aos modelos de pseudo-segunda ordem para a adsorção do corante violeta 5 R em **(a)** BENT/QUI - 50%; **(b)** BENT/QUI-100%; **(c)** BENT/QUI-200% e **(d)** BENT/QUI-300%.



Fonte: Próprio autor (2018)

A partir da análise dos dados para os sistemas testados como adsorventes neste trabalho, os dados experimentais se ajustaram ao modelo cinético de pseudo-segunda ordem, com coeficientes de correlação quadrado muito próximo da unidade (Tabela 12).

Tabela 12 - Parâmetros cinéticos da adsorção do corante aniónico, Violeta - 5R, nos sistemas nanocompósitos sintetizados. Dados coletados a partir de solução Violeta – 5R de 505,12 mg mL⁻¹, pH 1,0, 75 mg de adsorventes, à 298 K ± 1 K, de acordo com os modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem.

Modelos	Amostras			
	BENT/QUI -	BENT/QUI -	BENT/QUI -	BENT/QUI -
	50%	100%	200%	300%
$q_{e,exp}$ (mg g ⁻¹)	106,9	127,3	131,9	132,4
<i>Pseudo-primeira ordem</i>				
$q_{e, teor.}$ (mg g ⁻¹)	63,0	14,0	11,0	11,3
K_1 (L.min ⁻¹)	$4,1 \times 10^{-2}$	$3,1 \times 10^{-2}$	$3,2 \times 10^{-2}$	$3,5 \times 10^{-2}$
R^2	0,794	0,687	0,613	0,774
<i>Pseudo-segunda ordem</i>				
$q_{e, teor.}$ (mg g ⁻¹)	112,3	130,0	133,0	133, 5
K_2 (g. mg ⁻¹ .min ⁻¹)	$1,4 \times 10^{-3}$	$4,632 \times 10^{-3}$	$6,290 \times 10^{-3}$	$6,584 \times 10^{-3}$
R^2	0,99	0,99	0,99	0,99

Fonte: Próprio autor (2018)

A partir da comparação com os valores de q_e teórico com os valores q_e experimental obtidos a partir do tratamento de dados da isoterma de tempo (Figura 26) e a partir das Equações 4 e 6, respectivamente, percebe-se claramente que os nanocompósitos híbridos de argilominerais e quitosana obedecem uma cinética de adsorção de segunda ordem, tendo seus valores encontrados na equação muito próximos aos valores encontrados experimental, como apresenta a Tabela 13.

Tabela 13 - Comparação entre os valores numéricos da capacidade adsorptiva, experimentais e teóricos, obtidos a partir da equação de pesudo-segunda ordem, para os nanocompósitos híbridos adsorventes.

	q experimental (mg g ⁻¹)	q teórico (mg g ⁻¹)
BENT/QUI-50%	106,7	112,4
BENT/QUI-100%	127,3	129,9
BENT/QUI-200%	131,8	133,0
BENT/QUI-300%	132,4	133,5

Fonte: Próprio autor (2018)

4.5.4 Isoterma de concentração

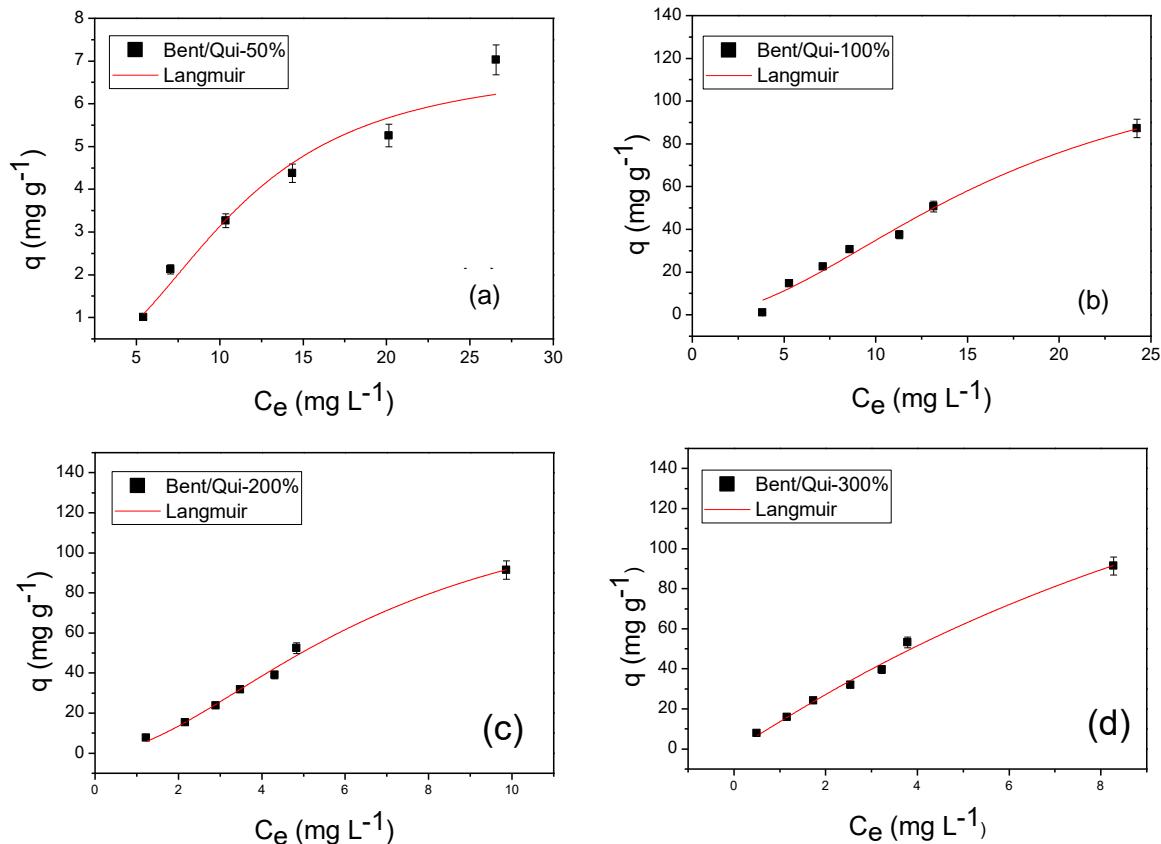
O efeito da concentração do corante reativo violeta 5 R foi investigado em entre 30 mg L⁻¹ a 500 mg L⁻¹, cujos resultados estão apresentados na Figura 27 e os dados da linearização na Tabela 14. Percebe-se que os dados experimentais foram bem ajustados ao modelo de Langmuir, aplicando-se o método de regressão não-linear.

Tabela 14- Parâmetros do equilíbrio da adsorção do corante violeta 5 R em Bent-Qui 50%, Bent-Qui 100%, Bent-Qui-200% e Bent-Qui-300% de acordo com o modelo de Langmuir.

Modelo	Ajuste não-linear				
	Amostra				
Langmuir	Bent-Qui 50%	Bent-Qui 100%	Bent-Qui 200%	Bent-Qui 300%	
q _{max} (mg g ⁻¹)	6,9	128,3	136,4	269,5	
b x 10 ⁻³ (L g ⁻¹)	3,0	4,2	0,31	0,54	
R ²	0,98	0,99	0,99	0,99	
X ²	6,78	16,49	7,27	8,26	

Fonte: Próprio autor (2018)

Figura 27 - Isotermas de adsorção do corante violeta 5 R e ajuste dos dados ao modelo de Langmuir (linha vermelha) por regressão não-linear: (a) Bent/Qui-50% (b) Bent/Qui-100% (c) Bent/Qui-200% (d) Bent/Qui-300%



Fonte: Próprio autor (2018)

Os dados obtidos em todas as amostras dos compósitos apresentaram coeficientes de regressão próximo da unidade, com bons valores de X^2 inferem que o ajuste se deu ao modelo de Langmuir.

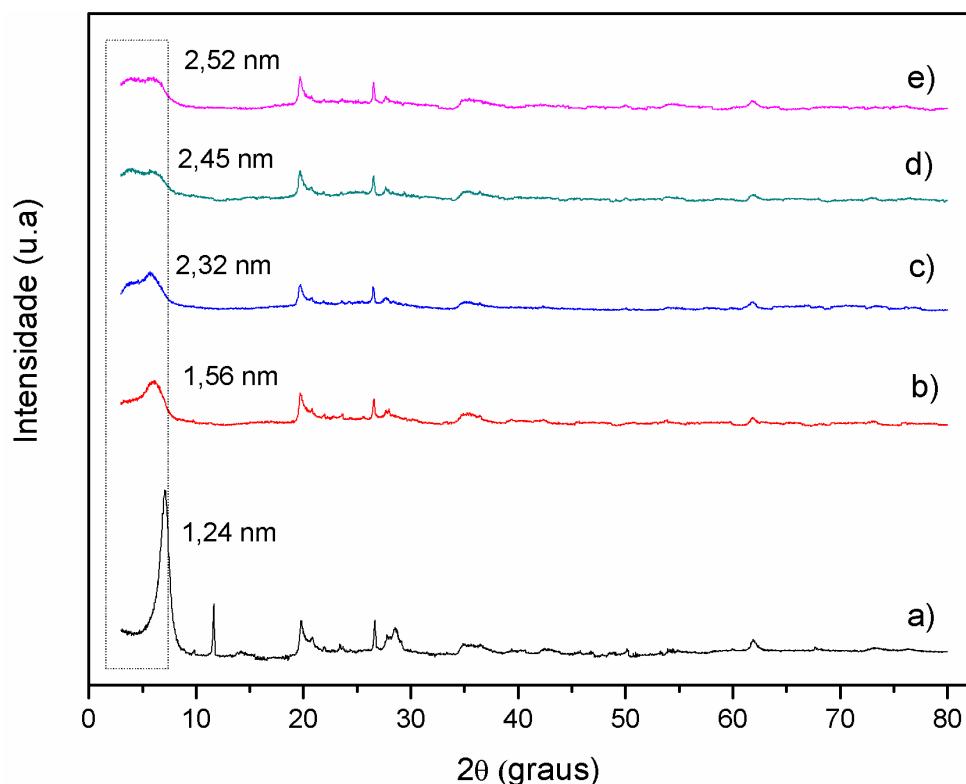
4.6 Caracterização dos sólidos contendo o corante aniónico

4.6.1 Difração de raios X

As amostras dos nanocompósitos bentonita/quitosana (Figura 28 b-e) nos pontos de saturação da isoterma de tempo de contato foram analisadas por DRX, no qual os respectivos difratogramas evidenciaram que ocorreu variação significativa no deslocamento pico principal (d_{001}) da montmorillonita para ângulos menores, refletindo em um espaçamento basal maior. Os valores dos ângulos e do espaçamento basal nos

pontos de saturação estão apresentados na Tabela 15. Os demais picos do argilomineral foram mantidos.

Figura 28 - Difratogramas de raios X para as amostras nas condições de equilíbrio de tempo de contato, para (a) bentonita sódica, (b) BENT/QUI 50%, (c) BENT/QUI 100%, (d) BENT/QUI 200% e (e) BENT/QUI 300%.



Fonte: Próprio autor (2018)

Tabela 15- Valores do espaçamento basal para as amostras dos nanocompósitos bentonita/quitosana/corante nos pontos de saturação dos ensaios de adsorção de tempo de contato.

Amostra	2θ	d (nm)
BENT/QUI - 50%	5,6	1,56
BENT/QUI - 100%	5,7 e 3,8	1,50 e 2,32
BENT/QUI - 200%	5,7 e 3,6	1,50 e 2,45
BENT/QUI - 300%	5,3 e 3,5	1,67 e 2,52

Fonte: Próprio autor (2018)

Os nanocompósitos bentonita/quitosana quando em contato com o corante reativo violeta 5 R apresentam deslocamentos no plano (001) para valores ainda menores quando comparados aos valores obtidos antes dos estudos de adsorção. Assim, sugere-

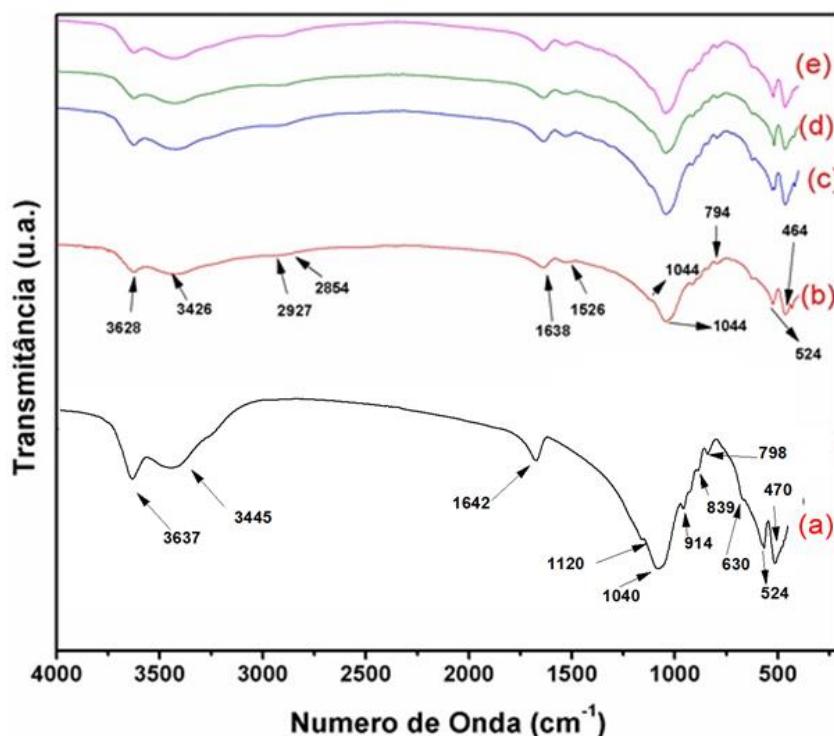
se que as moléculas do adsorbato foram inseridas entre as camadas interlamelares do filossilicato.

4.6.2 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho

Os sólidos obtidos após a interação dos nanocompósitos bentonita/quitosana com o corante reativo violeta 5 R também foram analisados por espectroscopia na região do infravermelho (Figura 29). Foi observado nas amostras contendo o corante a presença da banda 2854 cm^{-1} sendo atribuída à vibração de estiramento simétrico do grupo metil presente na estrutura do corante adsorvido, Figura 29 (LI et al., 2010). Esse resultado corrobora com a análise de DRX e sugere a interação do corante com os nanocompósitos preparados.

De modo geral as amostras após o estudo de adsorção do corante reativo violeta 5 R mostraram perfil semelhante aos dos nanocompósitos bentonita/quitosana iniciais, não apresentando mudanças significativas em relação às amostras iniciais antes da adsorção. Tal fato deve-se a análise ser apenas qualitativa, não sendo possível verificar mudanças nos teores de corante incorporado.

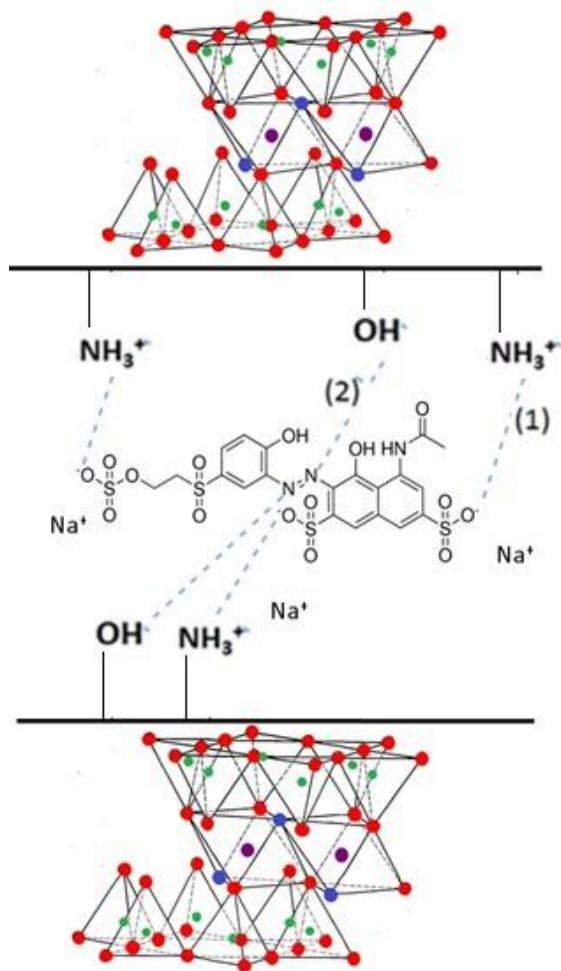
Figura 29 - Espectros FTIR para as amostras saturadas com corantes violeta 5R para (a) bentonita sódica, (b) BENT/QUI - 50%, (c) BENT/QUI - 100%, (d) BENT/QUI - 200% e (e) BENT/QUI - 300%



Fonte: Próprio autor (2018)

De posse das informações de difratometria de Raios-X e da espectroscopia na região do infravermelho se sugeriu um possível mecanismo de interação. As atrações eletrostáticas existentes entre o grupo amina protonado ($-\text{NH}^{3+}$), presente no adsorvente, e o grupo sulfônico ($-\text{SO}^{3-}$) do adsorbato podem ser relacionadas à capacidade de adsorção (Figura 30). Um segundo modo de interação estaria relacionado com a formação de ligações de hidrogênio a partir do grupo hidroxila ($-\text{OH}$) presente na quitosana e um nitrogênio presente na estrutura do corante. Em decorrência da predominância de interações eletrostáticas entre adsorvente e adsorbato o processo de adsorção envolvido é classificado como quimissorção (UZUN e GÜZEL, 2004; UZUN, 2006)

Figura 30 - Proposta de interação do nanocompósito bentonita/quitosana e corante violeta 5 R.



Fonte: Próprio autor (2018)

Capítulo 5

CONCLUSÕES

5 CONCLUSÕES

O presente trabalho de pesquisa destacou a síntese, caracterização e aplicação de nanocompósitos à base do biopolímero quitosana e bentonita sódica com a utilização do método hidrotermal assistido por radiação de micro-ondas. Os materiais híbridos foram projetados com base nas propriedades inerentes tanto do filossilicato, quanto do polímero de escolha e foram caracterizados de forma abrangente usando técnicas como difração de raios X, espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier, análise elementar de composição e análise termogravimétrica.

A partir dos dados de caracterização concluiu-se que a síntese foi satisfatória nos diferentes tempos de utilização de micro-ondas e com as diferentes concentrações de quitosana utilizadas, tendo como produtos finais os nanocompósitos de interesse. No entanto, vale ressaltar que no processo adsorptivo do corante violeta 5 R, o nanocompósito BENT/QUI 300% apresentou melhor resultado na aplicação tendo em vista o teor superior de quitosana incomporado no argilomineral se comparado aos demais nanocompósitos.

Os resultados obtidos nos ensaios de adsorção em diferentes condições de pH, massa do adsorvente, tempo e concentração inicial da solução do corante qualificam os nanocompósitos formados como sendo mais eficazes no processo de adsorção do corante Violeta 5R, pois apresentaram uma melhora na capacidade adsorptiva do corante aniónico violeta 5R em relação à bentonita original. As melhores condições de remoção foram obtidas em pH 1,0 com dosagens de adsorvente de 75 mg. Em relação a isoterma de massa foi verificado que quanto menor a concentração de quitosana na amostra do nanocompósito maior foi a dosagem de adsorvente utilizado, logo o responsável direto pela captura do corante aniónico é o biopolímero que está em sua forma catiônica (-NH₂).

Os materiais híbridos obtidos podem, portanto, ser aplicados de modo direto ou associados a outras técnicas de remoção de contaminantes existentes do referido corante por meio de processos de adsorção nos ecossistemas aquáticos.

Capítulo 6

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ADAMSON, A.W.; GAST, A.P.; Physical chemistry of surfaces. 6th ed. New York: John Wiley & Sons, 1997.

AHMAD, M.A; RAHMAN, N.K. Equilibrium, kinetics and thermodynamic of Remazol Brilliant Orange 3R dye adsorption on coffee husk-based activated carbon, Chemical Engineering Journal, v. 170 , p.154-161, 2011.

AIDER, M. Chitosan application for active bio-based films production and potential in the food industry: Review. LWT - Food Science and Technology, v.43, p. 837–842, 2010.

ALCÂNTARA, M.R.; DALTON, D. Química têxtil. Química Nova. V. 19, p.320,1996.

ARANAZ, I.; MENGÍBAR, M.; HARRIS, R.; PAÑOS, I., MIRALLES, B.; ACOSTA, N.; GALED, G.; HERAS, A. Functional Characterization of Chitin and Chitosan. Current Chemical Biology, v.3, p. 203-230, 2009.

AURORA, A.; PADUA, G.W. Review: Nanocomposites in food packaging. Journal of Food Science, v. 75, p. 43–49, 2010.

AZEEZ, A.A.; RHEE, K.Y.; PARK, S.J.; HUI, D. Epoxy clay nanocomposites: processing, properties and applications: A review. Composites: Part B, v. 45, p. 308-320, 2013.

AZZAM, E.M.S.; ESHAG, G.; RABIE, A.M.; RABIE, A. Preparation and characterization of chitosan-clay nanocomposites for the removal of Cu(II) from aqueous solution. International Journal of Biological Macromolecules, v.89, p. 507-517, 2016.

BÁRCENAS, L; ARACELI, R; SÁNCHEZ, M; SALAZAR, R; GALVÁN, A.M. FTIR spectroscopy studies on the spontaneous neutralization of chitosan acetate films by moisture conditioning. Vibrational Spectroscopy, v. 94, p. 1-6, 2018.

BENUCCI, I.; LIBURDI, K.; CACCIOTII, I. LOMBARDELLI, C.; ZAPPINO, M.; NANNI, F.; ESTI, M. Chitosan/clay nanocomposite films as supports for enzyme

- immobilization: An innovative green approach for winemaking applications. *Food Hydrocolloids*, v.74, p.124-131, 2018.
- BERGAYA, F.; JABER, M.; LAMBERT, J.-F. Clays and Clay Minerals. In: MAURIZIO, G. (Ed.). *Rubber Clay Nanocomposites - Science, Technology and Applications*. New York: Wiley and Sons, cap. 1, p.3-44, 2011.
- BHATNAGAR, A.; SILLANPÄÄ, M. Applications of chitin- and chitosan-derivatives for the detoxification of water and wastewater — A short review. *Advances in Colloid and Interface Science*. v.152, p. 26–38, 2009.
- BLANCHARD, G.; MAUNAYE, M.; MARTIN, G. Removal of heavy-metals from waters by means of natural zeolites. *Water Research*, v.18, p.1501-1507, 1984.
- BRIGATTI, M.F.; GALAN, E.; THENG, B.K.G. Structures and Mineralogy of Clay Minerals. *Handbook of Clay Science*. Elsevier, Vol. 2, p. 21-81, 2013.
- CELIS, R. et al. Montmorillonite–chitosan bionanocomposites as adsorbents of the herbicide clopyralid in aqueous solution and soil/water suspensions. *Journal of Hazardous Materials*, v. 209–210, p. 67-76, 2012.
- CHANG, J.; MA, J.; MA, Q.; ZHANG, D.; QIAO, N., HU, M.; MA, H. Adsorption of methylene blue onto Fe_3O_4 /activated montmorillonite nanocomposite, *Applied Clay Science*. V. 119, p.132–140, 2016.
- CHATTERJEE, S.; CHATTERJEE, S.; CHATTERJEE, B.P.; GUHA, A.K.; Adsorptive removal of congo red, a carcinogenic textile dye by chitosan hydrobeads: Binding mechanism, equilibrium and kinetics. *Colloids Surf. B*. v. 299: 146, 2007.
- CHAVES, J.A.P.; BEZERRA, C.W.B.; SILVA, H.A.S.; SANTANA, S.A.A. Caracterização e aplicação do biopolímero quitosana como removedor de corante têxtil presente em meio aquoso. *Cad. Pesq., São Luís*, v. 16, p. 36-43, 2009.
- CORNEJO, J.; R.CELIS, R.; ADELINO, M.A.; HERMOSÍN, M.C. Montmorillonite–chitosan bionanocomposites as adsorbents of the herbicide clopyralid in aqueous solution and soil/water suspensions. *Journal of Hazardous Materials*. v. 209, p. 67-76, 2012.

- CRUPI, C.; BRANCA, C.; D'ANGELO, G.; KHOZAMI, K.; RIFICI, S.; RUELLO, G.; WANDERLINGH, U. Role of the OH and NH vibrational groups in polysaccharide-nanocomposite interactions: A FTIR-ATR study on chitosan and chitosan/clay films. *Polymer*, v. 99, p. 614-622, 2016.
- CUÑA, M.; SANDEL, A. M, LÓPEZ, C.R., PIVEL, J.P., LEBRERO, J.L, ALONSO, M.J. Development of phosphorylated glucomannan-coated chitosan nanoparticles as nanocarriers for protein delivery. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, v. 6, p. 2887-2895, 2006.
- DABROWSKI, A.; PODKOŚCIELNY, P.; HUBICKI, Z.; BARCZAK, M. Adsorption of Phenolic Compounds by Activated Carbon – a Critical Review. *Chemosphere*, v. 25, p. 1049-1070, 2005.
- DARDER, M.; COLILLA, M.; RUIZ-HITZKY, E. Biopolymer–Clay Nanocomposites Based on Chitosan Intercalated in Montmorillonite. *Chemistry of Materials*, v. 15, p. 3774-3780, 2003.
- DARDER, M.; COLILLA, M.; RUIZ-HITZKY, E. Chitosan–clay nanocomposites: application as electrochemical sensors. *Applied Clay Science*, v. 28, p. 199–208, 2005.
- DIAS, J.M.; FERRAZ, M.C.M.A.; ALMEIDA, M.F.; UTRILLA, J.R.; POLO, M.S. Waste materials for activated carbon preparation and its use in aqueousphase treatment: a review. *Journal of Environmental Management*, v. 85, p. 833-846, 2007.
- EREN, E. Investigation of a basic dye removal from aqueous solution onto chemically modified Unye bentonite. *Journal of Hazardous Materials*, v. 166, p. 88-93, 2009.
- FARIA, P.P.; ÓRFÃO, J.J.M.; PEREIRA, M.F.R. Adsorption of anionic and cationic dyes on activated carbons with different surfaces chemistries. *Water Research*, v. 38, p. 2043–2052, 2004.
- FREUNDLICH, H.M.F. Über die adsorption in losungen. *Z. Physical Chemistry*, v. 57, p. 385, 1906.

- GIMBERT, F.; CRINI., N. M.; RENAULT, F.; PIERRE- BADOT, M.; CRINI, G. Adsorption isotherm models for dye removal by cationized starchbased material in a single component system: Error analysis. *Journal of Hazardous Materials*. v. 157, p. 34-46, 2008.
- GUGGENHEIM, S., MARTIN, R.T. Definition of clay and clay mineral: joint report of the AIPEA nomenclature and CMS nomenclature committees. *Clays Clay Mineral*, v.43, p. 255–256, 1995.
- GÜNISTER, E. et al. Synthesis and characterization of chitosan-MMT biocomposite systems. *Carbohydrate Polymers*, v. 67, n. 3, p. 358-365, 2007.
- HAN, Y.-S. et al. Preparation and characterization of chitosan–clay nanocomposites with antimicrobial activity. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, v. 71, p. 464-467, 2010.
- HARI, S.; KUMARI, S.; ABANTI, S.; KUMAR RATH, K.P. Physicochemical properties and characterization of chitosan synthesized from fish scales, crab and shrimp shells. *International Journal of Biological Macromolecules*, v. 104, p. 1697-1705, 2017.
- HU, X.; LI, G.; YU, J.C. Design, fabrication, and modification of nanostructured semiconductor materials for environmental and energy applications. *Langmuir*, v. 26, p. 3031–3039, 2010.
- JIANG, W.; LI, Z.; CHANG, P.; JEAN, J.; HONG, H. Mechanism of methylene blue removal from water by swelling clays. *Chemical Engineering Journal*, v. 168, p. 1193-1200, 2011.
- KATTI, K.S., KATTI, D.R.; DASH, R. Synthesis and characterization of a novel chitosan/montmorillonite/hydroxyapatite nanocomposite for bone tissue engineering. *Biomedical Materials*, v. 3, p. 41-50, 2008.
- KAUSHAL, J.; GURSHARAN, S; SHAILENDRA, S; ARYA, K. Immobilization of catalase onto chitosan and chitosan–bentonite complex: A comparative study. *Biotechnology Reports*, v. 18, p. 252-258, 2018.

- KHARROUBI, M.; BALME, S.; HAOUZI, A.; BELARBI, H.; SEKOU, D.; HENN, F. Interlayer cation-water thermodynamics and dynamics in homoionic alkali and alkaline-earth exchanged montmorillonites with low water loadings. *Journal of Physical Chemistry*, v. 116, p. 14970–14978, 2012.
- KHOUZAMI, K; BRANCA, C; D'ANGELO, G; CRUPI, C; RIFICI , S; RUELLO, G; WANDERLINGH, U. Effect of intercalated chitosan/clay nanostructures on concentrated pluronic F127 solution: A FTIR-ATR, DSC and rheological study. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 517, p. 221-229, 2018.
- KITTINAOVARAT, S.; KANSOMWAN, P.; JIRATUMNUKUL, N. Chitosan/modified montmorillonite beads and adsorption Reactive Red 120. *Applied Clay Science*, v. 48, p. 87-91, 2010.
- KOMAMENI, S. Nanophase materials by hydrothermal, microwave-hydrothermal and microwave-solvothermal methods. *Current Science*, vol. 85, p.1730, 2003.
- KOMI, D.E.A, HAMBLIN, M.R. Chitin and chitosan: production and application of versatile biomedical nanomaterials. *International Journal of Advanced Research*, v. 4, p. 411-427, 2016.
- KWON, S.K.; KIM, D.H. Effect of Process Parameters of UV-Assisted Gas-Phase Cleaning on the Removal of PEG (Polyethyleneglycol) from a Si Substrate. *Journal of the Korean Physical Society*. v. 49, p.1421, 2006.
- KUMAR, V.; KIRAN, K., The effect of retail environment on retailer performance, *Journal of Business Research*, v. 49, p. 167-181, 2000.
- LAGALY, G.; OGAWA, M.; DÉKÁNY, I. Clay mineral-organic. In: BERGAYA, F., THENG, B. K. G., LAGALY, G., eds.; *Handbook of Clay Science*. Elsevier, Amsterdam. *Developments in Clay Science*, vol 5, p. 435-505, 2013.
- LANGMUIR, I. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *Journal of the American Chemical Society*, v.40, p. 1361, 1918.
- LEE, S.H.; HAN, Y.S.; CHOI, H.K.; PARK, I. Preparation and characterization of chitosan–clay nanocomposites with antimicrobial activity. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, v.71, p. 464-467, 2010.

- LIMA, I. S.; AIROLDI, C. A thermodynamic investigation on chitosan–divalent cation interactions. *Thermochimica Acta*, v. 421, p. 133-139, 2004.
- LIU, D.M.; LIU, K.H.; LIU, T.Y.; CHEN, S.Y. Drug release behavior of chitosan–montmorillonite nanocomposite hydrogels following electrostimulation. *Acta Biomaterialia*, v.4, p.1038-1045, 2008.
- LÓPEZ, F.A. et al. A kinetic study on the thermal behaviour of chitosan. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, v. 91, p. 633-639, 2008.
- MADEJOVÁ, J. et al. Comparative FT-IR study of structural modifications during acid treatment of dioctahedral smectites and hectorite. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, v. 54, p. 1397-1406, 1998.
- MAITRA, S.; ELKHALIFAH.; A.E.I.; BUSTAM, M.A.; MURUGESAN, T. Effects of exchanged ammonium cations on structure characteristics and CO₂ adsorption capacities of bentonite clay. *Applied Clay Science* v. 83–84, p.391–398, 2013.
- MISHRA, A.; MEHTA, A.; SHARMA, M.; BASU, S. Enhanced heterogeneous photodegradation of VOC and dye using microwave synthesized TiO₂/Clay nanocomposites: A comparison study of different type of clays. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 694, p.574-580, 2017.
- MOUSSOUT, H.; AAZZA, M.; AHLAFI, H.; AKILLI, C.E. Performances of local chitosan and its nanocomposite 5% Bentonite/Chitosan in the removal of chromium ions (Cr(VI)) from wastewater. *International Journal of Biological Macromolecules*. v.108, p.1063-1073, 2018.
- NETO, M.P.A. Hidrogéis de Poliacrilamida e Bentonita: síntese, caracterização e aplicação na agricultura. (Doutorado). Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, p. 19, 2010.
- PAIVA, L.B.D.; MORALES, A.R. Propriedades mecânicas de nanocompósitos de polipropileno e montmorilonita organofílica. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v. 16, p. 136-140, 2006.

- PALUSZKIEWICZ, C.; STODOLAK, E. FT-IR study of montmorillonite–chitosan nanocomposite materials. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, v. 79, p. 784-788, 2011.
- PAN, Y.; WU, T.; BAO., H.; LI, L. Green fabrication of chitosan films reinforced with parallel aligned graphene oxide. *Carbohydrate Polymers*, v. 83, 1908–1915, 2011.
- PEREIRA, F.A.R.; CAVALCANTI, G.R.S.; FONSECA, M.G.; DE SOUZA, A.G.; ALVES, A.P.M. Chitosan-montmorillonite biocomposite as an adsorbent for copper (II) cations from aqueous solutions. *International Journal of Biological Macromolecules*, v. 61, p. 471-478, 2013.
- PEREIRA, F.A.R.; CAVALCANTI, G.R.S.; FRANÇA, D.B.; QUEIROGA, L.N.F.; SANTOS, I.M.G.; FONSECA, M.G.; JABER, M. Green biosorbents based on chitosan-montmorillonite beads for anionic dye removal. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 5, p. 3309-3318, 2017.
- POTARNICHE, C.G.; VULUGA, Z.; DONESCU, D.; CHRISTIANSEN, J.C.; EUGENIU, V.; RADOVICI, C; SERBAN, S; GHIUREA, M; SOMOGHI, R; BECKMANN, S. Morphology study of layered silicate/chitosan nanohybrids. *Surface and Interface Analysis*, v. 44, p. 200–207, 2012.
- PULIKESI, M.; BASKARALINGAM, P.; ELANGO, D.; RAMAMURTHI, V.; SIVANESAN, S. Adsorption of acid dye onto organobentonite. *Journal of Hazardous Materials*, v. 128, p. 38-44, 2006.
- REN, L; YAN, X; ZHOU, J; TONG, J; SU, X. Influence of chitosan concentration on mechanical and barrier properties of corn starch/chitosan films. *International Journal of Biological Macromolecules*, v. 105, p. 1636-1643, 2017.
- SAEWAN, N.; JIMTAISONG, A. Utilization of carboxymethyl chitosan in cosmetics. *International Journal of Cosmetic Science*, v. 36, p. 12–21, 2014.
- SARATALE, R.G.; SARATALE, G.D.; CHANG, J.S.; GOVINDWAR, S.P. Bacterial decolorization and degradation of azo dyes: A review. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, v. 42, 138–157, 2011.

SIEPMANN, F.; KHLIBSUWAN, R.; SIEPMANN, J.; PONGJANYAKUL, T. Chitosan-clay nanocomposite microparticles for controlled drug delivery: Effects of the MAS content and TPP crosslinking. *Journal of Drug Delivery Science and Technology*, v.40, p.1-10, 2017.

SINGLA, P.; MEHTA, R.; S.N. UPADHYAY, S.N. Microwave assisted in situ ring-opening polymerization of polylactide/clay nanocomposites: Effect of clay loading. *Applied Clay Science*, v.95, p, 67-73, 2014.

SUN, Z. et al. XRD, TEM, and thermal analysis of Arizona Ca-montmorillonites modified with didodecyldimethylammonium bromide. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 408, p. 75–81, 2013.

SURAMPALLI, R.Y.; GURPREET, S.D.; SURINDER, K.; SAURABH, S.J.; SATINDER, K.B; MAUSAM, V. Recent development in applications of important biopolymer chitosan in biomedicine, Pharmaceuticals and Personal Care Products. *Current Tissue Engineering*, v. 2, p. 20-40, 2013.

TAN, W.; ZHANG, Y.; SZETO, Y.; LIAO, L. A novel method to prepare chitosan/montmorillonite nanocomposites in the presence of hydroxy-aluminum oligomeric cations. *Composites Science and Technology, Composites Science and Technology*, v. 68, p. 2917-2921, 2007.

UZUN, I. Kinetics of the adsorption of reactive dyes by chitosan. *Dyes and Pigments*, v.70, p.76-83, 2006.

UZUN, I.; GÜZEL, F. Kinetics and thermodynamics of the adsorption of some dyestuffs and p-nitrophenol by chitosan and MCM-chitosan from aqueous solution. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 274, p. 398-412, 2004.

VALIX, M.; CHEUNG, W.H.; MCKAY, G. Roles of textural and surface chemical properties of activated carbon in adsorption of Acid Blue Dye. *Langmuir*, v. 22, p. 4574–4582, 2006.

VERMA, A.K.; DASH, R.R.; BHUNIA, P. A review on chemical coagulation/flocculation technologies for removal of colour from textile wastewaters. *Journal of Environmental Management*, 93, 154 – 168, 2012.

WAKOU, B.F.N.; KALINICHEV, A.G. Structural arrangements of isomorphic substitutions in Smectites: molecular simulation of the swelling properties, interlayer structure, and dynamics of hydrated Cs-Montmorillonite revisited with new clay models. *The Journal Physical Chemistry C*, Vol. 118, p. 12758-12773, 2014,.

WANG, L.; WANG, A. Adsorption characteristics of Congo Red onto the chitosan/montmorillonite nanocomposite. *Journal of Hazardous Materials*, v. 147, p. 979-985, 2007.

WOO, R.S.C., ZHU, H., LEUNG, C.K.Y., KIM, J.K., Environmental degradation of epoxy-organoclay nanocomposites due to UV exposure: Part II residual mechanical properties, *Composites Science and Technology*, v. 68, p. 2149-2155, 2008.

WU, F.C.; TSENG, R.L.; JUANG R.S. Comparative adsorption of metal and dye on flake and bead types of chitosans prepared from fishery wastes. *Journal of Hazardous Materials*, v. 73, p. 63-75, 2014.

WU, F.-C.; TSENG, R.-L.; JUANG, R.-S. A review and experimental verification of using chitosan and its derivatives as adsorbents for selected heavy metals. *Journal of Environmental Management*, v. 91, p. 798-806, 2010.

XIANG, X.; HEIDEN, P.; KASHYAP, P.L. Chitosan nanoparticle based delivery systems for sustainable agriculture. *International Journal of Biological Macromolecules*, v. 77, p. 36–51, 2015.

YAGUB, M.T.; SEN, T.K.; AFROZE, S ANG, H.M. Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: A review. *Advances in Colloid and Interface Science*, v. 209, p. 172-184, 2014.

YOUNES, I.; RINAUDO, M. Chitin and chitosan preparation from marine sources. structure, properties and applications. *Marine Drugs*, v. 13, p.1133-1174, 2015.

YUANG, P.C.; SHEN, H. Determination of the surface area of smectite in water by ethylene oxide chain adsorption. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 285, p. 443–447, 2005.

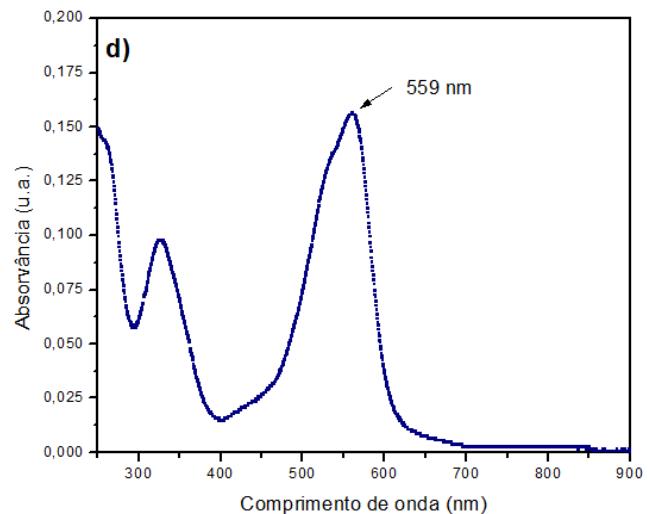
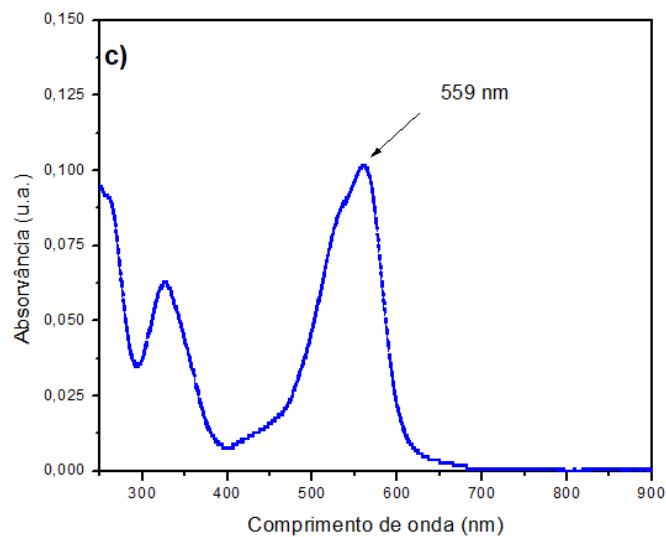
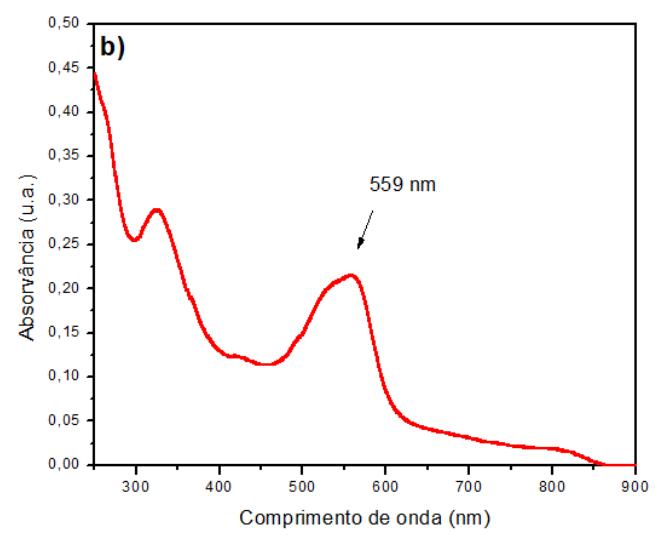
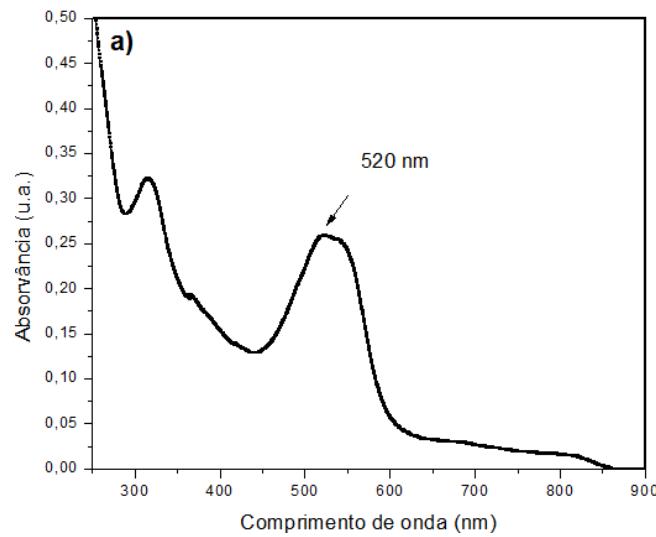
ZHAO, X.; MAI, Z.; KANG, X.; ZOU, X. Direct electrochemistry and electrocatalysis of horseradish peroxidase based on clay–chitosan-gold nanoparticle nanocomposite. *Biosensors and Bioelectronics*, v. 23, p. 1032-1038, 2008.

ZOLLINGER, H. *Color Chemistry: Synthesis, Properties and Applications of Organic Dyes and Pigments*. 3rd Edition, Wiley-VCH, Cambridge, 2003.

ANEXOS

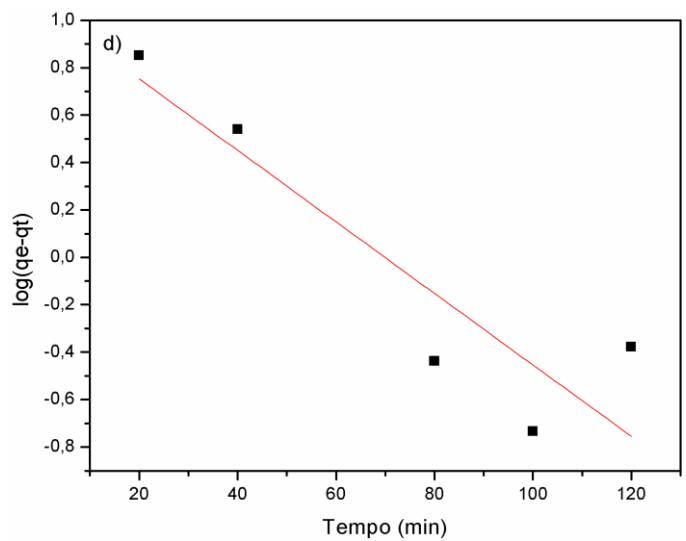
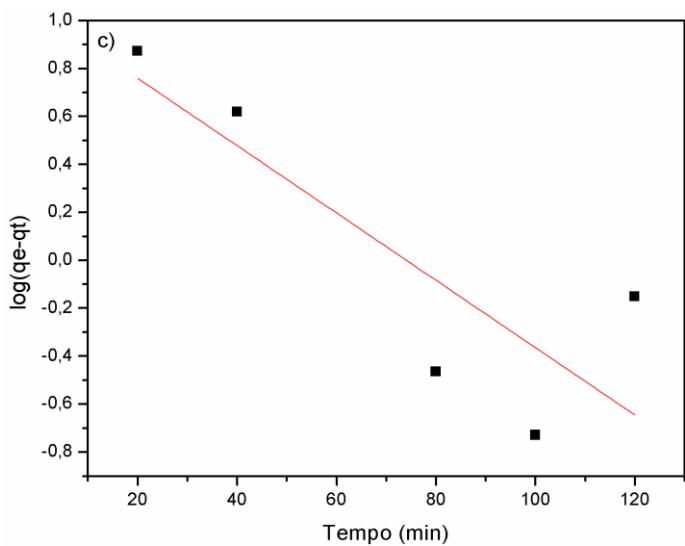
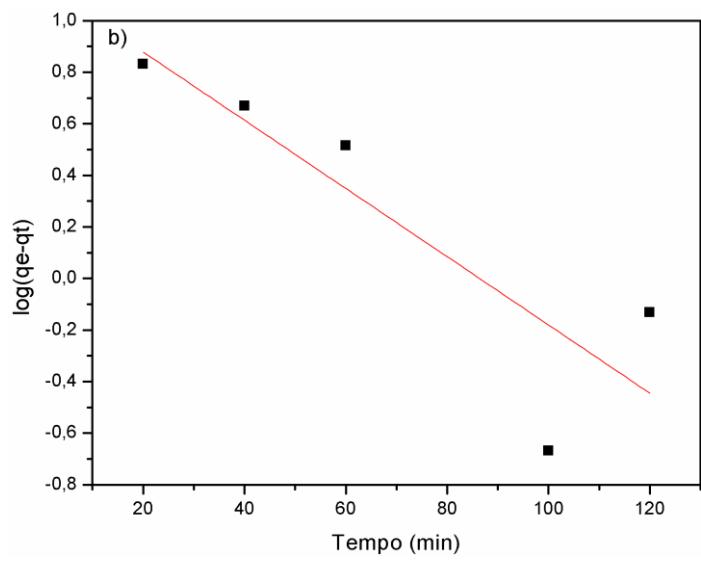
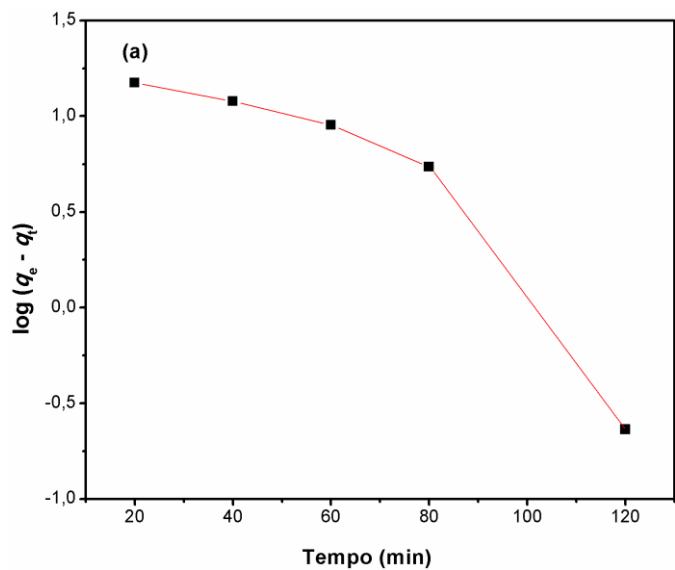
ANEXO A

Espectros de absorção na região do UV-vis para o adsorbato reativo violeta 5R em pH **a) 1, b) 3, c) 5 e d) 6.**



ANEXO B

Ajuste das variações das capacidades adsorptivas com o tempo (20 – 20 min) aos modelos de pseudo-primeira ordem para a **(a)** BENT/QUI--50%; **(b)** BENT/QUI--100%; **(c)** BENT/QUI--200% e **(d)** BENT/QUI--300%.



ANEXO C

Imagens das soluções após adsorção: a) argila bruta – pH 1,0, b) BENT/QUI-50% - pH1,0 e c) BENT/QUI-300%-pH1,0

a)



b)



c)

