



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



TESE DE DOUTORADO

**ARGILOMINERAIS MODIFICADOS COM SAIS DE AMÔNIO E
QUITOSANA POR REAÇÕES EM MICRO-ONDAS COMO
ADSORVENTES PARA DICLOFENACO DE SÓDIO**

DENISE DE BRITO FRANÇA



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

Co-orientador: Prof^a. Dr. Edson Cavalcanti da Silva Filho

Área de concentração: Química Inorgânica

*Bolsista CNPq

João Pessoa/PB

Abril/2021



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



TESE DE DOUTORADO

**ARGILOMINERAIS MODIFICADOS COM SAIS DE AMÔNIO E
QUITOSANA POR REAÇÕES EM MICRO-ONDAS COMO
ADSORVENTES PARA DICLOFENACO DE SÓDIO**

Denise de Brito França*

Tese de doutorado apresentada ao programa de Pós-Graduação em Química, da Universidade Federal da Paraíba, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Doutora em Química.

Área de concentração: Química Inorgânica

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

Co-orientador: Prof^a. Dr. Edson Cavalcanti da Silva Filho

Área de concentração: Química Inorgânica

*Bolsista CNPq

João Pessoa/PB

Abril/2021

Catálogo na publicação
Seção de Catalogação e Classificação

F814a França, Denise de Brito.

Argilominerais modificados com sais de amônio e quitosana por reações em micro-ondas como adsorventes para diclofenaco de sódio / Denise de Brito França. - João Pessoa, 2021.

201 f. : il.

Orientação: Maria Gardênnia da Fonseca.

Coorientação: Edson Cavalcanti da Silva Filho.

Tese (Doutorado) - UFPB/CCEN.

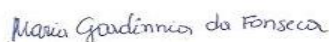
1. Bentonita. 2. Vermiculita. 3. Magadeíta. 4. Sais de amônio. 5. Bionanocompósito. 6. Fármaco. I. Fonseca, Maria Gardênnia da. II. Silva Filho, Edson Cavalcanti da. III. Título.

UFPB/BC

CDU 666.322(043)

Argilominerais modificados com sais de amônio e quitosana por reações em micro-ondas como adsorventes para diclofenaco de sódio.

Tese de Doutorado apresentada pela aluna Denise de Brito França e aprovada pela banca examinadora em 16 de abril de 2021.



Profa. Dra. Maria Gardênnia da Fonseca
Orientadora/Presidente



Prof. Dr. Edson Cavalcanti da Silva Filho
Coorientador



Profa. Dra. Carla Verônica Rodarte de Moura
Examinadora



Prof. Dr. Francisco de Assis Rodrigues Pereira
Examinador



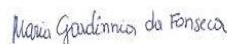
Profa. Dra. Liliana de Fátima Bezerra Lira Pontes
Examinadora



Prof. Dr. Ary da Silva Maia
Examinador

Assinaturas da Banca realizadas em modo Webconferência em 16/04/2021, digitalizadas e certificadas pela Prof.

Dra. Maria Gardênnia da Fonseca (SIAPE 1353946) em 16/04/2021



*Louvado seja o Senhor! Deem graças ao Senhor porque ele é bom;
seu amor dura para sempre!*

Salmos 106:1

DEDICATÓRIA

“Dedico este trabalho aos meus pais, João Batista de França e Valdete de Brito França, por todo amor e cuidado, por todos os ensinamentos e correções e por estarem ao meu lado em todos os momentos”.

Agradecimentos

- ✓ *A Deus, por sua fidelidade e bondade, por sempre renovar as minhas forças. A Ele seja dada toda honra e toda glória;*
- ✓ *Aos meus pais João Batista e Valdete por todo apoio e incentivo, especialmente a minha mãe por todas as orações, cuidado e compreensão. Aos meus irmãos Débora e David, minha cunhada Loize e meu sobrinho Lucas por sempre estarem ao meu lado.*
- ✓ *A Prof.^a Dr.^a. Maria Gardênnia da Fonseca, pela orientação, paciência, confiança e incentivo ao longo dessa jornada. Sou grata a Deus por todos os conhecimentos adquiridos através da senhora, pela sua presteza e compromisso.*
- ✓ *Ao meu co-orientador Prof. Dr. Edson Cavalcanti da Silva Filho (LIMAv/UFPI) pela realização das análises termogravimétricas e de microscopia eletrônica de varredura, assim como pelas contribuições nos trabalhos desenvolvidos;*
- ✓ *A Prof.^a Dr.^a. Maguy Jaber (Universidade Sorbonne/França) pelas análises de difratometria de raios X de baixo ângulo, assim como pelas contribuições nos trabalhos desenvolvidos.*
- ✓ *Aos coordenadores do Núcleo de Pesquisa e Extensão – Laboratório de Combustíveis e Materiais (NPE-LACOM). A professora Dr.^a. Ieda Maria Garcia dos Santos, atual coordenadora, por toda preocupação e cuidado com o desenvolvimento dos trabalhos dos estudantes de pós graduação nas dependências do NPE-LACOM diante do cenário atual do mundo.*
- ✓ *A todos os professores e profissionais do NPE-LACOM;*
- ✓ *A Laís, por toda ajuda, amizade e palavras de incentivo, além da presteza e dedicação na realização das análises de DRX e FTIR;*
- ✓ *A Alex, Ana Rita e Raquel pela realização das análises de FTIR;*
- ✓ *A Israel (LCCQS/UFPB) e Larissa (DMAT/CT/UFPB) pela realização das análises termogravimétricas;*
- ✓ *A todos os professores do PPGQ da UFPB pelos conhecimentos transmitidos;*
- ✓ *Ao Programa de Pós-Graduação em Química da UFPB, pela oportunidade e apoio;*
- ✓ *Aos professores Ary da Silva Maia, Liliana de Fátima Bezerra Lira de Pontes, Franciscico de Assis Rodrigues Pereira e Carla Verônica Rodarte de Moura pelas contribuições dadas na qualificação e defesa da tese;*
- ✓ *Aos amigos que conheci no NPE-LACOM: Luzia, Suellen, Leandro, Wanderson, Gilmário, Luís Humberto, Deoclécio, Saloana, Rafael, Cleibson, Adriana, Marcella, Ana Zélia, Rayssa, Adervando (Kiko), Anderson e Maristela, Alex, Ana Rita.*
- ✓ *A minha amiga e irmã em Cristo Mariana, pela amizade, motivação e companheirismo;*
- ✓ *A Graycyellê, pela amizade e companheirismo;*
- ✓ *A Daniele e Alice, por toda ajuda e companheirismo. Vocês foram anjos que Deus colocou em minha vida.*
- ✓ *Ao funcionário da pós-graduação, Marcos Pequeno;*
- ✓ *Ao CNPq pelo incentivo financeiro concedido.*

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	xii
LISTA DE TABELAS.....	xvii
LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS	xix
RESUMO.....	xxiii
ABSTRACT	xxiv
PREFÁCIO	xxv
CAPÍTULO I	26
1.1 Introdução.....	27
1.2 Objetivo geral	28
1.3 Fundamentação teórica	29
1.3.1 Montmorillonita.....	29
1.3.2 Vermiculita	30
1.3.3 Magadeíta	31
1.3.4 Argilominerais organofílicos.....	33
1.3.4.1 Métodos de obtenção.....	37
1.3.4.2 Aplicação dos argilominerais organofílicos	39
1.3.5 Bionanocompósitos: definição e estrutura.....	42
1.3.5.1 Bionanocompósitos poliméricos de quitosana/montmorillonita	44
1.3.5.1.1 Aplicações	49
1.4 Referências	50
CAPÍTULO II.....	65
2.1 Introdução.....	66
2.2 Objetivos específicos.....	67
2.3 Metodologia experimental.....	68
2.3.1 Materiais	68

2.3.2 Determinação da CTC da Bent- Na^+	68
2.3.3 Preparação das organobentonitas.....	69
2.3.4 Ensaios de adsorção do diclofenaco	69
2.3.5 Modelos cinéticos e de equilíbrio	70
2.3.6 Caracterizações.....	72
2.4 Resultados e discussão.....	73
2.4.1 Difractometria de raios X	73
2.4.2 Análise elementar de CNCl	76
2.4.3 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho.....	77
2.4.4 Análise termogravimétrica (TG/DTG)	78
2.4.5 Potencial zeta	80
2.4.6 Microscopia eletrônica de varredura	81
2.4.7 Adsorção do diclofenaco	82
2.4.7.1 Efeito do pH.....	82
2.4.7.2 Efeito da dosagem do adsorvente	83
2.4.7.3 Estudo cinético	84
2.4.7.4 Isotermas de adsorção.....	86
2.4.7.5 Caracterização dos híbridos organobentonitas/diclofenaco	91
2.4.7.6 Mecanismo de adsorção do diclofenaco	97
2.5 Conclusão	99
2.5 Referências	100
CAPÍTULO III	108
3.1 Introdução.....	109
3.2 Objetivos específicos.....	110
3.3 Metodologia experimental.....	111
3.3.1 Materiais	111
3.3.2 Obtenção da vermiculita sódica (Ver-Na^+).....	111

3.3.3 Preparação das vermiculitas organofílicas	112
3.3.4. Estudos de adsorção.....	112
3.3.5 Ensaios de regeneração e reutilização dos adsorventes	113
3.3.6 Caracterizações	113
3.4 Resultados e discussão.....	113
3.4.1 Difractometria de raios X	113
3.4.2 Análise elementar de C e N	117
3.4.3 Espectroscopia de absorção na região infravermelho.....	118
3.4.4 Análise termogravimétrica	119
3.4.5 Adsorção do diclofenaco de sódio.....	121
3.4.5.1 Efeito do pH.....	121
3.4.5.2 Efeito da dosagem do adsorvente	123
3.4.5.3 Estudo cinético	124
3.4.5.4 Isotermas de adsorção.....	125
3.4.5.6 Caracterização dos híbridos vermiculitas organofílicas/fármaco	128
3.4.6 Testes de reutilização dos adsorventes	131
3.5 Conclusão	133
3.6 Referências	134
CAPÍTULO IV	141
4.1 Introdução.....	142
4.2 Objetivos específicos.....	143
4.3. Metodologia experimental.....	144
4.3.1. Reagentes.....	144
4.3.2 Síntese da magadeíta sódica	144
4.3.3 Preparação das magadeítas organofílicas	144
4.3.4 Ensaios de adsorção e dessorção do diclofenaco.....	145
4.3.5 Caracterizações.....	145

4.4 Resultados e discussão.....	146
4.4.1 Difractometria de raios X	146
4.4.2 Análise elementar de C e N	149
4.4.3 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho.....	150
4.4.4 Microscopia eletrônica de varredura	153
4.4.5 Adsorção do diclofenaco de sódio.....	155
4.4.5.1. Efeito do pH.....	155
4.4.5.1. Efeito da dosagem do adsorvente	156
4.4.5.2. Cinética de adsorção.....	157
4.4.5.3 Isotermas de adsorção.....	159
4.4.5.4 Caracterização dos híbridos magadeítas organofílicas/fármaco.....	162
4.4.6 Reutilização dos adsorventes.....	166
4.5 Conclusão	168
4.6 Referências	168
CAPÍTULO V.....	175
5.1 Introdução.....	176
5.2 Objetivos específicos.....	178
5.3 Metodologia experimental.....	178
5.3.1 Materiais	178
5.3.2 Beneficiamento da bentonita	178
5.3.3 Obtenção das bentonitas trocadas com Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} e Ba^{2+}	179
5.3.4 Preparação dos híbridos Bent/Qui	179
5.3.5 Ensaios de adsorção do diclofenaco	179
5.3.6 Caracterizações.....	180
5.4 Resultados e discussão.....	180
5.4.1 Difractometria de raios X	180
5.4.2 Análise termogravimétrica (TG/DTG)	185

5.4.3 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho.....	187
5.4.4 Adsorção do diclofenaco de sódio.....	189
5.5 Conclusão	190
5.6 Referências	190
CAPÍTULO VI	196
6.1 Considerações finais	197
6.2 Perspectivas	198
APÊNDICE A.....	200
APÊNDICE B.....	201

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 – Estrutura da montmorillonita	29
Figura 1.2 - Estrutura da vermiculita.....	31
Figura 1.3 - Modelos estruturais das magadeítas nas formas (a) sódica e (b) ácida	32
Figura 1.4 – Estrutura geral dos surfactantes	34
Figura 1.5 – Possíveis arranjos adotados por surfactantes catiônicos na região interlamelar dos argilominerais: (a) monocamada, (b) bicamada, (c) pseudo-tricamada e (d) parafina.....	35
Figura 1.6 - Representações idealizadas do (a) microcompósito argilomineral/polímero (estrutura de fase separada) e nanocompósitos argilomineral/polímero com estrutura de fase (b) intercalada ou delaminada e (c) esfoliada	43
Figura 1.7 - Estrutura do fragmento da cadeia polimérica da quitosana	44
Figura 1.8 - Esquema representativo da intercalação da quitosana em montmorillonita em uma configuração de mono e bicamada	46
Figura 2.1 – Difractogramas de raios X da (a) Bent- Na^+ e das bentonitas organofílicas (b) Bent- C_{12}py -100%, (c) Bent- C_{16}py -100%, (d) Bent- C_{12}py -200% e (e) Bent- C_{16}py -200%. (*) Fase não identificada	73
Figura 2.2 – Proposta de arranjo dos cátions C_{12}py^+ ($n = 4$) e C_{16}py^+ ($n = 6$) na região interlamelar das bentonitas organofílicas (a) Bent- C_{12} -100%, (b) Bent- C_{12} -200% e Bent- C_{16} -100% e (d) Bent- C_{16} -200%.....	74
Figura 2.3 – Espectros de infravermelho da (a) Bent- Na^+ e das bentonitas organofílicas (b) Bent- C_{12}py -100%, (c) Bent- C_{16}py -100%, (d) Bent- C_{12}py -200% e (e) Bent- C_{16}py -200%	77
Figura 2.4 – Curvas (i) TG e (ii) DTG dos sólidos (a) Bent- Na^+ , (b) Bent- C_{12}py -100%, (c) Bent- C_{16}py -100%, (d) Bent- C_{12}py -200% e (e) Bent- C_{16}py -200%.....	79
Figura 2.5 – Medidas de potencial zeta (ζ) para (a) Bent- Na^+ e bentonitas organofílicas (b) Bent- C_{12}py -100%, (c) Bent- C_{16}py -100%, (d) Bent- C_{12}py -200% e (e) Bent- C_{16}py -200%	81
Figura 2.6 – Imagens obtidas por MEV da (a) Bent- Na^+ , (b) Bent- C_{12}py -100%, (c) Bent- C_{16}py -100%, (d) Bent- C_{12}py -200% e (e) Bent- C_{16}py -200%	82
Figura 2.7 – (i) Diagrama de espécies do diclofenaco e (ii) efeito do pH na adsorção do fármaco pelos sólidos (a) Bent- C_{12}py -100%, (b) Bent- C_{16}py -100%, (c) Bent- C_{12}py -200% e (d) Bent- C_{16}py -200% (24 h, 25 °C e $C_i = 100 \text{ mg L}^{-1}$).....	83
Figura 2.8 – Efeito da variação da massa das bentonitas organofílicas (a) Bent- C_{12}py -100%, (b) Bent- C_{16}py -100%, (c) Bent- C_{12}py -200% and (d) Bent- C_{16}py -200% na adsorção do diclofenaco a 25 °C, 100 mg L^{-1} e pH 6,0	84

Figura 2.9 – Estudo cinético e ajuste dos dados experimentais aos modelos de pseudo-primeira-ordem, pseudo-segunda-ordem e Elovich para adsorção do diclofenaco pelos sólidos a) Bent-C₁₂py-100%, (b) Bent-C₁₆py-100%, (c) Bent-C₁₂py-200% e (d) Bent-C₁₆py-200% a 25 °C, 100 mg L⁻¹ and pH 6,085

Figura 2.10 – Isotermas e adsorção e ajuste dos dados aos modelos de Langmuir, Freudlich e Temkin para adsorção do diclofenaco pelos sólidos a) Bent-C₁₂py-100%, (b) Bent-C₁₆py-100%, (c) Bent-C₁₂py-200% e (d) Bent-C₁₆py-200%, a 25 °C e pH 6,087

Figura 2.11 – Difrátogramas de raios X das bentonitas organofílicas (i) Bent-C₁₂py-100%, (ii) Bent-C₁₆py-100%, (iii) Bent-C₁₂py-200% e (iv) Bent-C₁₆py-200% (a) antes e após adsorção do diclofenaco nas concentrações iniciais de (b) 10 mg L⁻¹, (c) 100 mg L⁻¹ e (d) 500 mg L⁻¹92

Figura 2.12 – Espectros de infravermelho da a) Bent-C₁₆py-200% antes e após a adsorção do fármaco nas concentrações iniciais de (b) 10 mg L⁻¹, (c) 100 mg L⁻¹ and (d) 500 mg L⁻¹; e do (e) diclofenaco de sódio livre94

Figura 2.13 - Espectros de infravermelho das bentonitas organofílicas (i) Bent-C₁₂py-100%, (ii) Bent-C₁₆py-100%, (iii) Bent-C₁₂py-200% e (a) antes e após a adsorção do fármaco nas concentrações iniciais de (b) 10 mg L⁻¹, (c) 100 mg L⁻¹ and (d) 500 mg L⁻¹; e do (e) diclofenaco de sódio livre.....95

Figura 2.14 – Proposta de mecanismo (M) de interação entre as organobentonitas e o diclofenaco (DF).....99

Figura 3.1 - Difrátogramas de raios X da (a) Ver natural e (b) Ver-Na⁺. (*) Fases não identificadas..... 114

Figura 3.2 - Difrátogramas de raios X da (a) Ver-Na⁺ e das vermiculitas organofílicas preparadas com os surfactantes (i) C₁₄Br, (ii) C₁₆Br e (iii) C₁₈Br, nas concentrações de (a) 100% e (b) 200% da CTC..... 115

Figura 3.3 – Disposição interlamelar dos cátions alquilamônio na região interlamelar da Ver 116

Figura 3.4 - Espectros de absorção na região do infravermelho da (a) Ver, (b) Ver-Na⁺ e vermiculitas obtidas com os surfactante (c) C₁₄Br, (d) C₁₆Br e (e) C₁₄Br nas proporções equivalentes a (i) 100% e (ii) 200% da CTC..... 118

Figura 3.5 - Curvas termogravimétricas da (a) Ver, (b) Ver-Na⁺, (c) Ver-C₁₄-100%, (d) Ver-C₁₄-200%, (e) Ver-C₁₆-100%, (f) Ver-C₁₆-200%, (g) Ver-C₁₈-100% e (h) Ver-C₁₈-200% ... 120

Figura 3.6 - Efeito do pH na adsorção do diclofenaco de sódio pelas vermiculitas organofílicas preparadas com os surfactantes (i) C₁₄Br, (ii) C₁₆Br e (iii) C₁₈Br, nas concentrações de (a) 100% e (b) 200% da CTC (24 h, 25 °C e C_i = 10 mg L⁻¹)..... 122

Figura 3.7 - Efeito da dosagem do sólido na adsorção do diclofenaco pelas vermiculitas organofílicas preparadas com os surfactantes (i) C₁₄Br, (ii) C₁₆Br e (iii) C₁₈Br, nas

concentrações de (a) 100% e (b) 200% da CTC (24 h, pH 6,0 ou 8,0; 25 °C e $C_i = 10 \text{ mg L}^{-1}$) 123

Figura 3.8 - Estudo cinético e ajuste dos dados experimentais aos modelos de pseudo-primeira-ordem, pseudo-segunda-ordem e Elovich para adsorção do diclofenaco pelas vermiculitas organofílicas obtidas com os surfactantes (i) $C_{14}\text{Br}$, (ii) $C_{16}\text{Br}$ e (iii) $C_{18}\text{Br}$, nas concentrações de (a) 100% e (b) 200% da CTC (25 °C, pH 6,0 ou 8,0 e $C_i = 10 \text{ mg L}^{-1}$) 124

Figura 3.9 - Isotermas e adsorção e ajuste dos dados aos modelos de Langmuir, Freundlich e Temkin para adsorção do diclofenaco nas vermiculitas organofílicas preparadas com os surfactantes (i) $C_{14}\text{Br}$, (ii) $C_{16}\text{Br}$ e (iii) $C_{18}\text{Br}$, nas concentrações de (a) 100% e (b) 200% da CTC 25 °C 126

Figura 3.10 – Relação entre o número de carbonos (n_C) da cadeia alquílica dos surfactantes e as quantidade de fármaco adsorvido nas vermiculitas organofílicas preparadas com concentrações de (a) 100% e (b) 200% da CTC..... 127

Figura 3.11 - Difrátogramas de raios X das vermiculitas organofílicas preparadas com os surfactantes (i) $C_{14}\text{Br}$, (ii) $C_{16}\text{Br}$ e (iii) $C_{18}\text{Br}$, nas concentrações de (a) 100% e (b) 200% da CTC, obtidas após adsorção do diclofenaco de sódio 129

Figura 3.12 – Espectros de infravermelhos das amostras (a) Ver- C_{14} -100%, (b) Ver- C_{14} -200%, (c) Ver- C_{16} -100%, (d) Ver- C_{16} -200%, (e) Ver- C_{18} -100% e (f) Ver- C_{18} -200% saturadas com o fármaco. O espectro em (g) representa o diclofenaco de sódio livre..... 130

Figura 3.13 – Proposta de interação do diclofenaco de sódio com as vermiculitas organofílicas 131

Figura 3.14 – Resultados dos testes de reúso realizados para (a) Ver- C_{14} -100%, (b) Ver- C_{14} -200%, (c) Ver- C_{16} -100%, (d) Ver- C_{16} -200%, (e) Ver- C_{18} -100% e (f) Ver- C_{18} -200% 132

Figura 4.1 – Difrátograma de raios X da Mag- Na^+ 146

Figura 4.2 - Difrátogramas de raios X da (a) Mag- Na^+ e das magadeítas organofílicas preparadas com os surfactantes (i) $C_{12}\text{pyCl}$, (ii) $C_{16}\text{pyCl}$ e (iii) $C_{16}\text{Br}$, nas concentrações de (a) 100% e (b) 200% da CTC..... 147

Figura 4.3 – Disposição interlamelar dos surfactantes nas (a) C_{16}^+ -magadeítas, (b) $C_{12}\text{py}^+$ -magadeítas e (c) $C_{16}\text{py}^+$ -magadeítas..... 148

Figura 4.4 - Espectros de infravermelho da (a) Mag- Na^+ e das magadeítas organofílicas obtidas com os surfactantes (i) $C_{12}\text{pyCl}$, (ii) $C_{16}\text{pyCl}$ e (iii) $C_{16}\text{Br}$ nas proporções de (b) 100% e (c) 200% da CTC. Os espectros em (d) representam os surfactantes livres 151

Figura 4.5 – Imagens obtidas por MEV da (a) Mag- Na^+ e das amostras organofílicas (b) Mag- $C_{12}\text{py}$ -100%, (c) Mag- $C_{12}\text{py}$ -200%, (d) Mag- $C_{16}\text{py}$ -100%, (e) Mag- $C_{16}\text{py}$ -200%, (f) Mag- $C_{16}\text{py}$ -200%, (g) Mag- C_{16} -100% e (h) Mag- C_{16} -200%..... 154

Figura 4.6 - Efeito do pH na adsorção do diclofenaco de sódio pelas magadeítas organofílicas preparadas com os surfactantes (i) $C_{12}pyCl$, (ii) $C_{16}pyCl$ e (iii) $C_{16}Br$, nas concentrações de (a) 100% e (b) 200% da CTC (24 h, 25 °C e $C_i = 10 \text{ mg L}^{-1}$)..... 155

Figura 4.7 - Efeito da variação da massa das magadeítas organofílicas preparadas com os surfactantes (i) $C_{12}pyCl$, (ii) $C_{16}pyCl$ e (iii) $C_{16}Br$, nas concentrações de (a) 100% e (b) 200% da CTC na remoção do diclofenaco de sódio (24 h, 25 °C, pH = 8,0 ou 10,0 e $C_i = 10 \text{ mg L}^{-1}$) 157

Figura 4.8 – Efeito do tempo na adsorção do diclofenaco de sódio pelas magadeítas organofílicas preparadas com os surfactantes (i) $C_{12}pyCl$, (ii) $C_{16}pyCl$ e (iii) $C_{16}Br$, nas concentrações de (a) 100% e (b) 200% da CTC a 25 °C..... 158

Figura 4.9 - Isotermas e adsorção e ajuste dos dados aos modelos de Langmuir, Freudlich e Temkin para adsorção do diclofenaco pelas magadeítas organofílicas preparadas com os surfactantes (i) $C_{12}pyCl$, (ii) $C_{16}pyCl$ e (iii) $C_{16}Br$, nas concentrações de (a) 100% e (b) 200% da CTC a 25 °C..... 159

Figura 4.10 – Relação entre as capacidades de adsorção do diclofenaco de sódio e os conteúdos orgânicos das magadeítas organofílicas. 160

Figura 4.11 - Difrátogramas de raios X das magadeítas organofílicas preparadas com os surfactantes (i) $C_{12}pyCl$, (ii) $C_{16}pyCl$ e (iii) $C_{16}Br$, nas concentrações de (a) 100% e (b) 200% da CTC, organofílicas saturadas com do fármaco 162

Figura 4.12 – Espectros de infravermelho dos híbridos (a) Mag- $C_{12}py$ -100%, (b) Mag- $C_{12}py$ -200% (c) Mag- $C_{16}py$ -100%, (d) Mag- $C_{16}py$ -100%, (e) Mag- C_{16} -100% e (f) Mag- C_{16} -200% saturados com o diclofenaco de sódio e do (g) diclofenaco de sódio livre 163

Figura 4.13 – Proposta de mecanismo de adsorção do diclofenaco de sódio nas (a) C_{16}^{+} -magadeítas, (b) $C_{16}py^{+}$ -magadeítas e (c) $C_{12}py^{+}$ -magadeítas através de interações (1) hidrofóbicas, (2) eletrostáticas e (3) π - π 165

Figura 4.14 - Resultados dos testes de reúso realizados para (a) Mag- $C_{12}py$ -100%, (b) Mag- $C_{12}py$ -200%, (c) Mag- $C_{16}py$ -100%, (d) Mag- $C_{16}py$ -200%, (e) Mag- C_{16} -100% (f) Mag- C_{16} -200%..... 167

Figura 5.1 - Difrátogramas de raios X das bentonitas trocadas com (a) Na^{+} , (b) Mg^{2+} , (c) Ca^{2+} , (d) Sr^{2+} e (e) Ba^{2+} (i) antes e (ii) após a reação com a Qui..... 181

Figura 5.2 – Modelo de intercalação da Qui em Bent- Na^{+} nas configurações de (a) monocamada e (b) bicamada 182

Figura 5.3 - Difrátogramas de raios X obtidos a 30 °C e 200 °C para as bentonitas trocadas e híbridos resultantes da reação com Qui..... 184

Figura 5.4 - Espectros de infravermelho das bentonitas trocadas com os cátions de (a) Na^{+} , (b) Mg^{2+} , (c) Ca^{2+} , (d) Sr^{2+} e (e) Ba^{2+} 188

Figura 5.5 - Espectros de infravermelho dos sólidos (a) Bent- Na^+ /Qui, (b) Bent- Mg^{2+} /Qui, (c) Bent- Ca^{2+} /Qui, (d) Bent- Sr^{2+} /Qui, (e) Bent- Ba^{2+} /Qui e (f) Qui189

FiguraA 1 - Difrátogramas de raios X da Bent- Na^+ (a) antes e (b) após o processo de beneficiamento, sendo Mt = montmorillonita sódica (ICDD 00.029.1498) e Q = quartzo (ICDD 00.058.2036).....201

FiguraA 2 - Curvas TG/DTG das bentonitas trocadas e dos híbridos Bent/Qui.202

LISTA DE TABELAS

Tabela 1.1 – Argilas organofílicas derivadas de sais de amônio obtidas por aquecimento em micro-ondas	38
Tabela 1.2 – Propriedades físico-químicas, estrutura e nomenclatura IUPAC do diclofenaco.	40
Tabela 1.3 - Condições de síntese dos bionanocompósitos poliméricos de quitosana/montmorillonita.....	47
Tabela 1.4 - Características das amostras de montmorillonita e quitosana utilizadas, quantidade adsorvida (q) e espaçamento basal d_{001} dos bionanocompósitos poliméricos na forma de pó.....	49
Tabela 2.1 – Surfactantes utilizados na obtenção dos sólidos organofílicos.....	68
Tabela 2.2 – Valores de espaçamento basal e condições experimentais utilizadas na preparação de argilas organofílicas utilizando os cátions $C_{12}py^+$ e $C_{16}py^+$ de acordo com a literatura.....	75
Tabela 2.3 – Análise elementar de C e N para as organobentonitas	76
Tabela 2.4 – Absorções das bandas de estiramento CH_2 dos surfactantes livres e nas bentonitas organofílicas.....	78
Tabela 2.5 – Resumo das perdas de massa e intervalos de temperatura para os eventos de decomposição térmica da Bent- Na^+ e das bentonitas organofílicas	79
Tabela 2.6 – Parâmetros cinéticos obtidos a partir dos modelos pseudo-primeira-ordem, pseudo-segunda-ordem e Elovich, para adsorção do diclofenaco nas bentonitas organofílicas a 25 °C, pH 6,0 e 100 mg L ⁻¹	86
Tabela 2.7 – Capacidade de adsorção do diclofenaco de sódio em montmorillonitas organofílicas de acordo com a literatura nas respectivas condições experimentais.....	88
Tabela 2.8 – Parâmetros de adsorção do diclofenaco pelas bentonitas organofílicas a 25 °C e pH 6,0 de acordo com os modelos de Langmuir, Freundlich e Temkin.....	91
Tabela 3.1 - Surfactantes utilizados para obtenção das vermiculitas organofílicas	111
Tabela 3.2 - Condições experimentais adotadas nos ensaios de adsorção do diclofenaco de sódio pelas vermiculitas organofílicas.....	112
Tabela 3.3 - Valores de espaçamento basal e condições experimentais utilizadas na preparação de vermiculitas organofílicas utilizando os surfactantes $C_{14}Br$, $C_{16}Br$ e $C_{18}Br$ de acordo com a literatura.....	117
Tabela 3.4 - Resultados de análise elementar de C e N obtidos para as vermiculitas organofílicas	117

Tabela 3.5 - Resumo das perdas de massa e intervalos de temperatura para os eventos de decomposição térmica da Ver, Ver-Na ⁺ e das vermiculitas organofílicas.....	120
Tabela 3.6 - Parâmetros cinéticos obtidos a partir dos modelos pseudo-primeira-ordem, pseudo-segunda-ordem e Elovich, para adsorção do diclofenaco nas vermiculitas organofílicas a 25 °C	125
Tabela 3.7 - Parâmetros de adsorção do diclofenaco pelas vermiculitas organofílicas a 25 °C, de acordo com os modelos de Langmuir, Freundlich e Temkin	128
Tabela 3.8 – Principais absorções do diclofenaco de sódio observadas nas vermiculitas organofílicas	131
Tabela 4.1 - Condições experimentais adotadas nos ensaios de adsorção do diclofenaco de sódio pelas magadeítas organofílicas	145
Tabela 4.2 - Valores de espaçamento basal e condições experimentais utilizadas na preparação de magadeítas organofílicas de acordo com a literatura.....	149
Tabela 4.3 – Resultados obtidos por análise elementar de C e N das magadeítas organofílicas	150
Tabela 4.4 - Principais absorções observadas nos espectros de infravermelho das magadeítas organofílicas e dos surfactantes livres	152
Tabela 4.5 - Parâmetros de adsorção do diclofenaco pelas magadeítas organofílicas a 25 °C, de acordo com os modelos de Langmuir, Freundlich e Temkin	161
Tabela 5.1 - Valores de espaçamento basal d_{001} de alguns bionanocompósitos e características das argilas e Qui utilizadas em alguns trabalhos	182
Tabela 5.2 - Resumo dos eventos de perda de massa e intervalos de temperatura das bentonitas iniciais, da Qui e dos híbridos Bent/Qui	186

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

A_T	Constante da isoterma de Temkin
BDTA	Benzildimetiltetradecilamônio
Bent	Bentonita
Bent-Ba ²⁺	Bentonita trocada com bário
Bent-Ba ²⁺ /Qui	Bentonita trocada com bário modificada com quitosana
Bent-C ₁₂ py-100%	Bentonita modificada com cloreto de dodecilpiridínio na proporção de 100% da capacidade de troca catiônica
Bent-C ₁₂ py-200%	Bentonita modificada com cloreto de dodecilpiridínio na proporção de 200% da capacidade de troca catiônica
Bent-C ₁₆ py-100%	Bentonita modificada com cloreto de hexadecilpiridínio na proporção de 100% da capacidade de troca catiônica
Bent-C ₁₆ py-200%	Bentonita modificada com cloreto de hexadecilpiridínio na proporção de 200% da capacidade de troca catiônica
Bent-Ca ²⁺	Bentonita cálcica
Bent-Ca ²⁺ /Qui	Bentonita cálcica modificada com quitosana
Bent-Mg ²⁺	Bentonita magnésica
Bent-Mg ²⁺ /Qui	Bentonita magnésica modificada com quitosana
Bent-Na ⁺	Bentonita sódica
Bent-Na ⁺ /Qui	Bentonita sódica modificada com quitosana
Bent-Sr ²⁺	Bentonita trocada com estrôncio
Bent-Sr ²⁺ /Qui	Bentonita trocada com estrôncio modificada com quitosana
b_T	Constante associada ao calor de adsorção
C ₁₂ py ⁺	Cátion dodecilpiridínio
C ₁₂ pyCl	Cloreto de 1-dodecilpiridínio hidratado
C ₁₄ Br	Brometo de tetradeciltrimetilamônio
C ₁₆ ⁺	Cátion hexadeciltrimetilamônio
C ₁₆ Br	Brometo de hexadeciltrimetilamônio

$C_{16}py^+$	Cátion hexadecilpiridínio
$C_{16}pyCl$	Cloreto de hexadecilpiridínio monohidratado
$C_{18}Br$	Brometo de octadeciltrimetilamônio
C_e	Concentração no equilíbrio em $mg\ L^{-1}$
C_e	Concentração de fármaco no equilíbrio
C_i	Concentração inicial do fármaco
CTC	Capacidade de troca catiônica
d_{001}	Distância ou espaçamento basal
DMA	Dialquil dimetilamônio
DP	Raiz do erro quadrático médio
DRX	Difratometria de raios X
DTG	Termogravimetria diferencial
FTIR	Espectroscopia de infravermelho por transmaforma de Fourier
GD	Grau de desacetilação
Hb	Hidrobiotita
k_1	Constante cinética de pseudo-primeira-ordem
k_2	Constante cinética de pseudo-segunda-ordem
K_F	Constante de equilíbrio de Freundlich
K_L	Constante de equilíbrio de Langmuir
$LogK_{ow}$	Coeficiente de partição octanol-água
m	Massa
Mag- $C_{12}py$ -100%	Magadeíta modificada com cloreto de dodecilpiridínio na proporção de 100% da capacidade de troca catiônica
Mag- $C_{12}py$ -200%	Magadeíta modificada com cloreto de dodecilpiridínio na proporção de 200% da capacidade de troca catiônica
Mag- C_{16} -100%	Magadeíta modificada com brometo de hexadeciltrimetilamônio na proporção de 100% da capacidade de troca catiônica
Mag- C_{16} -200%	Magadeíta modificada com brometo de hexadeciltrimetilamônio na

	proporção de 200% da capacidade de troca catiônica
Mag-C ₁₆ py-100%	Magadeíta modificada com cloreto de hexadecilpiridínio na proporção de 100% da capacidade de troca catiônica
Mag-C ₁₆ py-200%	Magadeíta modificada com cloreto de hexadecilpiridínio na proporção de 200% da capacidade de troca catiônica
Mag-Na ⁺	Magadeíta sódica
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
MO	Micro-ondas
Mt	Montmorillonita
Mt-Ca ²⁺	Montmorillonita cálcica
Mt-Na ⁺	Montmorillonita sódica
<i>n</i>	Expoente adimensional da equação de Freundlich
<i>n_p</i>	Número de experimentos realizados
<i>p</i>	Número de parâmetros do modelo utilizado
PCZ	Ponto de carga zero
pH _{PZC}	pH no ponto de carga zero
Q	Quartzo
<i>q</i>	Quantidade de fármaco adsorvido
<i>q_e</i>	Capacidade de adsorção do fármaco no equilíbrio
<i>q_{e(exp)}</i>	Capacidade de adsorção obtida experimentalmente
<i>q_{i,exp}</i>	Capacidade de adsorção obtida experimentalmente
<i>q_{i,modelo}</i>	Capacidade de adsorção obtida pelo ajuste aos modelos
<i>q_{máx}</i>	Capacidade de adsorção máxima
<i>q_t</i>	capacidade de adsorção do fármaco no tempo <i>t</i>
Qui	Quitosana
<i>R</i>	Constante dos gases ideais
<i>R(%)</i>	Percentual de remoção do fármaco
<i>t</i>	Tempo

T	Temperatura
TG	Termogravimetria
V	Volume da solução de diclofenaco
Ver	Vermiculita
Ver-C ₁₄ -100%	Vermiculita modificada com brometo de tetradecilamônio na proporção de 100% da capacidade de troca catiônica
Ver-C ₁₄ -200%	Vermiculita modificada com brometo de tetradecilamônio na proporção de 200% da capacidade de troca catiônica
Ver-C ₁₆ -100%	Vermiculita modificada com brometo de hexadeciltrimetilamônio na proporção de 100% da capacidade de troca catiônica
Ver-C ₁₆ -200%	Vermiculita modificada com brometo de hexadeciltrimetilamônio na proporção de 200% da capacidade de troca catiônica
Ver-C ₁₈ -100%	Vermiculita modificada com brometo de octadeciltrimetilamônio na proporção de 100% da capacidade de troca catiônica
Ver-C ₁₈ -200%	Vermiculita modificada com brometo de octadeciltrimetilamônio na proporção de 200% da capacidade de troca catiônica
Ver-Na ⁺	Vermiculita sódica
α	Taxa inicial de adsorção do modelo de Elovich
β	Constante de Elovich
ζ	Potencial zeta

RESUMO

Título: Argilominerais modificados com sais de amônio e quitosana por reações em micro-ondas como adsorventes para diclofenaco de sódio

Os silicatos lamelares naturais e sintéticos são materiais versáteis, com composição e estrutura variáveis, cujas propriedades adsorptivas podem ser melhoradas por reações com sais de amônio ou biopolímeros. Neste trabalho, novos adsorventes para o diclofenaco de sódio foram obtidos por reações por aquecimento em micro-ondas (MO) entre a bentonita sódica (Bent- Na^+) e os sais de cloreto de 1-dodecilmiridínio (C_{12}pyCl) e hexadecilmiridínio (C_{16}pyCl); a vermiculita sódica (Ver- Na^+) e os brometos de tetradecil- (C_{14}Br), hexadecil- (C_{16}Br) e octadeciltrimetilamônio (C_{18}Br), assim como da magadeíta sódica (Mag- Na^+) com C_{12}pyCl , C_{16}pyCl e C_{16}Br . Todos os sistemas foram preparados nas proporções de 100% e 200% da capacidade de troca catiônica (CTC) de cada silicato em MO, a 50 °C por 5 min. Além disso, o efeito do cátion interlamelar da Bent (Na^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} ou Ba^{2+}) na formação de nanocompósitos Bent/quitosana (Qui) preparados em proporções de 500% da CTC em MO também foi investigado. As reações foram acompanhadas por difratometria de raios X, análise elementar de C e N, termogravimetria, espectroscopia de infravermelho e medidas de potencial zeta. A intercalação dos sais de amônio nas magadeítas organofílicas foi superior a obtida para os demais sólidos, e a disposição interlamelar dos cátions orgânicos nos diferentes sistemas foi influenciada principalmente pela estrutura do silicato. Os silicatos lamelares organofílicos exibiram diferentes capacidades de remoção do diclofenaco, relacionadas a estrutura da matriz inorgânica, tipo de surfactante e grau de organofilização. Os resultados sugeriram que interações de natureza eletrostática e não eletrostáticas contribuíram para o mecanismo de adsorção. Para os híbridos bentonitas trocadas/Qui, os resultados mostraram que o biopolímero foi incorporado em todos os sólidos, porém o arranjo interlamelar da Qui foi afetado pela natureza do cátion trocável, o que poderá influenciar em aplicações futuras. Os resultados confirmam a versatilidade do aquecimento em MO na preparação de silicatos modificados e sugerem a especificidade de cada matriz organofílica frente à adsorção de diclofenaco de sódio de solução aquosa.

Palavras-chave: Bentonita, vermiculita, magadeíta, sais de amônio, bionanocompósito, fármaco.

ABSTRACT

Title: Modified clay minerals with ammonium salts and chitosan by using reactions over microwave as adsorbents for diclofenaco sodium.

Natural and synthetic layered silicates are versatile materials with variable composition and structure, which can have their adsorption properties improved through reactions with ammonium salts and biopolymer. In this work, new adsorbents for sodium diclofenac were obtained through reactions over microwave (MW) heating between sodium bentonite (Bent- Na^+) and the salts 1-dodecylpyridinium ($\text{C}_{12\text{py}}\text{Cl}$) and hexadecylpyridinium ($\text{C}_{16\text{py}}\text{Cl}$) chlorides; sodium vermiculite (Ver- Na^+) and tetradecyl- (C_{14}Br), hexadecyl- (C_{16}Br) and octadecyltrimethylammonium (C_{18}Br) bromides, as well as sodium magadiite (Mag- Na^+) with $\text{C}_{12\text{py}}\text{Cl}$, $\text{C}_{16\text{py}}\text{Cl}$ and C_{16}Br . All systems were prepared in the 100% and 200% cationic exchange capacity (CEC) proportions for each silicate in MW at 50 °C for 5 min. Additionally, the influence of the interlayer cations in Bent sample (Na^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} or Ba^{2+}) in the formation of Bent/chitosan (CS) bionanocomposites prepared at 500% CEC proportion in MW was also investigated. Reactions were evaluated by X-ray diffractometry, CHN elemental analyses, Fourier transform infrared spectroscopy and thermogravimetry. The amount of intercalated ammonium salts was higher for organophilic magadiites, and the interlayer arrangement of organic moieties in the different systems was influenced by the structure of the silicate. The diclofenac removals depended of the organophilic layered silicates like the structure of the inorganic matrix, type of surfactant and degree of organophilization. Results suggested that electrostatic and nonelectrostatic interactions contributed for the adsorption mechanism. For the exchanged bentonites/CS hybrids, results showed that CS was incorporated in all solids, however their interlayer arrangements were affected by the type of exchangeable cation, and this can influence in the further application. Results confirmed the versatility of MW heating for the preparation of modified silicates and suggested the specificity of individual organophilic matrix in relation to adsorption of sodium diclofenac from aqueous solution.

Key words: Bentonite, vermiculite, magadiite, ammonium salts, bionanocomposite, drug.

PREFÁCIO

Visando uma melhor organização e compreensão dos trabalhos desenvolvidos, devido as particularidades de cada sistema proposto, o presente trabalho de tese foi dividido em 6 capítulos.

O capítulo I é formado pela introdução, objetivo geral e uma breve fundamentação teórica, ao longo dos quais são abordados a temática emergente da poluição ambiental causada pelo diclofenaco de sódio, assim como as estruturas e propriedades dos silicatos, tipos e rota de modificação propostos neste trabalho. Neste capítulo, o texto referente ao tema sobre os bionanocompósitos de quitosana/montmorillonita compõe parte do artigo: “*Bionanocompósitos poliméricos à base de montmorillonita – Materiais de interesse contínuo*”, publicado na revista *Química Nova*, conforme Apêndice A.

Do capítulo II ao V, os trabalhos desenvolvidos foram estruturados no forma de artigos, contendo introdução, objetivos específicos, metodologia experimental, resultados e discussão, e conclusão. O capítulo I trata da obtenção de alquilpiridínio-bentonitas através de reações por aquecimento em micro-ondas, e aplicação na adsorção do diclofenaco de sódio, cujos dados foram publicados no artigo: “*Monitoring diclofenac adsorption by organophilic alkylpyridinium bentonites*”, na revista *Chemosphere* apresentado, também, no Apêndice A.

No capítulo III, os dados referentes a modificação de uma amostra de vermiculita regional (Santa Luzia – PB) com sais de alquilamônio de cadeia crescente, por reações assistidas por micro-ondas, são apresentados, assim como a avaliação das vermiculitas organofílicas como adsorventes para do diclofenaco de sódio.

O capítulo IV apresenta a preparação de magadeítas organofílicas com sais alquilpiridínio e alquilamônio, no qual o efeito da natureza do grupo polar dos sais orgânicos no desempenho de adsorção do diclofenaco de sódio foi avaliado, enquanto no capítulo V a influência do cátion interlamelar da bentonita na obtenção de bionanocompósitos de bentonita/quitosana é investigado.

Finalmente, no capítulo VI estão as considerações finais do trabalho de tese, no qual os diferentes sistemas estudados e o desempenho na adsorção do fármaco são comparados.

CAPÍTULO I



1.1 Introdução

Os silicatos são constituídos por grande número de sólidos inorgânicos incluindo os silicatos lamelares de ocorrência natural, como é o caso de alguns argilominerais, e aqueles sintetizados em laboratório, a exemplo dos ácidos silícicos e sais derivados (SELVAM; INAYAT; SCHWIEGER, 2014). Apesar de suas diferenças quanto a composição química e estrutura, esses materiais dispõem de algumas características em comum, como a carga lamelar negativa, a presença de cátions hidratados trocáveis na região interlamelar e uma fraca interação ao longo da direção de empilhamento das lamelas, que resulta em uma reatividade especial na região interlamelar (BRIGATTI; GALÁN; THENG, 2013; IDE *et al.*, 2018; SELVAM; INAYAT; SCHWIEGER, 2014).

Tais características relacionadas as estruturas desses silicatos permitem que diversas reações de modificação sejam realizadas, a partir das quais novas funcionalidades podem ser introduzidas nas matrizes precursoras (BRITO *et al.*, 2018; SANTOS *et al.*, 2020; SILVA *et al.*, 2021). Dentre elas, as reações de intercalação de espécies catiônicas derivadas de biopolímeros e surfactantes como os sais de amônio possibilitam obter materiais funcionais com diferentes propriedades, que podem ser ajustadas de acordo com a aplicação desejada (DARDER; COLILLA; RUIZ-HITZKY, 2003; GUÉGAN, 2019; LI *et al.*, 2019).

Quando a reação é realizada com sais de alquilamônio, o material adquire um caráter hidrofóbico, entre outras características, e derivados organofílicos são obtidos (GUÉGAN, 2019; HE *et al.*, 2014; KOOLI *et al.*, 2018). Em contrapartida, a reação com biopolímeros permite a obtenção de biomateriais ou bionanocompósitos poliméricos, entre os quais aqueles formados a partir da interação entre a montmorillonita e a quitosana possuem um particular interesse devido as aplicações nas áreas biológicas (AMBROGI *et al.*, 2017; SALCEDO *et al.*, 2014), farmacêuticas (ONNAINTY *et al.*, 2016; SALCEDO *et al.*, 2014), na agricultura (MERINO *et al.*, 2018; SANTOS *et al.*, 2015), catálise (LIU *et al.*, 2018; ZENG *et al.*, 2016), assim como na adsorção de poluentes (PEREIRA *et al.*, 2013, 2017; SILVA *et al.*, 2021), entre outras aplicações.

Entres as diferentes metodologias que podem ser empregadas para obtenção de filossilicatos organicamente modificados, as que utilizam irradiação de micro-ondas oferecem como principal vantagem a diminuição dos tempos reacionais de várias horas para poucos minutos (BRITO *et al.*, 2018; ELEMEN; KUMBASAR; YAPAR, 2012; SILVA *et al.*, 2021). Dessa forma, essas rotas são consideradas como rápidas e eficientes para as reações de

intercalação de sais de amônio, preparação de nanocompósitos e silanização (BRITO *et al.*, 2018; QUEIROGA *et al.*, 2019; SILVA *et al.*, 2021).

No caso dos materiais organofílicos, destacam-se as aplicações na área ambiental como adsorventes para diversos poluentes orgânicos e inorgânicos (GU *et al.*, 2014; LUO *et al.*, 2017, 2015; LUO; HIRAJIMA; SASAKI, 2016; MAIA *et al.*, 2019; OLIVEIRA *et al.*, 2017), além de serem utilizados na obtenção de nanocompósitos poliméricos (FARAHANCHI; MALLOY; SOBKOWICZ, 2018; KOTAL; BHOWMICK, 2015) e em fluidos de perfuração de petróleo (WANG; LIU; YU, 2015), entre outras.

No campo ambiental, a poluição provocada pela presença de fármacos e seu metabólitos têm sido observada em diversos estudos em todo o mundo (AUS DER BEEK *et al.*, 2016). Em especial, a presença de diclofenaco de sódio em águas constitui uma problemática recente, dada a sua produção e utilização em larga escala (BONNEFILLE *et al.*, 2018; HANIF *et al.*, 2020). Os processos de remoção do diclofenaco de água incluem a adsorção (IGHALO; ADENIYI, 2020). Neste sentido, os argilominerais “*in natura*” ou modificados vêm sendo avaliados (GHEMIT *et al.*, 2019; MAIA *et al.*, 2019; OLIVEIRA; GUÉGAN, 2016). No entanto, novos estudos com adsorventes derivados de argilominerais ainda se fazem necessários, quer seja pela baixa eficiência dos adsorventes existentes, ou mesmo estudos com ênfase nos processos de interação diclofenaco/adsorventes, assim como no reuso das matrizes.

Nessa perspectiva, a obtenção de materiais organofílicos à base de bentonita, vermiculita e magadeíta, com diferentes sais de amônio por aquecimento em micro-ondas foi proposta neste trabalho de tese, em que as propriedades de adsorção desses sistemas frente ao diclofenaco de sódio foram investigadas. Outra vertente abordada foi a preparação dos bionanocompósitos de quitosana e bentonitas trocadas com diferentes cátions, também por aquecimento em micro-ondas.

1.2 Objetivo geral

Obter novos adsorventes para o diclofenaco de sódio derivados da reação da bentonita, vermiculita e magadeíta com diferentes sais de amônio, em composições distintas em relação à capacidade de troca catiônica de cada silicato, através de reações de intercalação assistidas por micro-ondas, e avaliar a influência do íon interlamelar, presente na montmorillonita, na síntese de bionanocompósitos do tipo bentonita/quitosana em micro-ondas.

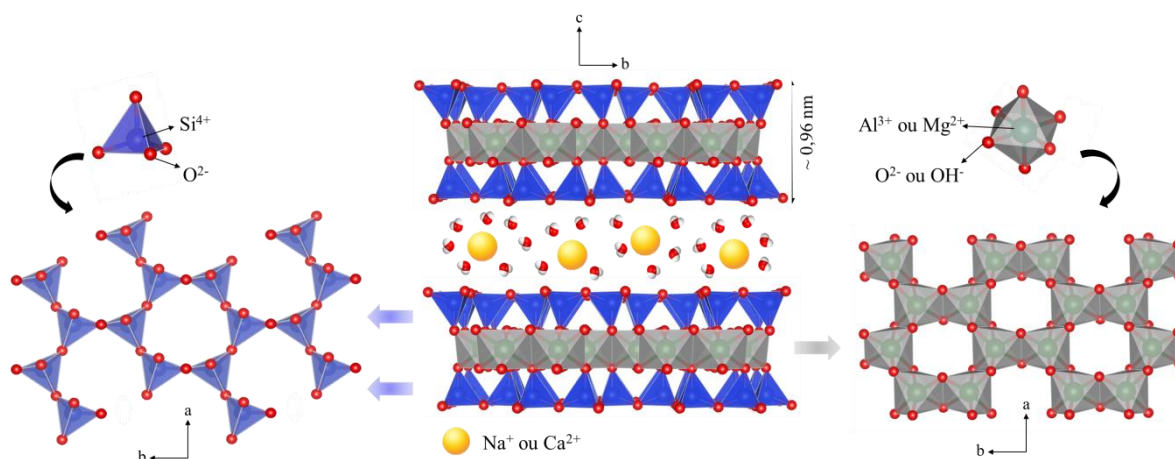
Os objetivos específicos serão abordados, separadamente, nos demais capítulos.

1.3 Fundamentação teórica

1.3.1 Montmorillonita

A montmorillonita é um argilomineral natural e abundante, apontado como um dos principais constituintes das argilas bentonitas. Trata-se de um filossilicato expansível do tipo 2:1, dioctaédrico, pertencente ao grupo das esmectitas, caracterizado por possuir em suas lamelas cátions de Si^{4+} nos sítios tetraédricos, e íons Al^{3+} e Mg^{2+} nos sítios octaédricos. O argilomineral possui meia fórmula $\text{Si}_4(\text{Al}_{2-y}\text{Mg}_y)\text{O}_{10}(\text{OH})_2\text{M}^{n+}_{y/n}$ – em que y é a quantidade de cátions trocáveis (geralmente Na^+ ou Ca^{2+}), que varia entre 0,8 a 1,2, dependendo da extensão da substituição isomórfica do Al^{3+} pelo Mg^{2+} na folha octaédrica; e n é a carga do cátion trocável M (BERGAYA; JABER; LAMBERT, 2011; BRIGATTI; GALÁN; THENG, 2013). Uma representação da estrutura da montmorillonita é ilustrada na Figura 1.1.

Figura 1.1 – Estrutura da montmorillonita



Fonte: Próprio autor (Figura gerada com o programa VESTA 3 (MOMMA; IZUMI, 2011) – gratuito)

As diversas propriedades da montmorillonita, como caráter expansível, carga superficial negativa ($\sim 0,2$ - $0,6$ por meia célula unitária), capacidade de troca catiônica (CTC ~ 80 - $120 \text{ cmol}(+) \text{ kg}^{-1}$) e interação com espécies de natureza orgânica e inorgânica, estão diretamente relacionadas com suas características estruturais (BRIGATTI; GALÁN; THENG, 2013; LAGALY; OGAWA; DÉKÁNY, 2013), que, quando aliadas a sua abundância e viabilidade econômica, justificam sua extensa utilização em uma série de aplicações.

Os cátions trocáveis presentes na região interlamelar, além de serem facilmente substituídos, conferem uma natureza hidrofílica ao argilomineral, relacionada à presença de

moléculas de água hidratando os íons na região interlamelar (FONSECA *et al.*, 2017; SCHOONHEYDT; JOHNSTON, 2013). Quando o íon Na^+ é o cátion interlamelar, o argilomineral apresenta um espaçamento basal característico em torno de 1,20 nm, e excelentes propriedades de intumescimento em solução aquosa, associadas à expansão das lamelas ao longo da direção de empilhamento (BERGAYA; JABER; LAMBERT, 2011; FONSECA *et al.*, 2017; TOURNASSAT *et al.*, 2015).

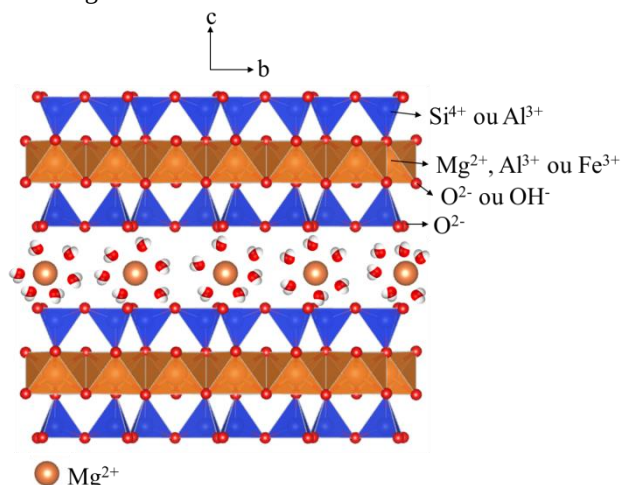
Tal característica tem sido extensivamente utilizada como estratégia de modificação química da montmorillonita, a partir de reações de intercalação em solução aquosa de espécies orgânicas polares neutras ou catiônicas (LOPES *et al.*, 2011; SILVA *et al.*, 2021). Além da região interlamelar, as superfícies externa e de borda da montmorillonita também atuam como sítios de interação (BERGAYA; JABER; LAMBERT, 2011; TOURNASSAT *et al.*, 2015).

1.3.2 Vermiculita

A vermiculita também é um filossilicato 2:1 que exibe carga lamelar negativa ($\sim 0,6$ - $0,9$ por meia célula unitária) e cátions hidratados trocáveis, geralmente Mg^{2+} , na região interlamelar (BRIGATTI; GALÁN; THENG, 2013). O argilomineral pode ser trioctaédrico ou dioctaédrico (menos frequente) e é caracterizado por possuir cátions de Al^{3+} e Si^{4+} nos sítios tetraédricos, ao passo que os octaédricos são ocupados geralmente por Al^{3+} , Mg^{2+} e Fe^{3+} (SHIROZU; BAILEY, 1966; VALÁŠKOVÁ; MARTYNKOVÁ, 2012).

Devido a substituições isomórficas na lamela, principalmente dos íons Al^{3+} pelo Si^{4+} nos sítios tetraédricos, a vermiculita exibe carga lamelar negativa e CTC ~ 120 - 150 cmol(+) kg^{-1} superiores a da montmorillonita (BERGAYA; JABER; LAMBERT, 2011; BRIGATTI; GALÁN; THENG, 2013). Uma representação geral da estrutura da vermiculita é mostrada na Figura 1.2.

Figura 1.2 - Estrutura da vermiculita



Fonte: Próprio autor (Figura gerada com o programa VESTA 3 (MOMMA; IZUMI, 2011) – gratuito)

As substituições na folha tetraédrica originam cargas mais localizadas que limitam a expansão lamelar e intumescimento em água da vermiculita, quando comparada a montmorillonita (SCHOONHEYDT; JOHNSTON, 2013; YANG; ZHENG; ZAOUI, 2015). No entanto, a vermiculita é bastante conhecida por sua capacidade expansão térmica (FENG *et al.*, 2020) e, assim como descrito para montmorillonita, a região interlamelar, superfície externa e de borda também atuam como sítios de interação para espécies orgânicas e inorgânicas (BERGAYA; JABER; LAMBERT, 2011; TOURNASSAT *et al.*, 2015).

A vermiculita é originada principalmente como um produto da alteração hidrotermal da mica, cujo processo envolve a substituição dos íons de potássio interlamelares por cátions hidratados de Mg^{2+} e a oxidação dos íons de Fe^{2+} que reduz a carga da lamela (MOORE; REYNOLDS, 1997; MUIAMBO *et al.*, 2010). Devido a natureza de sua origem, as vermiculitas podem ainda conter fases interestratificadas de muscovita/vermiculita, biotita/vermiculita, ilita/vermiculita ou vermiculita/clorita como impurezas, dependendo do mineral precursor (MOORE; REYNOLDS, 1997).

1.3.3 Magadeíta

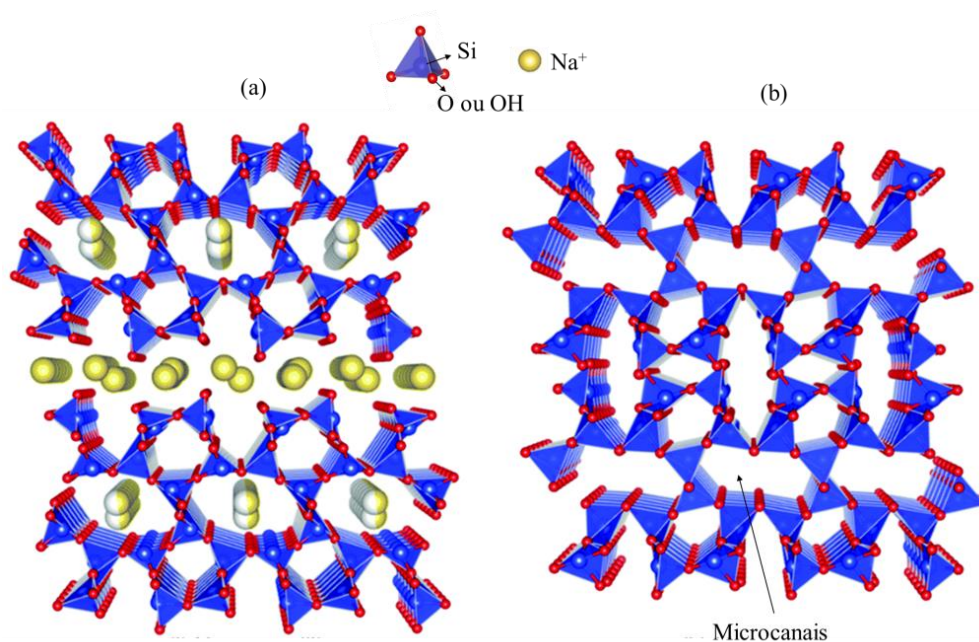
A magadeíta sódica é um silicato lamelar pertencente a um grupo de materiais caracterizados por possuírem lamelas formadas por tetraedros $[SiO_4]^{4-}$, ligados entre si formando estruturas bidimensionais, e íons sódio hidratados no espaço interlamelar contrabalanceando a carga negativa da lamela (CADARS *et al.*, 2014; SCHWIEGER; LAGALY, 2004). Sua forma ácida, $H_2Si_{14}O_{29.5} \cdot 4H_2O$, apresenta grupos silanóis superficiais e

interlamelares e é geralmente obtida pelo tratamento do silicato com soluções de ácidos diluídos, em que os íons sódio são trocados por prótons (FRANÇA *et al.*, 2019; LAGALY; BENEKE, 1975; SCHWIEGER; LAGALY, 2004).

Embora a magadeíta tenha sido descoberta na natureza em leitos de lagos alcalinos (Lago Magadi/Quênia), em 1967 (EUGSTER, 1967), apenas recentemente sua estrutura cristalina foi proposta (IDE *et al.*, 2018), através de análises de funções de distribuição de pares de raios X e difratometria de pó em sincrotron, aliadas a outras, após várias tentativas pouco conclusivas e resultados divergentes obtidos por diferentes grupos de pesquisa (ALMOND; HARRIS; FRANKLIN, 1997; BRANDT *et al.*, 1988; GARCES *et al.*, 1988; HUANG; JIANG; SCHWIEGER, 1999).

A partir dos resultados obtidos, Ide *et al.*, (2018) descobriram a existência de microcanais do tipo zeolíticos alinhados ao longo da espessura das lamelas da magadeíta sódica (1,20 nm), preenchidos por íons Na^+ rodeados por moléculas de água e ânions OH^- (como compensadores de carga). Esses canais são formados por anéis de 8 membros, originados pelo compartilhamento dos tetraedros $[\text{SiO}_4]^{4-}$ e exibem formato elíptico, conforme ilustrado na Figura 1.3a. Além disso, o modelo estrutural proposto mostra também a presença de anéis de 5 membros nas lamelas do silicato, assim como sugerido em outros trabalhos (GARCES *et al.*, 1988; HUANG; JIANG; SCHWIEGER, 1999).

Figura 1.3 - Modelos estruturais das magadeítas nas formas (a) sódica e (b) ácida



Fonte: Doustkhah e Ide (2020)

Quando tratada com soluções ácidas diluídas, os íons Na^+ são removidos, e canais elípticos abertos dentro das lamelas da magadeíta ácida são formados (Figura 1.3b) (DOUSTKHAH; IDE, 2020; IDE *et al.*, 2018). Esses canais possuem seção transversal de cerca de 0,55 nm de largura e 0,21 nm de altura, conferem porosidade permanente ao ácido silícico e são acessíveis a certas moléculas e íons (IDE *et al.*, 2018). De fato, os resultados obtidos pelas isotermas de adsorção/dessorção de N_2 indicaram a presença de microporos em sua estrutura com área BET de $54 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, cujo valor é superior ao da magadeíta sódica ($15 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) (IDE *et al.*, 2018).

Apesar de ser um silicato originalmente natural, a magadeíta sódica é atualmente sintetizada em laboratório, sob condições hidrotérmicas convencionais utilizando várias fontes de sílica e hidróxido de sódio em solução aquosa (SCHWIEGER; LAGALY, 2004; SELVAM; INAYAT; SCHWIEGER, 2014). Consequentemente, esse silicato de sódio pode ser obtido com composição e propriedades controladas e livre de impurezas de outras fases, diferente do que ocorre com materiais naturais como os argilominerais (JABER; KOMARNENI; ZHOU, 2013).

Semelhante a montmorillonita, a magadeíta sódica exibe carga superficial negativa, uma excelente CTC, de até $220 \text{ cmol}(+) \text{ kg}^{-1}$, intumescimento, expansão lamelar e interação com espécies orgânicas polares neutras e catiônicas (IDE; OCHI; OGAWA, 2011; SCHWIEGER; LAGALY, 2004; SELVAM; INAYAT; SCHWIEGER, 2014). Porém, a superfície interlamelar da magadeíta é coberta por uma elevada quantidade grupos de silanóis (SiO^- ou SiOH) e além da região interlamelar e superfícies externas, os microcanais presentes em suas lamelas também podem atuar como sítios de interação (DOUSTKHAH; IDE, 2019, 2020; IDE *et al.*, 2018).

1.3.4 Argilominerais organofílicos

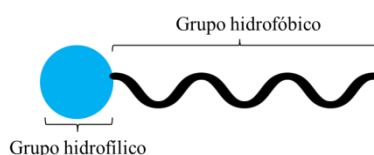
A intercalação¹ de surfactantes como os sais de amônio em argilominerais é uma reação de modificação amplamente utilizada para obtenção de materiais com novas funcionalidades e propriedades, que podem ser destinados a uma variedade de aplicações, como na adsorção de poluentes orgânicos e inorgânicos (CAO *et al.*, 2019; GUÉGAN, 2019; TUCHOWSKA *et al.*, 2019), em fluidos de perfuração de poços de petróleo (PAIVA;

¹ Reação, geralmente reversível, que envolve a inserção de espécies convidadas em materiais hospedeiros, sem causar uma grande modificação em sua estrutura, de acordo com a definição da IUPAC (ALEMÁN *et al.*, 2007).

MORALES; DÍAZ, 2008), na indústria de cosméticos (MORAES *et al.*, 2017), na obtenção de nanocompósitos poliméricos (QIAN *et al.*, 2011; ZHU *et al.*, 2019), entre outros.

De modo geral, os surfactantes são compostos anfifílicos que contêm pelo menos um grupo hidrofílico (cabeça polar) e outro hidrofóbico (cauda apolar) em sua estrutura (AGRAWAL; VERMA, 2020; FARN, 2006), como ilustrado na Figura 1.4. Nos sais de amônio, o grupo hidrofílico é um cátion derivado do íon NH_4^+ que pode ter os átomos de hidrogênio substituídos por outros grupos, gerando diferentes estruturas (FARN, 2006).

Figura 1.4 – Estrutura geral dos surfactantes



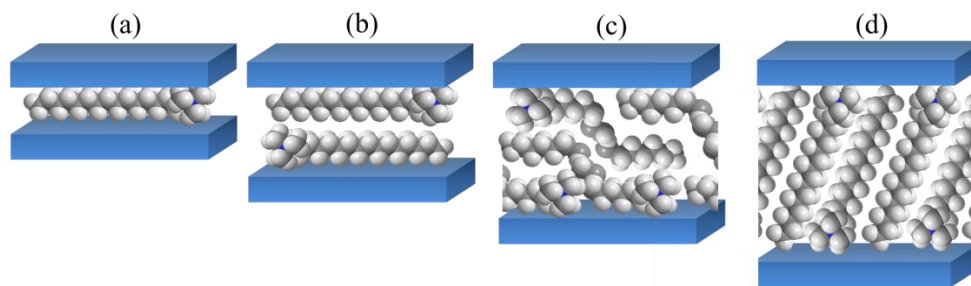
Fonte: Próprio autor

O valor da CTC determina a quantidade de cátions que pode ser inserida na região interlamelar dos argilominerais por meio de reações de troca iônica. Os cátions inorgânicos interlamelares são gradualmente substituídos com o aumento da concentração do sal de amônio até que a capacidade de troca catiônica do argilomineral seja atingida. No entanto, quando a concentração excede a CTC, o cátion orgânico é incorporado como par iônico, acompanhado pelo ânion correspondente, através interações hidrofóbicas entre as cadeias alquílicas (GUÉGAN, 2019; HE *et al.*, 2014; LAGALY; OGAWA; DÉKÁNY, 2013).

Além da mudança do caráter hidrofílico para hidrofóbico, a modificação de argilominerais com sais de amônio promove uma variação da carga superficial do argilomineral, de negativa para positiva, e novos sítios de interação são originados que melhoram sua afinidade por compostos orgânicos apolares e espécies aniônicas (GUÉGAN, 2019; MOSLEMIZADEH *et al.*, 2016; SCHAMPERA *et al.*, 2016).

Quando dispostos na região interlamelar, os cátions orgânicos podem adotar arranjos em monocamada, bicamada, pseudotricamada ou parafina, como ilustrado na Figura 1.5, que são influenciados pela concentração do sal de amônio, CTC e carga lamelar do argilomineral de partida, tamanho da cadeia alquílica e estrutura do grupo polar do surfactante (HE *et al.*, 2014; HEINZ, 2011; HEINZ *et al.*, 2007; LAGALY; OGAWA; DÉKÁNY, 2013).

Figura 1.5 – Possíveis arranjos adotados por surfactantes catiônicos na região interlamelar dos argilominerais: (a) monocamada, (b) bicamada, (c) pseudo-tricamada e (d) parafina



Fonte: Próprio autor

A organização, estabilidade e estrutura dessas espécies na região interlamelar podem ser analisadas através de várias técnicas de caracterização. O arranjo adotado por esses surfactantes entre as camadas do argilomineral é geralmente identificado por meio da análise de difração de raios X, a partir dos valores de espaçamento basal (d_{001}) obtidos. As configurações de monocamada, bicamada e pseudo-tricamada geralmente são obtidas para os sais de alquilamônio de cadeia linear e originam montmorillonitas organofílicas com distâncias basais de 1,32~1,47 nm, 1,68~1,78 nm e 2,14~2,20 nm, respectivamente (HEINZ *et al.*, 2007; LAGALY; FERNANDEZ GONZALEZ; WEISS, 1976; MELESHYN; BUNNENBERG, 2006).

Diferentes estudos demonstraram que o arranjo interlamelar de surfactantes derivados de sais de amônio na montmorillonita, vermiculita e magadeíta é influenciado pela carga lamelar ou capacidade de troca catiônica de cada silicato (DULTZ; AN; RIEBE, 2012; HE *et al.*, 2014; KIM; YATES; HEANEY, 1997; KOOLI *et al.*, 2006, 2018). Enquanto o espaçamento da basal das montmorillonitas organofílicas aumentou gradualmente (ou em etapas) com a concentração do hexadeciltrimetilamônio, transitando entre diferentes arranjos (HE *et al.*, 2006a; HU *et al.*, 2013; ZHU *et al.*, 2007); nas magadeítas organofílicas, os valores de d_{001} permaneceram praticamente constantes, em torno de 3,03~3,10 nm, independente da quantidade do cátion orgânico (KOOLI *et al.*, 2006, 2018).

Esse resultado indicou que a intercalação dos cátions orgânicos ocorreu diretamente em um arranjo de monocamada tipo parafina na magadeíta, que foi necessário para equilibrar a alta carga lamelar do silicato (2,0 unidades por célula unitária), superior a da montmorillonita (KOOLI *et al.*, 2006). Essa diferença no arranjo interlamelar dos cátions orgânicos também foi observada em outros trabalhos para a magadeíta sódica e bentonita, modificadas com o hexadeciltrimetilamônio e hexadecipiridínio (KIM; YATES; HEANEY,

1997) e dioctadecildimetilamônio (PHUEKPHONG; IMWISSET; OGAWA, 2021), nos quais os valores de d_{001} das magadeítas organofílicas foram superiores aos das respectivas bentonitas.

A diferença entre a carga lamelar da montmorillonita e vermiculita também resultou na obtenção de argilominerais organofílicos com diferentes valores de d_{001} e arranjos interlamelares. A vermiculita e a montmorillonita modificadas com o hexadeciltrimetilamônio em quantidades correspondentes a 200% da CTC exibiram distâncias basais de 3,23 nm e 2,05 nm, respectivamente, relacionados a um arranjo de monocamada tipo parafina e pseudotricamada do surfactante na região interlamelar de cada argilomineral (DULTZ; AN; RIEBE, 2012).

De fato, um estudo pioneiro de Lagaly (1986) sobre a relação entre carga lamelar de argilominerais do tipo 2:1 e o comprimento da cadeia alquílica no arranjo no arranjo interlamelar de íons alquilamônio, mostrou que estruturas tipo parafina são formadas preferencialmente em filossilicatos altamente carregados e/ou cátions de cadeia longa.

No entanto, como a composição química dos argilominerais pode variar de um depósito para outro, alterando a CTC e conseqüentemente a carga lamelar, decorrentes da substituição isomórfica na estrutura da camada (HE *et al.*, 2014), diferentes comportamentos na intercalação de surfactantes derivados de sais de amônio já foram relatados, inclusive, entre amostras distintas de um mesmo argilomineral (HE *et al.*, 2014; LAGALY, 1982; SLADE; GATES, 2004).

Além disso, os cátions orgânicos intercalados nos argilominerais podem exibir conformações ordenadas (trans) ou desordenadas (gauche), que podem ser analisadas de forma qualitativa através técnicas como espectroscopia de infravermelho (MADEJOVÁ *et al.*, 2020; SLANÝ; JANKOVIČ; MADEJOVÁ, 2019; VAIA; TEUKOLSKY; GIANNELIS, 1994), espectroscopia Raman (HE *et al.*, 2004b) e RMN ^{13}C (HE *et al.*, 2004a; ZHU *et al.*, 2005). A quantificação dessas conformações também foi alvo de alguns estudos de simulação molecular (HEINZ *et al.*, 2007; MELESHYN; BUNNENBERG, 2006).

As diferentes estruturas e propriedades que os argilominerais organofílicos podem apresentar direcionam suas aplicações e, influenciam de diversas formas a sua capacidade de adsorção de espécies poluentes (CHEN *et al.*, 2005; HE *et al.*, 2006b; OLIVEIRA *et al.*, 2017; OLIVEIRA; GUÉGAN, 2016). Apesar desses materiais já serem bastante estudados, muitos trabalhos ainda vêm sendo desenvolvidos na finalidade de obter uma melhor compreensão de suas características, principalmente diante da vasta opção desses surfactantes cuja estrutura pode variar no comprimento da cadeia, número de ramificações e na quantidade

de grupos polares (AÇIŞLI; KARACA; GÜRSES, 2017; FARN, 2006; LIU *et al.*, 2014; ROSEN; TRACY, 1998; TÜRKER *et al.*, 2017), além das diferentes metodologias de obtenção que podem ser empregadas, que tornam possível a obtenção de diferentes sistemas.

1.3.4.1 Métodos de obtenção

Diversas metodologias podem ser utilizadas para funcionalização de argilominerais com sais de alquilamônio, tais como reações de estado sólido (BREAKWELL *et al.*, 1995; OGAWA *et al.*, 1990), semissólido, com CO₂ supercrítico e em solução (ALVES; ROSA; MORALES, 2017; ALVES; VIEIRA E ROSA; MORALES, 2016).

No entanto, apesar dos vários métodos, as reações em solução aquosa são uma das mais empregadas, cujo procedimento experimental consiste na dispersão do argilomineral de partida em uma solução do sal de amônio, sob agitação, em tempos que variam em torno de 2h~48 h (LI; ZHU; CAI, 2006; TANGARAJ *et al.*, 2017; XU *et al.*, 2018). Para a magadeíta sódica, metodologias com aquecimento convencional envolvendo intercalação desses surfactantes “*in situ*” também foram propostos (PASTORE; MUNSIGNATTI; MASCARENHAS, 2000).

Nesse sentido, as metodologias assistidas por micro-ondas foram propostas como estratégia para otimização das reações em solução, nas quais o tempo necessário para realizar a intercalação foi reduzido de várias horas para poucos minutos, como descrito na Tabela 1.1. O aquecimento por micro-ondas é caracterizado por ser rápido, seletivo e uniforme, e pode ocorrer através da interação entre os sais de amônio e o campo elétrico aplicado, sob o qual os mesmos se alinham e adquirem um movimento ordenado (AO *et al.*, 2018; KORICHI *et al.*, 2012; LI; ZHU; CAI, 2006; LIU *et al.*, 2014). Os atritos e colisões provocados pela rotação e movimentação molecular resultam na perda de calor e consequentemente em aquecimento (AO *et al.*, 2018; LI *et al.*, 2016; LI; ZHU; CAI, 2006).

Tabela 1.1 – Argilas organofílicas derivadas de sais de amônio obtidas por aquecimento em micro-ondas

Argila*	Sal de amônio	σ_i^{**} (%)	Condições experimentais	d_{001} (nm)	Referência
Mt-Na ⁺	Brometo de deciltrimetilamônio	140	5 min	1,39	Baldassari <i>et al.</i> (2006)
	Brometo de dodeciltrimetilamônio			1,54 e 1,41	
	Brometo de tetradeciltrimetilamônio			1,66	
	Brometo de octadeciltrimetilamônio			1,77	
	Brometo de didecildimetilamônio			1,76	
Mt-Ca ²⁺	Cloreto de hexadecilpiridínio	100	700 W e 1 min	2,32	Li, Zhu e Cai (2006)
			700 W e 2 min	2,44	
			700 W e 4 min	2,27	
			700 W e 10 min	2,23	
Mt-Na ⁺	Brometo de octadeciltrimetilamônio	20	140 °C, 400 W e 20 min	1,46	Xi, Frost e He (2007)
		40		1,44	
		60		1,75 e 1,45	
		80		1,82	
		100		1,90	
	Brometo de dimetildioctadecilamônio	200		2,38 e 1,95	
		20		2,21 e 1,50	
		40		2,32	
		60		2,47	
		80		2,56	
	Brometo de metiltriocadecilamônio	100		2,61	
		200		3,98;3,29; 2,2 e 2,01	
		20		2,82 e 2,14	
		40		3,24 e 2,16	
		60		3,34 e 2,08	
		80		3,42	
		100		3,51	
		200		3,56	
Mt	Brometo de hexadeciltrimetilamônio	100	70 °C, 360 W e 5 min	1,85	Yapar (2009)
Mt-Na ⁺	Brometo de hexadeciltrimetilamônio	20	80 °C, 800 W e 60 min	1,52	Liu <i>et al.</i> (2011)
		50		1,66	
		300		2,20	
Mt	Brometo de hexadeciltrimetilamônio	100	5 min e 360 W	1,88	Elemen, Kumbasar e Yapar (2012)
Mt-Na ⁺	Brometo de tetraeciltrimetilamônio	150	5 min, 2,45 GHz e 500 W	1,95	Anggraini <i>et al.</i> (2014)
Mt-Na ⁺	Surfactante gêmeo de amônio quaternário com grupos éster	40	80 °C e 60 min	2,33	Liu <i>et al.</i> (2014)
		60			
		80		2,41	
		100			
		140			
Mt-Na ⁺	Cloreto de benzetônio	200	5 min e 360 W		Türker <i>et al.</i> (2017)
		50		1,54	
		100		2,23	
Bent-Na ⁺	Brometo de tetradeciltrimetilamônio	200	50 °C e 5 min	1,83	Brito <i>et al.</i> (2018)
		100		1,89	
	Brometo de hexadeciltrimetilamônio	200		1,90	
		100			

	Brometo de octadeciltrimetilamônio	100		1,98	
		200		2,00	
Mt	Brometo de dodeciltrimetilamônio	50	60 °C, 500 W e 60 min***	1,44	LUO <i>et al.</i> (2019)
		150		1,82	
	Butano-1,4-bis(brometo de dodecildimetilamônio)	25		1,42	
		75		2,22	

*Mt (montmorillonita), Mt-Na⁺ (montmorillonita sódica), Mt-Ca²⁺ (montmorillonita cálcica) e Bent-Na⁺ (brntonita sódica); **Percentual de surfactante utilizado em relação à CTC da argila de partida; ***Sistema micro-ondas/ultrassom combinado.

A melhor eficiência da reação por micro-ondas frente ao método convencional na preparação de montmorillonitas organofílicas foi observada em alguns trabalhos na literatura (BALDASSARI *et al.*, 2006; LI; ZHU; CAI, 2006; LIU *et al.*, 2011; TÜRKER *et al.*, 2017). Baldassari *et al.* (2006) avaliaram o efeito das duas rotas de modificação sob as mesmas condições experimentais (concentração, tempo e temperatura) na reação entre a montmorillonita e os cátions dodecil- e octadeciltrimetilamônio. Os resultados de difratometria de raios X mostraram que a intercalação dos cátions foi alcançada para as amostras submetidas à irradiação por micro-ondas, cujos valores de espaçamento basal d_{001} foram superiores ao dos sólidos resultantes da reação convencional, em acordo com outros estudos de reação com sais de amônio (KOOLI *et al.*, 2006; LI; ZHU; CAI, 2006; LIU *et al.*, 2011).

Além disso, o aquecimento por micro-ondas pode promover uma maior incorporação do cátion orgânico no argilomineral (LI; ZHU; CAI, 2006), e mesmo quando poucas variações são observadas entre os materiais obtidos pelas duas rotas de modificação (TÜRKER *et al.*, 2017), o emprego das micro-ondas ainda torna-se vantajoso devido à diminuição do tempo de reação, constituindo assim um método rápido e eficiente para preparação de argilominerais organofílicos.

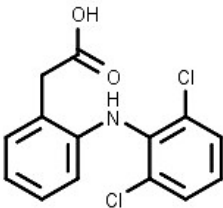
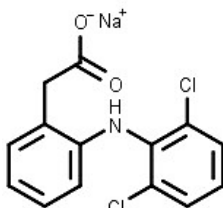
1.3.4.2 Aplicação dos argilominerais organofílicos

Uma das aplicações dos argilominerais organofílicos tem sido como adsorventes para fármacos frequentemente detectados em ambientes aquáticos, e potencialmente tóxicos para os organismos vivos (ANGGRAINI *et al.*, 2014; GUÉGAN *et al.*, 2020; OLIVEIRA *et al.*, 2020).

A presença desses poluentes no meio ambiente tem causado uma grande preocupação, principalmente no que diz respeito às consequências a longo prazo, que são ainda desconhecidas (LONAPPAN *et al.*, 2016). Nesse contexto, o diclofenaco está entre os principais fármacos anti-inflamatórios não-esteroidais estudados ao longo dos últimos anos,

devido a sua elevada taxa de consumo mundial (HE *et al.*, 2017; LONAPPAN *et al.*, 2016), o qual é frequentemente prescrito na medicina humana e veterinária no tratamento de inflamações e alívio de dores (ACUÑA *et al.*, 2015; HE *et al.*, 2017; LONAPPAN *et al.*, 2016). Algumas propriedades físico-químicas, estrutura e nomenclatura IUPAC do diclofenaco estão resumidos na Tabela 1.2.

Tabela 1.2 – Propriedades físico-químicas, estrutura e nomenclatura IUPAC do diclofenaco

Forma	pKa	LogK _{ow}	Solubilidade a 25°C** (mg L ⁻¹)	Estrutura (fórmula química)	Nomeclatura IUPAC
Ácida	4,15*	4,51*	2,37*	 (C ₁₄ H ₁₁ Cl ₂ NO ₂)	Ácido 2-{2-[(2,6- diclorofenil)amino]fenil}acético
Sódica		0,7*	> 9000**	 (C ₁₄ H ₁₀ Cl ₂ NO ₂ Na)	2-{2-[(2,6-diclorofenil)amino]fenil}acetato de sódio

Dados obtidos em *PubChem e **Adeyeye e Li (1990). As estruturas químicas foram geradas no programa MarvinSketch 18.3 (gratuito)

O diclofenaco foi detectado em amostras de águas superficiais, subterrâneas e/ou torneiras/água potável de 50 países, em concentrações entre 1,52-18,74 µg L⁻¹ (AUS DER BEEK *et al.*, 2016). No Brasil, o fármaco foi detectado em águas superficiais em concentrações na faixa de 0,0033-193 µg L⁻¹ (STARLING; AMORIM; LEÃO, 2019; VERAS *et al.*, 2019). A toxicidade e bioacumulação do diclofenaco foram observadas em diversos organismos aquáticos vivos até mesmo em baixas concentrações (MORENO-GONZÁLEZ *et al.*, 2016; ŚWIACKA; SZANIAWSKA; CABAN, 2019). Estudos toxicológicos mostraram

que a exposição ao diclofenaco durante 28 dias, a uma concentração de $5,0 \mu\text{g L}^{-1}$, induziu lesões renais e alterações nas brânquias da truta arco-íris (SCHWAIGER *et al.*, 2004).

A bioacumulação do fármaco e seus metabólitos em tecidos de organismos marinhos, após exposição por cinco dias a uma concentração de $133,33 \mu\text{g L}^{-1}$, também foi relatada (ŚWIACKA; SZANIAWSKA; CABAN, 2019). Diversos outros estudos mostraram que na faixa de concentração encontrada no meio ambiente, o diclofenaco pode causar uma série de efeitos adversos nos organismos aquáticos (GONZALEZ-REY; BEBIANNO, 2014; LETZEL; METZNER; LETZEL, 2009; SCHMIDT *et al.*, 2011), e o mesmo foi ainda considerado como a causa da mortalidade e declínio da população de abutres no Paquistão (OAKS *et al.*, 2004).

Além disso, a preocupação ambiental que existe em torno desse fármaco diz respeito ainda as espécies que são geradas tanto pela biotransformação em organismos vivos como pela exposição à luz solar, que podem ser ainda mais tóxicas que o próprio fármaco (BONNEFILLE *et al.*, 2018; ŚWIACKA; SZANIAWSKA; CABAN, 2019).

Embora diversos métodos de remoção tenham sido avaliados, tais como os métodos convencionais de coagulação, floculação e lodo ativado (CARBALLA; OMIL; LEMA, 2005; VIENO; SILLANPÄÄ, 2014) e processos oxidativos avançados, como a ozonização (BELTRÁN *et al.*, 2009), foto-fenton (PÉREZ-ESTRADA *et al.*, 2005) e a fotocatalise (HASHIM; NATARAJAN; RAY, 2014; MUGUNTHAN; SAIDUTTA; JAGADEESHBABU, 2018), a adsorção se destaca por ser um processo verde, eficaz e de baixo custo, além de evitar a formação de subprodutos durante o tratamento, que podem ser ainda mais tóxicos que os fármacos de origem (LU *et al.*, 2014; MOMINA; SHAHADAT; ISAMIL, 2018; SOPHIA A; LIMA, 2018).

Montmorillonitas modificadas com o hexadeciltrimetilamônio (GHEMIT *et al.*, 2019; MARTINEZ-COSTA; LEYVA-RAMOS; PADILLA-ORTEGA, 2018; OLIVEIRA *et al.*, 2017; SUN *et al.*, 2017; THANHMINGLIANA, 2015), benzildimetiltetradecilamônio (OLIVEIRA *et al.*, 2017; OLIVEIRA; GUÉGAN, 2016) e octadeciltrimetilamônio (KARAMAN *et al.*, 2012) exibiram bons desempenhos de adsorção do diclofenaco, enquanto o argilomineral natural apresentou uma baixa afinidade pelo fármaco aniônico devido a sua carga superficial negativa (OLIVEIRA; GUÉGAN, 2016; THIEBAULT *et al.*, 2016).

Os derivados organofílicos foram obtidos pela rota convencional em solução aquosa, em um período de 15 a 72 h de reação, e apresentaram diferentes capacidades de adsorção do fármaco que variaram com o tipo de surfactante, CTC e grau de organofuncionalização da montmorillonita.

Entre as montmorillonitas organofílicas preparadas com o hexadeciltrimetilamônio, aquelas cuja amostra precursora exibiu elevada CTC ($\sim 103,4\text{--}138,6 \text{ cmol}_{(+)} \text{ kg}^{-1}$) apresentaram desempenhos superiores as de baixa CTC ($69,35\text{--}76,4 \text{ cmol}_{(+)} \text{ kg}^{-1}$). Como exemplo, a capacidade de adsorção de uma montmorillonita, com CTC de $138,6 \text{ cmol}_{(+)} \text{ kg}^{-1}$, modificada com o cátion orgânico numa concentração igual a 260% da CTC foi de aproximadamente 390 mg g^{-1} (MARTINEZ-COSTA; LEYVA-RAMOS; PADILLA-ORTEGA, 2018).

No entanto, outra amostra com CTC inferior ($76,4 \text{ cmol}_{(+)} \text{ kg}^{-1}$) exibiu uma capacidade de adsorção de apenas $49,31 \text{ mg g}^{-1}$ mesmo com uma elevada concentração do surfactante utilizada na preparação (400% da CTC) (OLIVEIRA *et al.*, 2017). Esses estudos podem direcionar a utilização de outros silicatos com carga lamelar e CTC superiores a da montmorillonita, como a magadeíta e a vermiculita, na obtenção de adsorventes para o diclofenaco de sódio, devido a suas elevadas capacidades de incorporação de surfactantes catiônicos que podem melhorar o desempenho de adsorção do diclofenaco.

1.3.5 Bionanocompósitos: definição e estrutura

O conceito de bionanocompósito foi introduzido na Enciclopédia de Tecnologia Química Kirk-Othmer em 2008, pelo grupo de pesquisa de Ruiz-Hitzky, como uma classe de materiais híbridos² ou biohíbridos³ originados por sólidos inorgânicos e biopolímeros que interagem em uma escala nanométrica (RUIZ-HITZKY; ARANDA; DARDER, 2008).

Posteriormente, em 2012, a IUPAC (SHCHIPUNOV, 2012) estabeleceu que bionanocompósitos são materiais compósitos formados por constituintes de origem biológica e partículas com pelo menos uma dimensão na faixa de 1 a 100 nm. De acordo com a definição, não apenas os biopolímeros, mas também biomoléculas de baixo peso molecular e microrganismos foram considerados como constituintes de origem biológica. Desse modo, quando esses materiais são obtidos com biopolímeros, o termo *bionanocompósitos poliméricos* torna-se mais adequado para denominá-los.

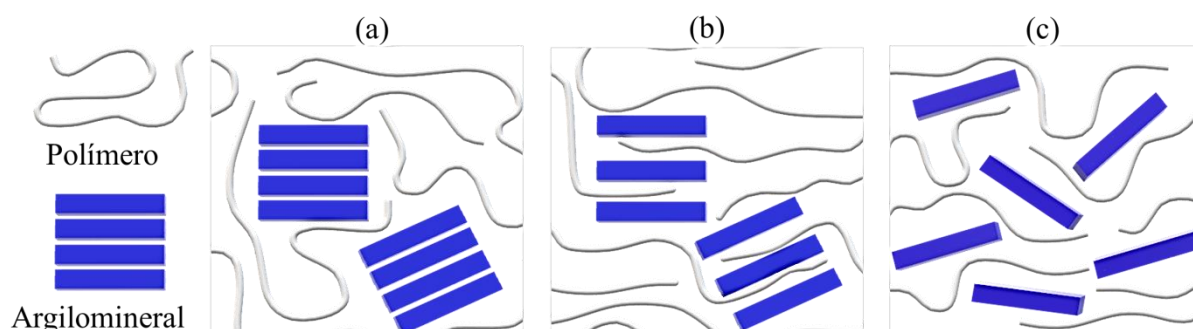
As propriedades apresentadas por esses materiais estão intimamente ligadas à sua estrutura e, conseqüentemente, às interações entre as espécies. Portanto, apesar de ser possível a obtenção de microcompósitos (BERGAYA *et al.*, 2013; CAMARGO; SATYANARAYANA; WYPYCH, 2009), são considerados bionanocompósitos

² Termo utilizado para denotar materiais constituídos por uma mistura íntima de componentes inorgânicos, orgânicos ou ambos, geralmente em escalas inferiores a $1 \mu\text{m}$, segundo a IUPAC (ALEMÁN *et al.*, 2007)

³ Material híbrido no qual um dos componentes é de origem biológica (RUIZ-HITZKY; ARANDA; DARDER, 2008).

argilomineral/polímero apenas os nanocompósitos de estruturas de fase intercalada/delaminada ou esfoliada nas quais são observadas melhores interações entre os componentes iniciais (Figura 1.6) (BERGAYA *et al.*, 2013). Vale ressaltar que as estruturas representadas na Figura 1.6 são casos idealizados e situações intermediárias podem ocorrer (BERGAYA *et al.*, 2013).

Figura 1.6 - Representações idealizadas do (a) microcompósito argilomineral/polímero (estrutura de fase separada) e nanocompósitos argilomineral/polímero com estrutura de fase (b) intercalada ou delaminada e (c) esfoliada



Fonte: Próprio autor

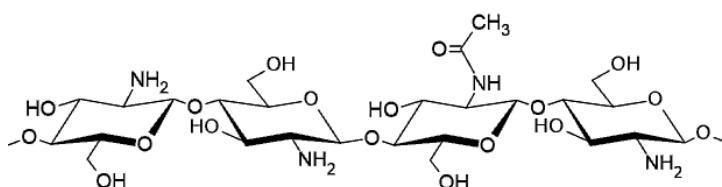
Nos microcompósitos não há intercalação do polímero no argilomineral, e a estrutura de fase separada é obtida (BERGAYA *et al.*, 2013; CAMARGO; SATYANARAYANA; WYPYCH, 2009). Os nanocompósitos com estrutura intercalada são obtidos pela inserção de cadeias poliméricas na região interlamelar do argilomineral de maneira ordenada, de modo que o empilhamento de lamelas ao longo do eixo basal é mantido (BERGAYA *et al.*, 2013; CAMARGO; SATYANARAYANA; WYPYCH, 2009; COELHO; SANTOS; SANTOS, 2007).

Esses nanocompósitos também podem ser chamados de *nanocompósitos delaminados*, uma vez que a delaminação ocorre quando há separação entre duas lamelas adjacentes do argilomineral, desde que haja certa interação entre elas e manutenção de alguma orientação cristalográfica (BERGAYA *et al.*, 2013; BERGAYA; LAGALY, 2013). Por sua vez, os nanocompósitos com estrutura esfoliada são formados quando há a separação completa e desordenada das lamelas individuais do argilomineral na matriz polimérica (BERGAYA *et al.*, 2013; CAMARGO; SATYANARAYANA; WYPYCH, 2009; COELHO; SANTOS; SANTOS, 2007).

1.3.5.1 Bionanocompósitos poliméricos de quitosana/montmorillonita

A quitosana é um copolímero linear constituído, essencialmente, de unidades N-acetil-D-glicosamina e D-glicosamina, unidas por ligações β -1,4-glicosídicas, obtido pela reação de desacetilação parcial da quitina⁴, quando o grau de desacetilação (GD) é superior a 50% (ALI; AHMED, 2018; WEI; CHEE; HOCK, 2020). A estrutura do fragmento da cadeia polimérica da quitosana é apresentada na Figura 1.7.

Figura 1.7 - Estrutura do fragmento da cadeia polimérica da quitosana



Fonte: Próprio autor (Figura gerada com o programa ChemSketch - versão gratuita)

A extensa utilização do biopolímero deve-se, principalmente, à presença de grupos funcionais em sua estrutura ($-OH$ e $-NH_2$), os quais são responsáveis pela interação com diversas espécies de natureza orgânica ou inorgânica (AIROLDI, 2008; MENDES *et al.*, 2011; SILVA; ANDRADE JR.; CESTARI, 2010), além de outras propriedades do biopolímero. Quando dissolvida em soluções aquosas de ácidos diluídos ($pH < pK_a$), adquire caráter catiônico devido à protonação dos grupos amino ($pK_a \approx 6,3$), e torna-se capaz de interagir com argilominerais expansíveis, como a montmorillonita, por intermédio da intercalação por reações de troca iônica, entre outras interações, derivando a formação de bionanocompósitos poliméricos (ALCÂNTARA; DARDER, 2018; RUIZ-HITZKY; ARANDA; DARDER, 2015).

De modo geral, o procedimento experimental para obtenção dos bionanocompósitos pode ser realizado com ou sem aquecimento e consiste na dispersão inicial do argilomineral em água, em uma etapa de pré-expansão de suas lamelas, seguida da adição de uma solução do biopolímero e reação durante cerca de 6 a 48 h (CELIS *et al.*, 2012; DARDER; COLILLA; RUIZ-HITZKY, 2003; KOUTSOPOULOU *et al.*, 2020; LI *et al.*, 2019).

A síntese do primeiro bionanocompósito polimérico de quitosana e montmorillonita sódica foi descrita por Darder, Colilla e Ruiz-Hitzky (2003) a partir de diferentes proporções

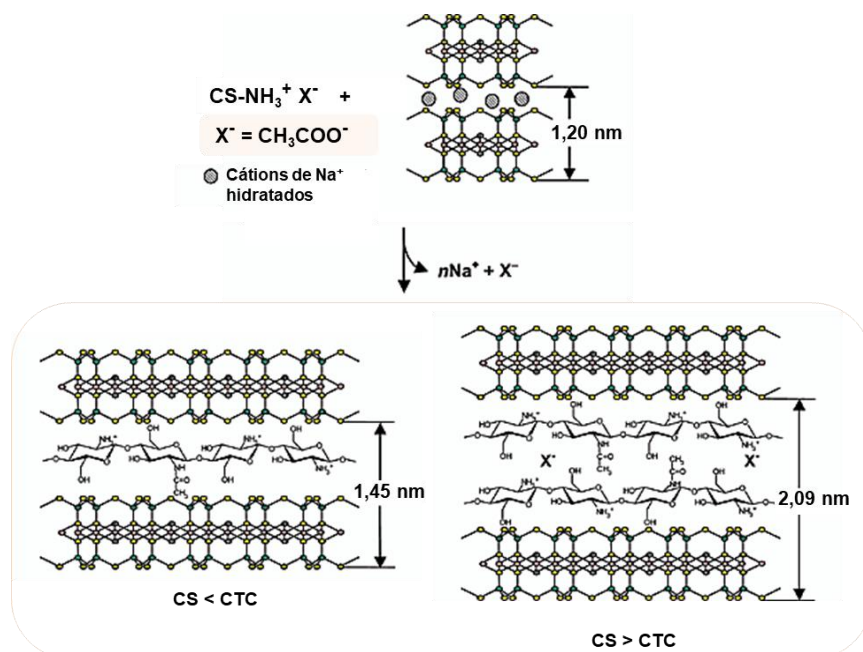
⁴ Um dos polissacarídeos mais abundantes da natureza, juntamente com a celulose, encontrada em um grande número de organismos vivos, tais como crustáceos, moluscos, insetos, fungos, entre outros (ALI; AHMED, 2018; CUNHA; PAULA; FEITOSA, 2009).

quitosana/montmorillonita em relação à CTC do argilomineral ($76,4 \text{ cmol}_{(+)} \text{ kg}^{-1}$). Os difratogramas de raios X mostraram que quando uma quantidade de quitosana inferior à CTC foi incorporada na montmorillonita, a variação do valor do espaçamento basal d_{001} (1,20 para 1,45 nm) foi concordante com a intercalação do biopolímero em uma configuração de monocamada. Tendo em conta que espessura de uma lamela do argilomineral é cerca de 0,96 nm, atesta-se que o espaço disponível na região interlamelar ($\Delta d_L = 0,49 \text{ nm}$) é capaz de acomodar uma camada do polissacarídeo, com espessura igual a 0,38 nm.

A formação dos híbridos foi acompanhada pelo deslocamento da banda referente à deformação dos grupos NH_3^+ nos espectros de infravermelho para menores números de onda⁵, como resultado da interação eletrostática do biopolímero com a montmorillonita. Contudo, esse deslocamento mostrou-se dependente da quantidade de quitosana adsorvida no argilomineral, e aproximou-se do valor encontrado para o filme do biopolímero puro (1560 cm^{-1}) quando a quantidade incorporada foi superior à CTC. Nessa condição, o aumento do valor do espaçamento basal ($d_{001} = 2,09 \text{ nm}$) correspondeu à intercalação de duas camadas de quitosana juntamente com os ânions acetato ($\Delta d_L = 1,13 \text{ nm}$), compensando a carga excedente do biopolímero intercalado, resultando em uma capacidade de troca de ânions no bionanocompósito formado ($57,1 \text{ cmol kg}^{-1}$). Um esquema representativo é mostrado na Figura 1.8. Essa variação da carga superficial da montmorillonita pela reação com a quitosana também foi relatada em outros trabalhos (AN; DULTZ, 2007).

⁵ De 1560 cm^{-1} no filme de Qui para 1531 e 1541 cm^{-1} nos bionanocompósitos de Qui/Mt obtidos com a menor e maior quantidade do biopolímero, respectivamente (DARDER; COLILLA; RUIZ-HITZKY, 2003).

Figura 1.8 - Esquema representativo da intercalação da quitosana em montmorillonita em uma configuração de mono e bicamada



Fonte: Adaptada de Darder, Colilla e Ruiz-Hitzky (2003) com permissão da American Chemical Society

O interesse crescente pelo material incentivou o desenvolvimento de outros métodos de preparação de bionanocompósitos poliméricos de quitosana/montmorillonita (EL-SHERIF; EL-MASRY, 2011; KABIRI; MIRZADEH; ZOHURIAAN-MEHR, 2007; POTARNICHE *et al.*, 2011; SILVA *et al.*, 2021). O estudo recente de Silva *et al.* (2021) demonstrou que o tempo de preparação de bionanocompósitos de quitosana/montmorillonita pode ser reduzido para apenas 30 min, com o uso de aquecimento por micro-ondas. Os híbridos obtidos exibiram valores de d_{001} que variaram entre 1,57 a 1,98 nm com o aumento da concentração inicial da quitosana de 50 a 300% da CTC do argilomineral, além de percentuais de C e N similares ao de outros bionanocompósitos obtidos durante 48 h de reação.

Além disso, outros trabalhos têm se dedicado a investigar como os diferentes parâmetros experimentais e estruturais (quitosana e montmorillonita) podem influenciar na formação e características finais dos respectivos bionanocompósitos poliméricos (CELIS *et al.*, 2012; HU *et al.*, 2016; KOUTSOPOULOU *et al.*, 2020; LERTSUTTHIWONG; NOOMUN; KHUNTHON, 2012). Como exemplo, Celis *et al.* (2012) avaliaram como a intercalação da quitosana na montmorillonita pode ser afetada por parâmetros como temperatura, natureza da amostra do argilomineral, solução e massa molar do biopolímero, mantendo a quantidade de Qui (500% do valor da CTC) inicial fixa, nas condições listadas na Tabela 1.3.

Tabela 1.3 - Condições de síntese dos bionanocompósitos poliméricos de quitosana/montmorillonita

Amostra	Argila ^a	Solução de quitosana ^b	α^c (%)	T (°C)	β^d (%)
1	Mt-Na ⁺ , Ca ²⁺	LC + CH ₃ COOH (30 mmol) + NaOH (30 mmol)	1000	25	47
2	Mt-Na ⁺ , Ca ²⁺	LC + CH ₃ COOH (30 mmol) + NaOH (30 mmol)	1000	60	48
3	Mt-Na ⁺ , Ca ²⁺	MC + CH ₃ COOH (30 mmol) + NaOH (30 mmol)	1000	25	42
4	Mt-Na ⁺ , Ca ²⁺	LC + CH ₃ COOH (3 mmol)	100	25	76
5	Mt-Na ⁺	LC + CH ₃ COOH (3 mmol)	100	25	106
6	Mt-Na ⁺ , Ca ²⁺	LC + HCl (0,3 mmol)	10	25	478

^a Mt-Na⁺, Ca²⁺ e Mt-Na⁺: montmorillonita bruta e saturada com íons sódio, respectivamente;

^b LC: quitosana de massa molar baixa (50,000–190,000 g mol⁻¹); MC: quitosana de massa molar média (190,000–310,000 g mol⁻¹);

^c Percentual de protonação teórico dos grupos amino;

^d β : percentual de quitosana adsorvida em relação CTC da montmorillonita (76,4 cmol (+) kg⁻¹) considerando todos os grupos -NH₂ como protonados.

Fonte: Celis *et al.* (2012)

A quantidade de ácido utilizada na solução do biopolímero foi escolhida com base no percentual de protonação teórico (α) dos grupos amino, e o elevado percentual de adsorção da quitosana (β), quando a protonação foi de 10%, ocorreu, provavelmente, devido à necessidade de maior quantidade do biopolímero para contrabalancear a carga das lamelas do argilomineral. Entretanto, para o mesmo valor de α (amostras 4 e 5), a montmorillonita saturada com Na⁺ apresentou maior percentual de quitosana adsorvida, quando comparada com a amostra bruta, que possuía Ca²⁺ e Na⁺ como cátions interlamelares, patenteando que estes influenciam na capacidade de incorporação do biopolímero na montmorillonita.

Hu *et al.* (2016) examinaram o efeito do pH na interação entre a quitosana e a montmorillonita, utilizando amostras do biopolímero de massa molar baixa e média (LC e MC, respectivamente), que foram dissolvidas em uma solução de HCl 1,0 mol L⁻¹. Os resultados indicaram que as quantidades de LC e MC adsorvidas aumentaram com o pH devido às diferentes contribuições da densidade de carga do biopolímero e ao efeito de competição com os íons H₃O⁺ na faixa de pH de 3,0-5,5, sendo os valores máximos obtidos de 207 mg g⁻¹ e 183 mg g⁻¹, respectivamente, em pH 5,5, correspondendo a cerca de 120% do valor da CTC da montmorillonita e. Além disso, os valores d₀₀₁ obtidos (d₀₀₁ = 1,77 e 1,80 nm para LC/montmorillonita e MC/montmorillonita) indicaram que o arranjo interlamelar da quitosana foi similar em ambos os bionanocompósitos poliméricos.

A variação do GD da quitosana (80 e 90%) foi refletida principalmente na quantidade de biopolímero adsorvido na montmorillonita, que foi superior quando o grau de desacetilação foi menor (LERTSUTTHIWONG; NOOMUN; KHUNTHON, 2012). No entanto, além da incorporação, a carga lamelar do argilomineral afetou o arranjo interlamelar da quitosana nos bionanocompósitos poliméricos obtidos (KOUTSOPOULOU *et al.*, 2020). No estudo, o

híbrido resultante da reação entre o biopolímero (1000% da CTC) e a montmorillonita⁶ de alta carga lamelar (CTC = 129,3 cmol₍₊₎ kg⁻¹) exibiu valores de d_{001} iguais a 1,89 nm e 1,63 nm e uma incorporação do biopolímero de 160 mg g⁻¹, enquanto o para o obtido com a amostra de de baixa carga lamelar⁷ (CTC = 75,9 cmol₍₊₎ kg⁻¹) esses valores foram 2,12 nm e 115,0 mg g⁻¹, respectivamente (KOUTSOPOULOU *et al.*, 2020).

Diante dos resultados expostos pela literatura, diversos fatores experimentais e estruturais podem influenciar a quantidade de quitosana intercalada na montmorillonita e na estrutura formada. Contudo, apesar de várias investigações, foi possível observar que mesmo conhecendo como alguns fatores experimentais e estruturais, da quitosana e montmorillonita, podem direcionar certas propriedades dos bionanocompósitos poliméricos formados, a reprodutibilidade dos resultados entre os trabalhos torna-se difícil, mesmo quando condições de síntese similares são empregadas. Isso ocorre especialmente porque a quitosana e a montmorillonita são materiais de origem natural, e, conseqüentemente, os bionanocompósitos poliméricos originados também diferem entre si.

Alguns trabalhos são citados na Tabela 1.4, no que se refere às características da montmorillonita e quitosana utilizadas, assim como às quantidades de quitosana adsorvida (q) e distâncias basais obtidas. Todos os bionanocompósitos poliméricos apresentados na Tabela 1.4 foram obtidos como descrito inicialmente por Darder, Colilla e Ruiz-Hitzky (2003), a pH 5,0 e com concentrações iniciais (qi) do polissacarídeo $\geq 500\%$ do valor da CTC da montmorillonita utilizada.

⁶ Montmorillonita proveniente da região do Arizona/EUA.

⁷ Montmorillonita proveniente de Wyoming/EUA.

Tabela 1.4 - Características das amostras de montmorillonita e quitosana utilizadas, quantidade adsorvida (q) e espaçamento basal d_{001} dos bionanocompósitos poliméricos na forma de pó

Argila*	CTC ($\text{cmol}(+) \text{ kg}^{-1}$)	GD (%)	MM** (g mol^{-1})	t (h)	q (cmol kg^{-1})	d_{001} (nm)	Referência
Mt- Na^+	76,4	75,0	alta	48	180,8	2,09	Darder, Colilla e Ruiz-Hitzky (2003)
Mt- Na^+					81,0		
Mt- Ca^+, Na^+	82,0	74,0	alta	48	169,0	2,35 e 1,52	An e Dultz (2007)
Mt- Na^+	100	82,5	baixa	24	102,4	2,21 e 1,36	Monvisade e Siriphannon (2009)
Mt- Ca^+, Na^+	76,4	80,0	baixa	24	58,0	1,50	Celis <i>et al.</i> (2012)
Mt- Na^+					81,0	1,50	
Mt- Na^+	100	80,0	baixa	48		2,22	Joshi <i>et al.</i> (2012)
			média		113,6	1,80	
	86,5	80,0	média	48	104,3	1,54	Bensalem <i>et al.</i> (2017)
Mt	90	86,0	alta	6,0	-	1,42	Li <i>et al.</i> (2019)
Mt	129,3	>75,0	alta	48	~ 155,0	1,89 e 1,63	Koutsopoulou <i>et al.</i> (2020)
	75,9				~ 91,1	2,12	

*Mt (montmorillonita), Mt- Na^+ (montmorillonita sódica), Mt- Ca^+, Na^+ (montmorillonita policatiônica);

**Massa molar da quitosana: alta ($342\,500 \text{ g mol}^{-1}$), média ($190\,000\text{-}310\,000 \text{ g mol}^{-1}$) e baixa ($50\,000\text{-}190\,000 \text{ g mol}^{-1}$).

1.3.5.1.1 Aplicações

Muitas aplicações dos bionanocompósitos poliméricos de quitosana/montmorillonita são resultantes de suas propriedades, de forma que o controle das condições de síntese é fundamental para a obtenção das características desejadas. A capacidade de interação com espécies aniônicas, que podem ser inseridas quando a quantidade de quitosana no bionanocompósito polimérico é superior à CTC da montmorillonita ou, ainda, em meio ácido ($\text{pH} < \text{pKa}$), quando os grupos amino se tornam protonados, permitiu a utilização deste na adsorção de diversos corantes aniônicos (HUANG *et al.*, 2016; LI *et al.*, 2019; LIU *et al.*, 2015; PEREIRA *et al.*, 2017; SILVA *et al.*, 2021; VANAAMUDAN; SUDHAKAR, 2015) e herbicidas (CELIS *et al.*, 2012; DING *et al.*, 2016) do meio aquoso.

Além disso, a viabilidade desses híbridos na remoção de corantes catiônicos em solução também foi demonstrada (VANAAMUDAN; SUDHAKAR, 2015; VANAMUDAN; PAMIDIMUKKALA, 2015). Os mecanismos de interação que geralmente dependem tanto das características finais dos bionanocompósitos poliméricos quanto do comportamento das espécies adsorvidas em solução e, geralmente podem ser alterados pelo controle do pH (LI *et*

al., 2019; SILVA *et al.*, 2021; VANAAMUDAN; SUDHAKAR, 2015; VANAMUDAN; PAMIDIMUKKALA, 2015). Alguns estudos mostraram inclusive a capacidade de regeneração e reutilização desses sistemas na adsorção de corantes (LI *et al.*, 2019; SILVA *et al.*, 2021). Tais características, aliadas a biocompatibilidade e abundância da quitosana e montmorillonita na natureza tornam os bionanocompósitos poliméricos interessantes, do ponto de vista aplicativo, na adsorção de outros poluentes orgânicos como os fármacos.

1.4 Referências

AÇIŞLI, Ö.; KARACA, S.; GÜRSES, A. Investigation of the alkyl chain lengths of surfactants on their adsorption by montmorillonite (Mt) from aqueous solutions. **Applied Clay Science**, v. 142, p. 90–99, 2017. DOI: 10.1016/J.CLAY.2016.12.009

ACUÑA, V.; GINEBRED, A.; MOR, J. R.; PETROVIC, M.; SABATER, S.; SUMPTER, J.; BARCELÓ, D. Balancing the health benefits and environmental risks of pharmaceuticals: Diclofenac as an example. **Environment International**, v. 85, p. 327–333, 2015. DOI: 10.1016/j.envint.2015.09.023

ADEYEYE, C. M.; LI, P. Diclofenac Sodium. In: FLOREY, KLAUS (Org.). **Analytical Profiles of Drug Substances**. Academic Press, 1990. v. 19, p. 123–144.

AGRAWAL, K.; VERMA, P. Degradation and detoxification of waste via bioremediation: a step toward sustainable environment. In: SHAH, M. P.; RODRIGUEZ-COUTO, S.; ŞENGÖR, S. S. **Emerging Technologies in Environmental Bioremediation**. Amsterdam, Holanda: Elsevier, 2020. cap 3, p. 67–83.

AIROLDI, C. A relevante potencialidade dos centros básicos nitrogenados disponíveis em polímeros inorgânicos e biopolímeros na remoção catiônica. **Química Nova**, v. 31, n. 1, p. 144–153, 2008. DOI: 10.1590/S0100-40422008000100026

ALCÂNTARA, A. C. S.; DARDER, M. Building up functional bionanocomposites from the assembly of clays and biopolymers. **Chemical Record**, v. 18, p. 1–18, 2018. DOI: 10.1002/tcr.201700076

ALEMÁN, J.; CHADWICK, A. V.; HE, J.; HESS, M.; HORIE, K.; JONES, R. G.; KRATOCHVÍL, P.; MEISEL, I.; MITA, I.; MOAD, G.; PENCZEK, S.; STEPTO, R. F. T. Definitions of terms relating to the structure and processing of sols, gels, networks, and inorganic-organic hybrid materials (IUPAC recommendations 2007). **Pure and Applied Chemistry**, v. 79, n. 10, p. 1801–1829, 2007. DOI: 10.1351/pac200779101801

ALI, A.; AHMED, S. A review on chitosan and its nanocomposites in drug delivery. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 109, p. 273–286, 2018. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2017.12.078

ALMOND, G. G.; HARRIS, R. K.; FRANKLIN, K. R. A structural consideration of kanemite, octosilicate, magadiite and kenyaite. **Journal of Materials Chemistry**, v. 7, n. 4, p. 681–687, 1997. DOI: 10.1039/a606856a

ALVES, J. L.; VIEIRA e ROSA, P. T.; MORALES, A. R. Evaluation of organic modification of montmorillonite with ionic and nonionic surfactants. **Applied Clay Science**, v. 150, p. 23–33, 2017. DOI: 10.1016/j.clay.2017.09.001

ALVES, J. L.; VIEIRA e ROSA, P. T.; MORALES, A. R. A comparative study of different routes for the modification of montmorillonite with ammonium and phosphonium salts. **Applied Clay Science**, v. 132–133, p. 475–484, 2016. DOI: 10.1016/j.clay.2016.07.018

AMBROGI, V.; PIETRELLA, D.; NOCCHETTI, M.; CASAGRANDE, S.; MORETTI, V.; DE MARCO, S.; RICCI, M. Montmorillonite–chitosan–chlorhexidine composite films with antibiofilm activity and improved cytotoxicity for wound dressing. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 491, p. 265–272, 2017. DOI: 10.1016/j.jcis.2016.12.058

AN, J. H.; DULTZ, S. Adsorption of tannic acid on chitosan-montmorillonite as a function of pH and surface charge properties. **Applied Clay Science**, v. 36, n. 4, p. 256–264, 2007. DOI: 10.1016/j.clay.2006.11.001

ANGGRAINI, M.; KURNIAWAN, A.; ONG, L. K.; MARTIN, M. A.; LIU, J. C.; SOETAREDJO, F. E.; INDRASWATI, N.; ISMADJI, S. Antibiotic detoxification from synthetic and real effluents using a novel MTAB surfactant-montmorillonite (organoclay) sorbent. **RSC Advances**, v. 4, n. 31, p. 16298–16311, 2014. DOI: 10.1039/c4ra00328d

AO, W.; FU, J.; MAO, X.; KANG, Q.; RAN, C.; LIU, Y.; ZHANG, H.; GAO, Z.; LI, J.; LIU, G.; DAI, J. Microwave assisted preparation of activated carbon from biomass: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 92, p. 958–979, 2018. DOI: 10.1016/j.rser.2018.04.051

AUS DER BEEK, T.; WEBER, F. A.; BERGMANN, A.; HICKMANN, S.; EBERT, I.; HEIN, A.; KÜSTER, A. Pharmaceuticals in the environment - Global occurrences and perspectives. **Environmental Toxicology and Chemistry**, v. 35, n. 4, p. 823–835, 2016. DOI: 10.1002/etc.3339

BALDASSARI, S.; KOMARNENI, S.; MARIANI, E.; VILLA, C. Microwave versus conventional preparation of organoclays from natural and synthetic clays. **Applied Clay Science**, v. 31, n. 1–2, p. 134–141, 2006. DOI: 10.1016/j.clay.2005.09.005

BELTRÁN, F. J.; POCOSTALES, P.; ALVAREZ, P.; OROPESA, A. Diclofenac removal from water with ozone and activated carbon. *Journal of Hazardous Materials*, v. 163, n. 2–3, p. 768–776, 2009. DOI: 10.1016/J.JHAZMAT.2008.07.033

BENSALEM, S.; HAMDI, B.; DEL CONFETTO, S.; IGUER-OUADA, M.; CHAMAYOU, A.; BALARD, H.; CALVET, R. Characterization of chitosan/montmorillonite bionanocomposites by inverse gas chromatography. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 516, p. 336–344, 2017. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2016.12.051

BERGAYA, F.; DETELLIER, C.; LAMBERT, J.-F.; LAGALY, G. Introduction to Clay–Polymer Nanocomposites (CPN). In: BERGAYA, F.; LAGALY, G. (Orgs.). **Handbook of Clay Science**. 2. ed. Amsterdam: Elsevier, 2013. cap. 13.0, p. 655–677.

BERGAYA, F.; JABER, M.; LAMBERT, J.-F. Clays and clay minerals. In: GALIMBERTI, M. (Org.). **Rubber-Clay Nanocomposites** (Science, Technology, and Applications). Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc., 2011. p. 1–44.

BERGAYA, F.; LAGALY, G. General introduction: Clays, clay minerals, and clay science. In: BERGAYA, F.; LAGALY, G. (Orgs.). **Handbook of Clay Science**. 2. ed. Amsterdam: Elsevier, 2013. cap. 1, p. 1-19.

BONNEFILLE, B.; GOMEZ, E.; COURANT, F.; ESCANDE, A.; FENET, H. Diclofenac in the marine environment: A review of its occurrence and effects. **Marine Pollution Bulletin**, v. 131, p. 496–506, 2018. DOI: 10.1016/j.marpolbul.2018.04.053

BRANDT, A.; SCHWIEGER, W.; BERGK, K.; ILERITE, H. Development of a model structure for the sheet silicate hydrates ilerite, magadiite and kenyaite. **Crystal Research and Technology**, v. 23, p. 1201–1203, 1988.

BREAKWELL, I. K.; HOMER, J.; LAWRENCE, M. A. M.; MCWHINNIE, W. R. Studies of organophilic clays: the distribution of quaternary ammonium compounds on clay surfaces and the role of impurities. **Polyhedron**, v. 14, n. 17–18, p. 2511–2518, 1995. DOI: 10.1016/0277-5387(95)00053-U

BRIGATTI, M. F.; GALÁN, E.; THENG, B. K. G. Structure and mineralogy of clay minerals. In: BERGAYA, F.; LAGALY, G. (Orgs.). **Handbook of Clay Science**. 2. ed. Amsterdam: Elsevier, 2013. cap. 2, p. 21–81.

BRITO, D. F.; SILVA FILHO, E. C.; FONSECA, M. G.; JABER, M. Organophilic bentonites obtained by microwave heating as adsorbents for anionic dyes. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 6, n. 6, p. 7080–7090, 2018. DOI: 10.1016/j.jece.2018.11.006

CADARS, S.; ALLIX, M.; BROUWER, D. H.; SHAYIB, R.; SUCHOMEL, M.; GARAGA, M. N.; RAKHMATULLIN, A.; BURTON, A. W.; ZONES, S. I.; MASSIOT, D.; CHMELKA, B. F. Long- and short-range constraints for the structure determination of layered silicates with stacking disorder. **Chemistry of Materials**, v. 26, n. 24, p. 6994–7008, 2014. DOI: 10.1021/cm503190u

CAMARGO, P. H. C.; SATYANARAYANA, K. G.; WYPYCH, F. Nanocomposites: Synthesis, structure, properties and new application opportunities. **Materials Research**, v. 12, n. 1, p. 1–39, 2009. DOI: 10.1590/S1516-14392009000100002

CAO, G.; GAO, M.; SHEN, T.; ZHAO, B.; ZENG, H. Comparison between Asymmetric and Symmetric Gemini Surfactant-Modified Novel Organo-vermiculites for Removal of Phenols. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 58, n. 29, p. 12927–12938, 2019. DOI: 10.1021/acs.iecr.9b02997

CARBALLA, M.; OMIL, F.; LEMA, J. M. Removal of cosmetic ingredients and pharmaceuticals in sewage primary treatment. **Water Research**, v. 39, n. 19, p. 4790–4796, 2005. DOI: 10.1016/J.WATRES.2005.09.018

CELIS, R.; ADELINO, M. A.; HERMOSÍN, M. C.; CORNEJO, J. 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. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2011.12.074

CHEN, B.; ZHU, L.; ZHU, J.; XING, B. Configurations of the bentonite-sorbed myristylpyridinium cation and their influences on the uptake of organic compounds. **Environmental Science and Technology**, v. 39, n. 16, p. 6093–6100, 2005. DOI: 10.1021/es0502674

COELHO, A. C. V.; SANTOS, P. D. S.; SANTOS, H. D. S. Argilas especiais: Argilas quimicamente modificadas - Uma revisão. **Química Nova**, v. 30, n. 5, p. 1282–1294, 2007. DOI: 10.1590/s0100-40422007000500042

CUNHA, P. L. R.; PAULA, R. C. M.; FEITOSA, J. P. A. Polissacarídeos da biodiversidade brasileira: Uma oportunidade de transformar conhecimento em valor econômico. **Química Nova**, v. 32, n. 3, p. 649–660, 2009.

DARDER, M.; COLILLA, M.; RUIZ-HITZKY, E. Biopolymer-clay nanocomposites based on chitosan intercalated in montmorillonite. **Chemistry of Materials**, v. 15, n. 20, p. 3774–3780, 2003. DOI: 10.1021/cm0343047

DING, C.; GONG, D.; YU, P.; SHAO, J.; ZHONG, M.-E. E. Removal of quinclorac herbicide from aqueous solution by chitosan/montmorillonite bionanocomposite. **Desalination and Water Treatment**, v. 57, n. 52, p. 24970–24981, 2016. DOI: 10.1080/19443994.2016.1146919

DOUSTKHAH, E.; IDE, Y. Bursting exfoliation of a microporous layered silicate to three-dimensionally meso-microporous nanosheets for improved molecular recognition. **ACS Applied Nano Materials**, v. 2, n. 12, p. 7513–7520, 2019. DOI: 10.1021/acsanm.9b01508

DOUSTKHAH, E.; IDE, Y. Microporous layered silicates: old but new microporous materials. **New Journal of Chemistry**, v. 44, p. 9957–9968, 2020. DOI: 10.1039/c9nj06222j

DULTZ, S.; AN, J. H.; RIEBE, B. Organic cation exchanged montmorillonite and vermiculite as adsorbents for Cr(VI): Effect of layer charge on adsorption properties. **Applied Clay Science**, v. 67–68, p. 125–133, 2012. DOI: 10.1016/j.clay.2012.05.004

EL-SHERIF, H.; EL-MASRY, M. Superabsorbent nanocomposite hydrogels based on intercalation of chitosan into activated bentonite. **Polymer Bulletin**, v. 66, n. 6, p. 721–734, 2011. DOI: 10.1007/s00289-010-0301-2

ELEMEN, S.; KUMBASAR, E. P. A.; YAPAR, S. Modeling the adsorption of textile dye on organoclay using an artificial neural network. **Dyes and Pigments**, v. 95, n. 1, p. 102–111, 2012. DOI: 10.1016/j.dyepig.2012.03.001

EUGSTER, H. P. Hydrous sodium silicates from Lake Magadi, Kenya: Precursors of bedded chert. *Science*, v. 157, n. 3793, p. 1177–1180, 1967. DOI: 10.1126/science.157.3793.1177

FARAHANCHI, A.; MALLOY, R. A.; SOBKOWICZ, M. J. Extreme shear processing for exfoliating organoclay in nanocomposites with incompatible polymers. **Polymer**, v. 145, p. 117–126, 2018. DOI: 10.1016/J.POLYMER.2018.04.056

FARN, R. J. **Chemistry and Technology of Surfactants**. Oxford, UK: Blackwell Publishing Ltd, 2006, 315 p.

FENG, J.; LIU, M.; FU, L.; ZHANG, K.; XIE, Z.; SHI, D.; MA, X. Enhancement and mechanism of vermiculite thermal expansion modified by sodium ions. **RSC Advances**, v. 10, n. 13, p. 7635–7642, 2020. DOI: 10.1039/d0ra00223b

FONSECA, C. G.; VAISS, V. S.; WYPYCH, F.; DINIZ, R.; LEITÃO, A. A. Structural and thermodynamic investigation of the hydration-dehydration process of Na⁺-Montmorillonite using DFT calculations. **Applied Clay Science**, v. 143, p. 212–219, 2017. DOI: 10.1016/j.clay.2017.03.025

FRANÇA, D. B.; TORRES, S. M.; FILHO, E. C. S.; FONSECA, M. G.; JABER, M. Understanding the interactions between ranitidine and magadiite: Influence of the interlayer cation. **Chemosphere**, v. 222, p. 980–990, 2019. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2019.01.154

GARCES, J. M.; ROCLO, S. C.; CROWDER, C. E.; HASHA, D. L. Hypothetical structures of magadiite and sodium octosilicate and structural relationships between the layered alkali metal silicates and the mordenite- and pentasil-group zeolites. **Clays and Clay Minerals**, v. 36, n. 5, p. 409–418, 1988. DOI: 10.1346/CCMN.1988.0360505

GHEMIT, R.; MAKHLOUFI, A.; DJEBRI, N.; FLILISSA, A.; ZERROUAL, L.; BOUTAHALA, M. Adsorptive removal of diclofenac and ibuprofen from aqueous solution by organobentonites: Study in single and binary systems. **Groundwater for Sustainable Development**, v. 8, p. 520–529, 2019. DOI: 10.1016/j.gsd.2019.02.004

GONZALEZ-REY, M.; BEBIANNO, M. J. Effects of non-steroidal anti-inflammatory drug (NSAID) diclofenac exposure in mussel *Mytilus galloprovincialis*. **Aquatic Toxicology**, v. 148, p. 221–230, 2014. DOI: 10.1016/j.aquatox.2014.01.011

GU, Z.; GAO, M.; LUO, Z.; LU, L.; YE, Y.; LIU, Y. Bis-pyridinium dibromides modified organo-bentonite for the removal of aniline from wastewater : A positive role of π - π polar interaction. **Applied Surface Science**, v. 290, p. 107–115, 2014. DOI: 10.1016/j.apsusc.2013.11.008

GUÉGAN, R. Organoclay applications and limits in the environment. **Comptes Rendus Chimie**, v. 22, n. 2–3, p. 132–141, 2019. DOI: 10.1016/j.crci.2018.09.004

GUÉGAN, R.; DE OLIVEIRA, T.; LE GLEUHER, J.; SUGAHARA, Y. Tuning down the environmental interests of organoclays for emerging pollutants: Pharmaceuticals in presence of electrolytes. **Chemosphere**, v. 239, 2020. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2019.124730

HANIF, H.; WASEEM, A.; KALI, S.; QURESHI, N. A.; MAJID, M.; IQBAL, M.; UR-REHMAN, T.; TAHIR, M.; YOUSAF, S.; IQBAL, M. M.; KHAN, I. A.; ZAFAR, M. I. Environmental risk assessment of diclofenac residues in surface waters and wastewater: a hidden global threat to aquatic ecosystem. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 192, n. 4, p. 1–12, 2020. DOI: 10.1007/s10661-020-8151-3

HASHIM, N.; NATARAJAN, P.; RAY, A. K. Intrinsic Kinetic Study for Photocatalytic Degradation of Diclofenac under UV and Visible Light. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 53, n. 49, p. 18637–18646, 2014. DOI: 10.1021/ie404355k

HE, B.; WANG, J.; LIU, J.; HU, X. Eco-pharmacovigilance of non-steroidal anti-inflammatory drugs: Necessity and opportunities. **Chemosphere**, v. 181, p. 178–189, 2017.

HE, H.; FROST, R. L.; BOSTROM, T.; YUAN, P.; DUONG, L.; YANG, D.; XI, Y.; KLOPPROGGE, J. T. Changes in the morphology of organoclays with HDTMA⁺ surfactant loading. **Applied Clay Science**, v. 31, n. 3–4, p. 262–271, 2006a. DOI: 10.1016/J.CLAY.2005.10.011

HE, H.; FROST, R. L.; DENG, F.; ZHU, J.; WEN, X.; YUAN, P. Conformation of surfactant molecules in the interlayer of montmorillonite studied by ¹³C MAS NMR. **Clays and Clay Minerals**, v. 52, n. 3, p. 350–356, 2004. a. DOI: 10.1346/CCMN.2004.0520310

HE, H.; FROST, R. L.; XI, Y. fi; ZHU, J. Raman spectroscopic study of organo-montmorillonites. **Journal of Raman Spectroscopy**, v. 35, n. 4, p. 316–323, 2004b. DOI: 10.1002/jrs.1165

HE, H.; MA, L.; ZHU, J.; FROST, R. L.; THENG, B. K. G.; BERGAYA, F. Synthesis of organoclays: A critical review and some unresolved issues. **Applied Clay Science**, v. 100, p. 22–28, 2014. DOI: 10.1016/j.clay.2014.02.008

HE, H.; ZHOU, Q.; MARTENS, W. N.; KLOPROGGE, T. J.; YUAN, P.; XI, Y.; ZHU, J.; FROST, R. L. Microstructure of HDTMA⁺-modified montmorillonite and its influence on sorption characteristics. **Clays and Clay Minerals**, v. 54, n. 6, p. 689–696, 2006. b. DOI: 10.1346/CCMN.2006.0540604

HEINZ, H. Alkylammonium chains on layered clay mineral surfaces. In: GALIMBERTI, M. (Org.). **Rubber-Clay Nanocomposites** (Science, Technology, and Applications). Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc., 2011. p. 101–125.

HEINZ, H.; VAIA, R. A.; KRISHNAMOORTI, R.; FARMER, B. L. Self-assembly of alkylammonium chains on montmorillonite: Effect of chain length, head group structure, and cation exchange capacity. **Chemistry of Materials**, v. 19, n. 1, p. 59–68, 2007. DOI: 10.1021/cm062019s

HU, C.; DENG, Y.; HU, H.; DUAN, Y.; ZHAI, K. Adsorption and intercalation of low and medium molar mass chitosans on/in the sodium montmorillonite. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 92, p. 1191–1196, 2016. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2016.08.007

HU, Z.; HE, G.; LIU, Y.; DONG, C.; WU, X.; ZHAO, W. Effects of surfactant concentration on alkyl chain arrangements in dry and swollen organic montmorillonite. **Applied Clay Science**, v. 75–76, p. 134–140, 2013. DOI: 10.1016/j.clay.2013.03.004

HUANG, R.; ZHANG, L.; HU, P.; WANG, J. Adsorptive removal of Congo red from aqueous solutions using crosslinked chitosan and crosslinked chitosan immobilized bentonite. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 86, p. 496–504, 2016. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2016.01.083

HUANG, Y.; JIANG, Z.; SCHWIEGER, W. Vibrational spectroscopic studies of layered silicates. **Chemistry of materials**, v. 11, p. 1210–1217, 1999. DOI: 10.1021/cm980403m

IDE, Y.; OCHI, N.; OGAWA, M. Effective and selective adsorption of Zn²⁺ from seawater on a layered silicate. **Angewandte Chemie**, v. 123, n. 3, p. 680–682, 2011. DOI: 10.1002/ange.201002322

IDE, Y.; TOMINAKA, S.; KONO, H.; RAM, R.; MACHIDA, A.; TSUNOJI, N. Zeolitic intralayer microchannels of magadiite, a natural layered silicate, to boost green organic synthesis. **Chemical Science**, v. 9, n. 46, p. 8637–8643, 2018. DOI: 10.1039/c8sc03712d

IGHALO, J. O.; ADENIYI, A. G. Mitigation of diclofenac pollution in aqueous media by adsorption. **ChemBioEng Reviews**, v. 7, n. 2, p. 50–64, 2020. DOI: 10.1002/cben.201900020

JABER, M.; KOMARNENI, S.; ZHOU, C.-H. Synthesis of Clay Minerals. In: BERGAYA, F.; LAGALY, G (Orgs.). **Handbook of Clay Science**. 2. ed. Amsterdam: Elsevier, 2013. cap. 7.2, p. 223–241.

JOSHI, G. V.; KEVADIYA, B. D.; MODY, H. M.; BAJAJ, H. C. Confinement and controlled release of quinine on chitosan-montmorillonite bionanocomposites. **Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry**, v. 50, n. 3, p. 423–430, 2012. DOI: 10.1002/pola.25046

KABIRI, K.; MIRZADEH, H.; ZOHURIAAN-MEHR, M. J. Highly rapid preparation of a bio-modified nanoclay with chitosan. **Iranian Polymer Journal**, v. 16, n. 3, p. 147–151, 2007.

KARAMAN, R.; KHAMIS, M.; QURIED, M.; HALABIEH, R.; MAKHARZEH, I.; MANASSRA, A.; ABBADI, J.; QTAIT, A.; BUFO, S. A.; NASSER, A.; NIR, S. Removal of diclofenac potassium from wastewater using clay-micelle complex. **Environmental Technology**, v. 33, n. 11, p. 1279–1287, 2012. DOI: 10.1080/09593330.2011.619582

KIM, C. S.; YATES, D. M.; HEANEY, P. J. The layered sodium silicate magadiite: An analog to smectite for benzene sorption from water. **Clays and Clay Minerals**, v. 45, n. 6, p. 881–885, 1997. DOI: 10.1346/CCMN.1997.0450612

KOOLI, F.; LIU, Y.; ABOUDI, M.; RAKASS, S.; HASSANI, H.; IBRAHIM, S.; AL-FAZE, R. Application of organo-magadiites for the removal of eosin dye from aqueous solutions: Thermal treatment and regeneration. **Molecules**, v. 23, n. 9, p. 2280, 2018. DOI: 10.3390/molecules23092280

KOOLI, F.; MIANHUI, L.; ALSHAHATEET, S. F.; CHEN, F.; YINGHUI, Z. Characterization and thermal stability properties of intercalated Na-magadiite with cetyltrimethylammonium (C16TMA) surfactants. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 67, n. 5–6, p. 926–931, 2006. DOI: 10.1016/j.jpcs.2006.01.005

KORICHI, S.; ELIAS, A.; MEFTI, A.; BENSMAILI, A. The effect of microwave irradiation and conventional acid activation on the textural properties of smectite: Comparative study. **Applied Clay Science**, v. 59–60, p. 76–83, 2012. DOI: 10.1016/j.clay.2012.01.020

KOTAL, M.; BHOWMICK, A. K. Polymer nanocomposites from modified clays: Recent advances and challenges. **Progress in Polymer Science**, v. 51, p. 127–187, 2015. DOI: 10.1016/J.PROGPOLYMSCI.2015.10.001

KOUTSOPOULOU, E.; KOUTSELAS, I.; CHRISTIDIS, G. E.; PAPAGIANNOPOULOS, A. Effect of layer charge and charge distribution on the formation of chitosan-smectite bionanocomposites. **Applied Clay Science**, v. 190, p. 105583, 2020. DOI: 10.1016/j.clay.2020.105583

LAGALY, G. Layer charge heterogeneity in vermiculites. **Clays and Clay Minerals**, v. 30, n. 3, p. 215–222, 1982. DOI: 10.1346/CCMN.1982.0300308

LAGALY, G. Interaction of alkylamines with different types of layered compounds. **Solid State Ionics**, v. 22, n. 1, p. 43–51, 1986. DOI: 10.1016/0167-2738(86)90057-3

LAGALY, G.; BENEKE, K. Magadiite and H-Magadiite: H-Magadiite and its intercalation compounds. **American Mineralogist**, v. 60, p. 650–658, 1975.

LAGALY, G.; FERNANDEZ GONZALEZ, M.; WEISS, A. Problems in layer-charge determination of montmorillonites. **Clay Minerals**, v. 11, p. 173–187, 1976. DOI: 10.1180/claymin.1976.011.3.01

LAGALY, G.; OGAWA, M.; DÉKÁNY, I. Clay mineral-organic interactions. In: BERGAYA, F.; LAGALY, G. (Orgs.). **Handbook of Clay Science**. 2. ed. Amsterdam: Elsevier, 2013. cap. 10.3, p. 435–505.

LERTSUTTHIWONG, P.; NOOMUN, K.; KHUNTHON, S. Influence of chitosan characteristics on the properties of biopolymeric chitosan-montmorillonite. **Progress in Natural Science: Materials International**, v. 22, n. 5, p. 502–508, 2012. DOI: 10.1016/j.pnsc.2012.07.008

LETZEL, M.; METZNER, G.; LETZEL, T. Exposure assessment of the pharmaceutical diclofenac based on long-term measurements of the aquatic input. **Environment International**, v. 35, n. 2, p. 363–368, 2009.

LI, J.; CAI, J.; ZHONG, L.; CHENG, H.; WANG, H.; MA, Q. Adsorption of reactive red 136 onto chitosan/montmorillonite intercalated composite from aqueous solution. **Applied Clay Science**, v. 167, p. 9–22, 2019. DOI: 10.1016/J.CLAY.2018.10.003

LI, J.; DAI, J.; LIU, G.; ZHANG, H.; GAO, Z.; FU, J.; HE, Y.; HUANG, Y. Biochar from microwave pyrolysis of biomass: A review. **Biomass and Bioenergy**, v. 94, p. 228–244, 2016. DOI: 10.1016/j.biombioe.2016.09.010

LI, J.; ZHU, L.; CAI, W. Characteristics of organobentonite prepared by microwave as a sorbent to organic contaminants in water. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 281, n. 1–3, p. 177–183, 2006. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2006.02.055

LIU, B.; LU, J.; XIE, Y.; YANG, B.; WANG, X.; SUN, R. Microwave-assisted modification on montmorillonite with ester-containing Gemini surfactant and its adsorption behavior for triclosan. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 418, p. 311–316, 2014. DOI: 10.1016/j.jcis.2013.12.035

LIU, B.; WANG, X.; YANG, B.; SUN, R. Rapid modification of montmorillonite with novel cationic Gemini surfactants and its adsorption for methyl orange. **Materials Chemistry and Physics**, v. 130, n. 3, p. 1220–1226, 2011. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2011.08.064

LIU, Q.; XU, M.; ZHAO, J.; YANG, Z.; QI, C.; ZENG, M.; XIA, R.; CAO, X.; WANG, B. Microstructure and catalytic performances of chitosan intercalated montmorillonite supported palladium (0) and copper (II) catalysts for Sonogashira reactions. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 113, p. 1308–1315, 2018. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2018.03.066

LIU, Q.; YANG, B.; ZHANG, L.; HUANG, R. Adsorption of an anionic azo dye by cross-linked chitosan/bentonite composite. *International Journal of Biological Macromolecules*, v. 72, p. 1129–1135, 2015. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2014.10.008

LONAPPAN, L.; KAUR, S.; KUMAR, R.; VERMA, M.; SURAMPALLI, R. Y. Diclofenac and its transformation products : Environmental occurrence and toxicity - A review. **Environment International**, v. 96, p. 127–138, 2016. DOI: 10.1016/j.envint.2016.09.014

LOPES, C. W.; PENHA, F. G.; BRAGA, R. M.; DE ARAÚJO MELO, D. M.; PERGHER, S. B. C.; PETKOWICZ, D. I. Síntese e caracterização de argilas organofílicas contendo diferentes teores do surfactante catiônico brometo de hexadeciltrimetilamônio. **Química Nova**, v. 34, n. 7, p. 1152–1156, 2011. DOI: 10.1590/S0100-40422011000700009

LU, L.; GAO, M.; GU, Z.; YANG, S.; LIU, Y. A comparative study and evaluation of sulfamethoxazole adsorption onto organo-montmorillonites. **Journal of Environmental Sciences**, v. 26, n. 12, p. 2535–2545, 2014. DOI: 10.1016/j.jes.2014.04.007

LUO, W.; HIRAJIMA, T.; SASAKI, K. Optimization of hexadecylpyridinium-modified montmorillonite for removal of perchlorate based on adsorption mechanisms. **Applied Clay Science**, v. 123, p. 29–36, 2016. DOI: 10.1016/j.clay.2016.01.005

LUO, W.; INOUE, A.; HIRAJIMA, T.; SASAKI, K. Synergistic effect of Sr^{2+} and ReO_4^- adsorption on hexadecyl pyridinium-modified montmorillonite. **Applied Surface Science**, v. 394, p. 431–439, 2017. DOI: 10.1016/j.apsusc.2016.10.135

LUO, W.; OUYANG, J.; ANTWI, P.; WU, M.; HUANG, Z.; QIN, W. Microwave/ultrasound-assisted modification of montmorillonite by conventional and gemini alkyl quaternary ammonium salts for adsorption of chromate and phenol: Structure-function relationship. **Science of the Total Environment**, v. 655, p. 1104–1112, 2019. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2018.11.329

LUO, Z.; GAO, M.; YANG, S.; YANG, Q. Adsorption of phenols on reduced-charge montmorillonites modified by bispyridinium dibromides: Mechanism, kinetics and thermodynamics studies. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 482, p. 222–230, 2015. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2015.05.014

MADEJOVÁ, J.; JANKOVIČ, M.; SLANÝ, M.; HRONSKÝ, V. Conformation heterogeneity of alkylammonium surfactants self-assembled on montmorillonite: Effect of head-group structure and temperature. **Applied Surface Science**, v. 503, p. 144125, 2020. DOI: 10.1016/j.apsusc.2019.144125

MAIA, G. S.; ANDRADE, J. R.; SILVA, M. G. C.; VIEIRA, M. G. A. Adsorption of diclofenac sodium onto commercial organoclay: Kinetic, equilibrium and thermodynamic study. **Powder Technology**, v. 345, p. 140–150, 2019. DOI: 10.1016/j.powtec.2018.12.097

MARTINEZ-COSTA, J. I.; LEYVA-RAMOS, R.; PADILLA-ORTEGA, E. Sorption of diclofenac from aqueous solution on an organobentonite and adsorption of cadmium on organobentonite saturated with diclofenac. **Clays and Clay Minerals**, v. 66, n. 6, p. 515–528, 2018. DOI: 10.1346/ccmn.2018.064119

MELESHYN, A.; BUNNENBERG, C. Interlayer expansion and mechanisms of anion sorption of Na-montmorillonite modified by cetylpyridinium chloride: A Monte Carlo study. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 110, n. 5, p. 2271–2277, 2006. DOI: 10.1021/jp056178v

MENDES, A. A.; OLIVEIRA, P. C.; CASTRO, H. F.; GIORDANO, R. D. L. C. Aplicação de quitosana como suporte para a imobilização de enzimas de interesse industrial. **Química Nova**, v. 34, n. 5, p. 831–840, 2011.

MERINO, D.; MANSILLA, A. Y.; CASALONGUÉ, C. A.; ALVAREZ, V. A. Preparation, characterization, and in vitro testing of nanoclay antimicrobial activities and elicitor capacity. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 66, n. 12, p. 3101–3109, 2018. DOI: 10.1021/acs.jafc.8b00049

MOMINA; SHAHADAT, M.; ISAMIL, S. Regeneration performance of clay-based adsorbents for the removal of industrial dyes: A review. **RSC Advances**, v. 8, n. 43, p. 24571–24587, 2018. DOI: 10.1039/c8ra04290j

MOMMA, K.; IZUMI, F. VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data. **Journal of Applied Crystallography**, v. 44, n. 6, p. 1272–1276, 2011. DOI: 10.1107/S0021889811038970

MONVISADE, P.; SIRIPHANNON, P. Chitosan intercalated montmorillonite: Preparation, characterization and cationic dye adsorption. **Applied Clay Science**, v. 42, n. 3–4, p. 427–431, 2009. DOI: 10.1016/j.clay.2008.04.013

MOORE, D. M.; REYNOLDS, R. C. **X-ray diffraction and the identification and analysis of clay minerals**. 2. ed. New York: Oxford University Press, 1997.

MORAES, J. D. D.; BERTOLINO, S. R. A.; CUFFINI, S. L.; DUCART, D. F.; BRETZKE, P. E.; LEONARDI, G. R. Clay minerals: Properties and applications to dermocosmetic products and perspectives of natural raw materials for therapeutic purposes - A review. **International Journal of Pharmaceutics**, v. 534, n. 1–2, p. 213–219, 2017. DOI: 10.1016/j.ijpharm.2017.10.031

MORENO-GONZÁLEZ, R.; RODRÍGUEZ-MOZAZ, S.; HUERTA, B.; BARCELÓ, D.; LEÓN, V. M. Do pharmaceuticals bioaccumulate in marine molluscs and fish from a coastal lagoon? **Environmental Research**, v. 146, p. 282–298, 2016. DOI: 10.1016/J.ENVRES.2016.01.001

MOSLEMIZADEH, A.; AGHDAM, S. K.; SHAHBAZI, K.; AGHDAM, H. K.; ALBOGHOBEISH, F. Assessment of swelling inhibitive effect of CTAB adsorption on montmorillonite in aqueous phase. **Applied Clay Science**, v. 127–128, p. 111–122, 2016. DOI: 10.1016/j.clay.2016.04.014

MUGUNTHAN, E.; SAIDUTTA, M. B.; JAGADEESHBABU, P. E. Visible light assisted photocatalytic degradation of diclofenac using TiO₂-WO₃ mixed oxide catalysts. **Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management**, v. 10, p. 322–330, 2018. DOI: 10.1016/J.ENMM.2018.07.012

MUIAMBO, H. F.; FOCKE, W. W.; ATANASOVA, M.; DER WESTHUIZEN, I. Van; TIEDT, L. R. Thermal properties of sodium-exchanged palabora vermiculite. **Applied Clay Science**, v. 50, n. 1, p. 51–57, 2010.

OAKS, J. L.; GILBERT, M.; VIRANI, M. Z.; WATSON, R. T.; METEYER, C. U.; RIDEOUT, B. A.; SHIVAPRASAD, H. L.; AHMED, S.; IQBAL CHAUDHRY, M. J.; ARSHAD, M.; MAHMOOD, S.; ALI, A.; AHMED KHAN, A. Diclofenac residues as the cause of vulture population decline in Pakistan. **Nature**, v. 427, n. 6975, p. 630–633, 2004. DOI: 10.1038/nature02317

OGAWA, M.; HANDA, T.; KURODA, K.; KATO, C. Formation of organoammonium-montmorillonites by solid-solid reactions. **Chemistry Letters**, v. 19, n. 1, p. 71–74, 1990. DOI: 10.1246/cl.1990.71

OLIVEIRA, T. De; GUÉGAN, R.; THIEBAULT, T.; LE, C.; MULLER, F.; TEIXEIRA, V.; GIOVANELA, M.; BOUSSAFIR, M. Adsorption of diclofenac onto organoclays: Effects of

surfactant and environmental (pH and temperature) conditions. **Journal of Hazardous Materials**, v. 323, p. 558–566, 2017. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2016.05.001

OLIVEIRA, T.; BOUSSAFIR, M.; FOUGÈRE, L.; DESTANDAU, E.; SUGAHARA, Y.; GUÉGAN, R. Use of a clay mineral and its nonionic and cationic organoclay derivatives for the removal of pharmaceuticals from rural wastewater effluents. **Chemosphere**, v. 259, p. 127480, 2020. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2020.127480

OLIVEIRA, T.; GUÉGAN, R. Coupled organoclay/micelle action for the adsorption of diclofenac. **Environmental Science and Technology**, v. 50, n. 18, p. 10209–10215, 2016. DOI: 10.1021/acs.est.6b03393

ONNAINTY, R.; ONIDA, B.; PÁEZ, P.; LONGHI, M.; BARRESI, A.; GRANERO, G. Targeted chitosan-based bionanocomposites for controlled oral mucosal delivery of chlorhexidine. **International Journal of Pharmaceutics**, v. 509, n. 1–2, p. 408–418, 2016. DOI: 10.1016/j.ijpharm.2016.06.011

PAIVA, L. B.; MORALES, A. R.; DÍAZ, F. R. V. Organoclays: Properties, preparation and applications. **Applied Clay Science**, v. 42, n. 1–2, p. 8–24, 2008. DOI: 10.1016/j.clay.2008.02.006

PASTORE, H. O.; MUNSIGNATTI, M.; MASCARENHAS, A. J. S. One-step synthesis of alkyltrimethylammonium-intercalated magadiite. **Clays and Clay Minerals**, v. 48, n. 2, p. 224–229, 2000.

PEREIRA, F. A. R.; SOUSA, K. S.; CAVALCANTI, G. R. S.; FONSECA, M. G.; SOUZA, A. Ô. 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. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2013.08.017

PEREIRA, F. A. R.; SOUSA, K. S.; 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. DOI: 10.1016/j.jece.2017.06.032

PÉREZ-ESTRADA, L. A.; MALATO, S.; GERNJAK, W.; AGÜERA, A.; THURMAN, E. M.; FERRER, I.; FERNÁNDEZ-ALBA, A. R. Photo-fenton degradation of diclofenac: Identification of main intermediates and degradation pathway. **Environmental Science & Technology**, v. 39, p. 8300–8306, 2005. DOI: 10.1021/ES050794N

PHUEKPHONG, A. F.; IMWISET, K. J.; OGAWA, M. Adsorption of triclosan onto organically modified-magadiite and bentonite. **Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials**, v. 1, p. 3, 2021. DOI: 10.1007/s10904-021-01919-0

POTARNICHE, C. G.; VULUGA, Z.; DONESCU, D.; CHRISTIANSEN, J. D. 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, n. 2, p. 200–207, 2011. DOI: 10.1002/sia.3797

PUBCHEM. Compound Summary. Disponível em: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/>. Acesso em: 19 de julho de 2020.

QIAN, Y.; LINDSAY, C. I.; MACOSKO, C.; STEIN, A. Synthesis and properties of vermiculite-reinforced polyurethane nanocomposites. **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 3, n. 9, p. 3709–3717, 2011. DOI: 10.1021/am2008954

QUEIROGA, L. N. F.; PEREIRA, M. B. B.; SILVA, L. S.; SILVA FILHO, E. C.; SANTOS, I. M. G.; FONSECA, M. G.; GEORGELIN, T.; JABER, M. Microwave bentonite silylation for dye removal: Influence of the solvent. **Applied Clay Science**, v. 168, p. 478–487, 2019. DOI: 10.1016/j.clay.2018.11.027

ROSEN, M. J.; TRACY, D. J. Gemini surfactants. **Journal of Surfactants and Detergents**, v. 39, n. 4, p. 1906–1920, 1998. DOI: 10.1002/1521-3773(20000602)39:11<1906::AID-ANIE1906>3.0.CO;2-Q

RUIZ-HITZKY, E.; ARANDA, P.; DARDER, M. Bionanocomposites. In: **Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology**. Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc., 2008. p. 1–28.

RUIZ-HITZKY, E.; ARANDA, P.; DARDER, M. Hybrid and bioHybrid materials based on layered clays. In: BRUNET, E.; COLÓN, JORGE L. CLEARFIELD, A. (Orgs.). **Tailored Organic-Inorganic Materials**. Hoboken, NJ: John Wiley & Sons, Inc, 2015. cap. 6, p. 245–297.

SALCEDO, I.; SANDRI, G.; AGUZZI, C.; BONFERONI, C.; CEREZO, P.; SÁNCHEZ-ESPEJO, R.; VISERAS, C. Intestinal permeability of oxytetracycline from chitosan-montmorillonite nanocomposites. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 117, p. 441–448, 2014. DOI: 10.1016/j.colsurfb.2013.11.009

SANTOS, B. R.; BACALHAU, F. B.; PEREIRA, T. D. S.; SOUZA, C. F.; FAEZ, R. Chitosan-montmorillonite microspheres: A sustainable fertilizer delivery system. **Carbohydrate Polymers**, v. 127, p. 340–346, 2015. DOI: 10.1016/j.carbpol.2015.03.064

SANTOS, S. S. G.; FRANÇA, D. B.; CASTELLANO, L. R. C.; TRIGUEIRO, P.; SILVA FILHO, E. C.; SANTOS, I. M. G.; FONSECA, M. G. Novel modified bentonites applied to the removal of an anionic azo-dye from aqueous solution. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 585, p. 124152, 2020. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2019.124152

SCHAMPERA, B.; ŠOLC, R.; TUNEGA, D.; DULTZ, S. Experimental and molecular dynamics study on anion diffusion in organically modified bentonite. **Applied Clay Science**, v. 120, p. 91–100, 2016. DOI: 10.1016/j.clay.2015.11.026

SCHMIDT, W.; O'ROURKE, K.; HERNAN, R.; QUINN, B.; O'ROURKE, K.; HERNAN, R.; QUINN, B. Effects of the pharmaceuticals gemfibrozil and diclofenac on the marine mussel (*Mytilus* spp.) and their comparison with standardized toxicity tests. **Marine Pollution Bulletin**, v. 62, n. 7, p. 1389–1395, 2011. DOI: 10.1016/J.MARPOLBUL.2011.04.043

SCHOONHEYDT, R. A.; JOHNSTON, C. T. Surface and Interface Chemistry of Clay Minerals. In: BERGAYA, F.; LAGALY, G. (Orgs.). **Handbook of Clay Science**. 2. ed. Amsterdam: Elsevier, 2013. cap. 5, p. 139–172.

SCHWAIGER, J.; FERLING, H.; MALLOW, U.; WINTERMAYR, H.; NEGELE, R. D. Toxic effects of the non-steroidal anti-inflammatory drug diclofenac. Part I: Histopathological

alterations and bioaccumulation in rainbow trout. **Aquatic Toxicology**, v. 68, n. 2, p. 141–150, 2004. DOI: 10.1016/j.aquatox.2004.03.014

SCHWIEGER, W.; LAGALY, G. Alkali silicates and crystalline silicic acids. In: AUERBACH, S. M.; CARRADO, K. A.; DUTTA, P. K. (Orgs.). **Handbook of layered materials**. New York: Marcel Dekker Inc, 2004. cap. 11, p. 541–629.

SELVAM, T.; INAYAT, A.; SCHWIEGER, W. Reactivity and applications of layered silicates and layered double hydroxides. **Dalton Transactions**, v. 43, p. 10365–10387, 2014. DOI: 10.1039/c4dt00573b

SHCHIPUNOV, Y. Bionanocomposites: Green sustainable materials for the near future*. **Pure and Applied Chemistry**, v. 84, n. 12, p. 2579–2607, 2012.

SHIROZU, H.; BAILEY, S. W. Crystal structure of a two-layer Mg-vermiculite. **The American Mineralogist**, v. 51, p. 1124–1143, 1966.

SILVA, J. C. S.; FRANÇA, D. B.; RODRIGUES, F.; OLIVEIRA, D. M.; TRIGUEIRO, P.; SILVA FILHO, E. C.; FONSECA, M. G. What happens when chitosan meets bentonite under microwave-assisted conditions? Clay-based hybrid nanocomposites for dye adsorption. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 609, p. 125584, 2021. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2020.125584

SILVA, R. C.; ANDRADE JR., M. A. S.; CESTARI, A. R. Adsorção de Cr(VI) em esferas reticuladas de quitosana - Novas correlações cinéticas e termodinâmicas utilizando microcalorimetria isotérmica contínua. **Química Nova**, v. 33, n. 4, p. 880–884, 2010. DOI: 10.1590/s0100-40422010000400022

SLADE, P. G.; GATES, W. P. The swelling of HDTMA smectites as influenced by their preparation and layer charges. **Applied Clay Science**, v. 25, n. 1–2, p. 93–101, 2004. DOI: 10.1016/j.clay.2003.07.007

SLANÝ, M.; JANKOVIČ, Ľ.; MADEJOVÁ, J. Structural characterization of organo-montmorillonites prepared from a series of primary alkylamines salts: Mid-IR and near-IR study. **Applied Clay Science**, v. 176, p. 11–20, 2019. DOI: 10.1016/j.clay.2019.04.016

SOPHIA A, C.; LIMA, E. C. Removal of emerging contaminants from the environment by adsorption. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 150, p. 1–17, 2018. DOI: 10.1016/j.ecoenv.2017.12.026

STARLING, M. C. V. M.; AMORIM, C. C.; LEÃO, M. M. D. Occurrence, control and fate of contaminants of emerging concern in environmental compartments in Brazil. **Journal of Hazardous Materials**, v. 372, p. 17–36, 2019. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2018.04.043

SUN, K.; SHI, Y.; CHEN, H.; WANG, X.; LI, Z. Extending surfactant-modified 2:1 clay minerals for the uptake and removal of diclofenac from water. **Journal of Hazardous Materials**, v. 323, p. 567–574, 2017. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2016.05.038

ŚWIACKA, K.; SZANIAWSKA, A.; CABAN, M. Evaluation of bioconcentration and metabolism of diclofenac in mussels *Mytilus trossulus* - laboratory study. **Marine Pollution Bulletin journal**, v. 141, p. 249–255, 2019. DOI: 10.1016/j.marpolbul.2019.02.050

TANGARAJ, V.; JANOT, J.-M. M.; JABER, M.; BECHELANY, M.; BALME, S. Adsorption and photophysical properties of fluorescent dyes over montmorillonite and

saponite modified by surfactant. **Chemosphere**, v. 184, p. 1355–1361, 2017. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2017.06.126

THANHMINGLIANA, D. T. Efficient use of hybrid materials in the remediation of aquatic environment contaminated with micro-pollutant diclofenac sodium. **Chemical Engineering Journal**, v. 263, p. 364–373, 2015. DOI: 10.1016/j.cej.2014.10.102

THIEBAULT, T.; BOUSSAFIR, M.; LE FORESTIER, L.; LE MILBEAU, C.; MONNIN, L.; GUÉGAN, R.. Competitive adsorption of a pool of pharmaceuticals onto a raw clay mineral. **RSC Advances**, v. 6, n. 69, p. 65257–65265, 2016. DOI: 10.1039/c6ra10655b

TOURNASSAT, C.; BOURG, I. C.; STEEFEL, C. I.; BERGAYA, F. Surface properties of clay minerals. In: TOURNASSAT, C.; STEEFEL, C. I.; BOURG, I. C.; BERGAYA, F. (Orgs.). **Natural and Engineered Clay Barriers**. Amsterdam, Netherlands: Elsevier, 2015. cap. 1, v. 6p. 5–31.

TUCHOWSKA, M.; WOŁOWIEC, M.; SOLIŃSKA, A.; KOŚCIELNIAK, A.; BAJDA, T. Organo-modified vermiculite: Preparation, characterization, and sorption of arsenic compounds. **Minerals**, v. 9, n. 8, 2019. DOI: 10.3390/min9080483

TÜRKER, S.; YARZA, F.; SÁNCHEZ, R. M. T.; YAPAR, S. Surface and interface properties of benzethonium chloride-montmorillonite. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 520, p. 817–825, 2017. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2017.02.019

VAIA, R. A.; TEUKOLSKY, R. K.; GIANNELIS, E. P. Interlayer structure and molecular environment of alkylammonium layered silicates. **Chemistry of Materials**, v. 6, n. 7, p. 1017–1022, 1994. DOI: 10.1021/cm00043a025

VALÁŠKOVÁ, M.; MARTYNKOVÁ, G. S. Vermiculite: Structural properties and examples of the use. In: VALÁŠKOVÁ, M. **Clay Minerals in Nature - Their Characterization, Modification and Application**. [s.l.] : InTech, 2012, cap. 11, p. 209–238.

VANAAMUDAN, A.; SUDHAKAR, P. P. Equilibrium, kinetics and thermodynamic study on adsorption of reactive blue-21 and reactive red-141 by chitosan-organically modified nanoclay (Cloisite 30B) nano-bio composite. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 55, p. 145–151, 2015. DOI: 10.1016/j.jtice.2015.03.025

VANAMUDAN, A.; PAMIDIMUKKALA, P. Chitosan, nanoclay and chitosan-nanoclay composite as adsorbents for Rhodamine-6G and the resulting optical properties. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 74, p. 127–135, 2015. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2014.11.009

VERAS, T. B.; LUIZ RIBEIRO DE PAIVA, A.; DUARTE, M. M. M. B.; NAPOLEÃO, D. C.; DA SILVA PEREIRA CABRAL, J. J. Analysis of the presence of anti-inflammatories drugs in surface water: A case study in Beberibe river - PE, Brazil. **Chemosphere**, v. 222, p. 961–969, 2019. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2019.01.167

VIENO, N.; SILLANPÄÄ, M. Fate of diclofenac in municipal wastewater treatment plant — A review. **Environment International**, v. 69, p. 28–39, 2014. DOI: 10.1016/J.ENVINT.2014.03.021

WANG, X.; LIU, B.; YU, P. Research on the preparation and mechanism of the organic montmorillonite and its application in drilling fluid. **Journal of Nanomaterials**, v. 2015, p. 1–10, 2015. DOI: 10.1155/2015/514604

WEI, S.; CHEE, Y.; HOCK, C. Synthesis of chitosan aerogels as promising carriers for drug delivery: A review. *Carbohydrate Polymers*, v. 231, n. ABNTA, p. 115744, 2020. DOI: 10.1016/j.carbpol.2019.115744

XI, Y.; FROST, R. L.; HE, H. Modification of the surfaces of Wyoming montmorillonite by the cationic surfactants alkyl trimethyl, dialkyl dimethyl, and trialkyl methyl ammonium bromides. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 305, n. 1, p. 150–158, 2007. DOI: 10.1016/j.jcis.2006.09.033

XU, Y.; KHAN, M. A.; WANG, F.; XIA, M.; LEI, W. Novel multi amine-containing Gemini surfactant modified montmorillonite as adsorbents for removal of phenols. **Applied Clay Science**, v. 162, p. 204–213, 2018. DOI: 10.1016/J.CLAY.2018.06.023

YANG, W.; ZHENG, Y.; ZAOUI, A. Swelling and diffusion behaviour of Na-vermiculite at different hydrated states. **Solid State Ionics**, v. 282, p. 13–17, 2015. DOI: 10.1016/j.ssi.2015.09.007

YAPAR, S. Physicochemical study of microwave-synthesized organoclays. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 345, n. 1–3, p. 75–81, 2009. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2009.04.032

ZENG, M.; WANG, Y.; LIU, Q.; YUAN, X.; ZUO, S.; FENG, R.; YANG, J.; WANG, B.; QI, C.; LIN, Y. Encaging palladium nanoparticles in chitosan modified montmorillonite for efficient, recyclable catalysts. **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 8, n. 48, p. 33157–33164, 2016. DOI: 10.1021/acsami.6b09895

ZHU, J.; HE, H.; ZHU, L.; WEN, X.; DENG, F. Characterization of organic phases in the interlayer of montmorillonite using FTIR and ¹³C NMR. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 286, n. 1, p. 239–244, 2005. DOI: 10.1016/J.JCIS.2004.12.048

ZHU, L.; ZHU, R.; XU, L.; RUAN, X. Influence of clay charge densities and surfactant loading amount on the microstructure of CTMA-montmorillonite hybrids. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 304, n. 1–3, p. 41–48, 2007. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2007.04.019

ZHU, T. T.; ZHOU, C. H.; KABWE, F. B.; WU, Q. Q.; LI, C. S.; ZHANG, J. R. Exfoliation of montmorillonite and related properties of clay/polymer nanocomposites. **Applied Clay Science**, v. 169, p. 48–66, 2019. DOI: 10.1016/j.clay.2018.12.006

CAPÍTULO II



2.1 Introdução

Dentre as argilas, a bentonita (Bent) certamente é a mais investigada no desenvolvimento de adsorventes para o tratamento de águas superficiais contaminadas por fármacos, devido a suas propriedades e características estruturais únicas, abundância na natureza e baixo-custo (BIZI; EL BACHRA, 2020; BRIGATTI; GALÁN; THENG, 2013; GULEN; DEMIRCIVI, 2020). Além da argila natural, diversos derivados modificados, obtidos por reações de pilarização (CHAUHAN; SAINI; SUTHAR, 2020a, 2020b, 2020c), ativação ácida (BARBOOTI *et al.*, 2014; MAGED *et al.*, 2020b), ativação térmica (MAGED *et al.*, 2020a) e com moléculas orgânicas (LEVY; IZBITSKI; MISHAEL, 2019; OLIVEIRA *et al.*, 2020; PEREZ *et al.*, 2020), têm demonstrado elevado potencial no que diz respeito à remoção desses poluentes do meio aquoso.

Nesse contexto, as bentonitas organofílicas preparadas por reações com surfactantes se destacam pela capacidade de interação com diversos tipos de fármacos, incluindo aqueles cuja adsorção na argila natural é extremamente limitada devido a sua natureza hidrofílica e carga superficial negativa, como é o caso dos fármacos hidrofóbicos e aniônicos (OLIVEIRA *et al.*, 2017, 2020). Os mecanismos de interação envolvidos são condicionados a uma série de fatores relacionados as condições experimentais (pH, força iônica, temperatura) e propriedades físico-químicas do adsorbato e adsorvente (GUÉGAN *et al.*, 2020; MALVAR *et al.*, 2020; MARTINEZ-COSTA; LEYVA-RAMOS; PADILLA-ORTEGA, 2018).

As propriedades das bentonitas organofílicas e, conseqüentemente, a afinidade por um determinado fármaco variam com o grau de organofilização (GHEMIT *et al.*, 2019; OLIVEIRA; GUÉGAN, 2016; SUN *et al.*, 2017a) e tipo de surfactante (OLIVEIRA *et al.*, 2017, 2018, 2020), que podem ser convenientemente ajustados de acordo com a necessidade.

Surfactantes catiônicos (ANGGRAINI *et al.*, 2014; GHEMIT *et al.*, 2019; MARTINEZ-COSTA *et al.*, 2018), não iônicos (GUÉGAN *et al.*, 2020; OLIVEIRA *et al.*, 2018) e zwitteriônicos (LU *et al.*, 2014) vêm sendo utilizados na preparação de bentonitas organofílicas que mostraram diferentes capacidades de adsorção de fármacos. O percentual de remoção do trimetoprim e sulfametoxazol, fármacos com espécies catiônicas e aniônicas majoritárias a pH 6,5, aumentou em cerca de 32,6% e 79,0% quando a argila foi modificada com um surfactante não iônico, devido a contribuição das interações hidrofóbicas no mecanismo de adsorção (OLIVEIRA *et al.*, 2018).

No entanto, a modificação com surfactantes catiônicos em concentrações iguais ou superiores a sua capacidade de troca catiônica originou novos sítios para interação

eletrostática com diversos fármacos aniônicos, tais com o sulfametoxazol (pH 6,5~7,0) (MARTINEZ-COSTA *et al.*, 2018; OLIVEIRA *et al.*, 2018), diclofenaco de sódio (pH $\geq$ 6,0) (GHEMIT *et al.*, 2019; MARTINEZ-COSTA; LEYVA-RAMOS; PADILLA-ORTEGA, 2018; OLIVEIRA *et al.*, 2017) e ibuprofeno (pH 5,0-8,0) (MALVAR *et al.*, 2020; MARTÍN *et al.*, 2019). Além disso, a contribuição das interações π - π na adsorção de diversos fármacos em montmorillonitas modificadas com o benzildimetiltetradecilamônio também foi proposta (OLIVEIRA *et al.*, 2017, 2018). Todos esses estudos mostram a funcionalidade e versatilidade da utilização de bentonitas organofílicas como potenciais adsorventes para fármacos.

Neste trabalho, bentonitas organofílicas foram obtidas a partir da reação de uma bentonita sódica (Bent- Na^+) com dois surfactantes alquilpiridínicos. Dentre eles, cloreto de hexadecilpiridínio é um surfactante com propriedades antimicrobianas, comumente usado em soluções anti-sépticas e em alguns produtos de higiene pessoal, assim nas indústrias farmacêutica, de alimentos e detergentes (HERRERA *et al.*, 2004; ÖZDEMİR; YAPAR; LIMONCU, 2013; YARZA *et al.*, 2020).

As organobentonitas foram obtidas através de aquecimento rápido por micro-ondas (MO) e as influências da composição e comprimento da cadeia dos cátions orgânicos nas propriedades das argilas modificadas foram avaliadas. As amostras sintetizadas foram utilizadas pela primeira vez para adsorção de diclofenaco. Os testes de adsorção do fármaco foram conduzidos sob diferentes condições experimentais, entre as quais as influências do pH, a dosagem do adsorvente, tempo e concentração inicial de diclofenaco foram investigadas. Novos mecanismo de adsorção do fármaco nas organobentonitas também foram propostos com base nas caracterizações dos adsorventes após a adsorção.

2.2 Objetivos específicos

- ✓ Investigar a influência da composição e comprimento da cadeia orgânica dos surfactantes alquilpiridínicos 1-dodecilpiridíio e hexadecilpiridínio na síntese de organobentonitas assistidas por MO;
- ✓ Avaliar o desempenho das alquilpiridínio-bentonitas na remoção diclofenaco de sódio em solução aquosa, assim como os possíveis fatores experimentais e estruturais que podem influenciar na eficiência de adsorção;

- ✓ Propor os possíveis mecanismos de adsorção do diclofenaco de sódio nas bentonitas organofílicas;

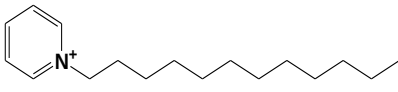
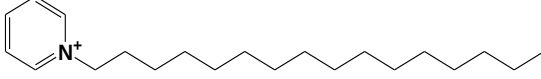
2.3 Metodologia experimental

2.3.1 Materiais

- ✓ Bentonita sódica (Bent- Na^+), cedida pela empresa Bentonisa Bentonita do Nordeste SA, com composição química: SiO_2 (52,98%), Al_2O_3 (18,35%), Fe_2O_3 (3,96%), TiO_2 (0,18%), CaO (0,01%), MgO (2,47%), Na_2O (2,56%) e K_2O (0,22%).
- ✓ Diclofenaco de sódio (número CAS 15307-79-6, $\text{MM} = 318,13 \text{ g mol}^{-1}$ e $\text{pKa } 4,1$) obtido da Sigma-Aldrich ($\geq 98\%$).
- ✓ Hidróxido de Sódio (Loba Chemie - 99%);
- ✓ Ácido nítrico (Vetec-75%).

Os surfactantes utilizados são apresentados na Tabela 2.1, foram adquiridos da Sigma-Aldrich e utilizados sem purificação prévia.

Tabela 2.1 – Surfactantes utilizados na obtenção dos sólidos organofílicos

Surfactante	Abreviação	Pureza (%)	Estrutura do cátion
Cloreto de 1-dodecilpiridínio hidratado	C_{12}pyCl	98	
Cloreto de hexadecilpiridínio monohidratado	C_{16}pyCl	99	

Fonte: Próprio autor

2.3.2 Determinação da CTC da Bent- Na^+

A CTC da Bent- Na^+ foi determinada pelo método do acetato de amônio, em triplicata, seguindo método da literatura (AMMANN; BERGAYA; LAGALY, 2005; DOHRMANN, 2006). Inicialmente, 1,0 g de argila foi dispersa em 100 mL de solução $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ de acetato de amônio (pH 7,0) sob agitação por 72 h. Posteriormente, os sólidos foram recuperados por centrifugação e o procedimento foi repetido mais duas vezes para saturação da bentonita com o íon NH_4^+ . Finalmente, os sólidos obtidos foram lavados com água destilada e álcool etílico e

secos a 50 °C. A CTC da Bent foi calculada a partir do teor de nitrogênio (média de três amostras) obtido por análise elementar de CHN, cujo valor foi de 74,6 cmol₍₊₎ kg⁻¹.

2.3.3 Preparação das organobentonitas

As organobentonitas foram obtidas segundo a metodologia empregada por (BRITO *et al.*, 2018). Inicialmente foram preparadas 100 mL das soluções dos surfactantes C₁₂pyCl e C₁₆pyCl em concentrações correspondentes a 100% e 200% da capacidade de troca catiônica da bentonita. As soluções foram dispersas em um recipiente de teflon contendo 4,0 g da argila, e a dispersão foi adicionada a um reator de micro-ondas (IS-TEC MW, modelo RMW-1/1100 W e 2,45 GHz) e aquecida a 50 °C por 5 min. Os sólidos obtidos foram separados por centrifugação, lavados com água destilada e secos em estufa a 50 °C.

2.3.4 Ensaios de adsorção do diclofenaco

Os ensaios de adsorção do fármaco foram realizados seguindo a metodologia descrita na literatura (BRITO *et al.*, 2018; FRANÇA *et al.*, 2019), nos quais as influências do pH, dosagem dos adsorventes, tempo de contato e concentração inicial do fármaco foram avaliadas.

Os testes foram realizados sob agitação a 25 °C, a partir da dispersão de uma certa quantidade dos sólidos organofílicos em 20 mL da solução do diclofenaco de sódio. Após cada ensaio, os sólidos foram separados por centrifugação e alíquotas do sobrenadante foram removidas para determinação da concentração de equilíbrio do fármaco por espectroscopia de absorção molecular na região do UV-Vis (espectrômetro Shimadzu, modelo TCC-240 240) no comprimento de onda de 276 nm, em acordo com os valores reportados na literatura (GHEMIT *et al.*, 2019). As quantidades de fármaco adsorvida (q) e removida ($R(\%)$) foram calculadas conforme as Eq. 2.1 e 2.2:

$$q = \frac{(C_i - C_e)V}{m} \quad (2.1)$$

$$R(\%) = \frac{(C_i - C_e)}{C_i} * 100 \quad (2.2)$$

Nas quais C_i e C_e são as concentrações do fármaco iniciais e no equilíbrio (mg L^{-1}), respectivamente; V é o volume da solução de diclofenaco (L); e m é a massa do adsorvente (g).

Para avaliação do pH e da dosagem de adsorvente, os testes foram conduzidos por 24 h, utilizando uma concentração inicial do fármaco de 100 mg L^{-1} nos ensaios com as bentonitas organofílicas. Para avaliação do efeito do pH, 50 mg das bentonitas organofílicas foram dispersas na solução de diclofenaco e o pH de cada sistema foi ajustado para 6,0; 8,0 e 10,0 utilizando soluções de NaOH e HNO_3 $0,05 \text{ mol L}^{-1}$. O ajuste para valores de $\text{pH} < 6,0$ não foi realizado devido a baixa solubilidade do fármaco nessa condição (ADEYEYE; LI, 1990). O efeito da variação da dosagem de adsorvente foi realizado no pH de melhor desempenho de adsorção, utilizando massas de 25-400 mg (25, 50, 75, 100, 125, 150, 175, 200, 225, 250, 300, 350 e 400 mg) para todos os adsorventes.

A cinética de adsorção foi avaliada utilizando a massa de cada adsorvente na qual foi obtida a maior eficiência de remoção do fármaco, em tempos de contato variando entre 4-120 min (4, 6, 8, 10, 15, 30, 40, 60, 90 e 120 min). Finalmente, nas isotermas de equilíbrio as concentrações iniciais (C_i) de 1-500 mg L^{-1} (1, 10, 50, 100, 150, 200, 250, 300, 350, 400, 450 e 500 mg L^{-1}) do diclofenaco de sódio foram utilizadas, e os ensaios foram realizados nas condições ótimas de pH, massa de adsorvente e tempo de contato.

2.3.5 Modelos cinéticos e de equilíbrio

A cinética de adsorção das organobentonitas foi avaliada a partir do ajuste não linear dos dados as equações de pseudo-primeira-ordem (LAGERGREN, 1898), pseudo-segunda-ordem model (HO; MCKAY, 1999) e a equação simplificada de Elovich (CHIEN; CLAYTON, 1984), assumindo $\alpha\beta t \gg 1$, assim como descrito nas Eqs. 2.3 a 2.5:

$$\text{Pseudo-primeira-ordem} \quad q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t}) \quad (2.3)$$

$$\text{Pseudo-segunda-ordem} \quad q_t = \frac{q_e^2 k_2 t}{1 + k_2 t} \quad (2.4)$$

$$\text{Elovich} \quad q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta t) \quad (2.5)$$

Onde q_e e q_t são as capacidades de adsorção do fármaco (mg g^{-1}) no equilíbrio e no tempo t (min), respectivamente; k_1 (min^{-1}) e k_2 ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$) são as constantes de pseudo-primeira-

ordem e pseudo-segunda-ordem, respectivamente. No modelo de Elovich, α ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1}$) e β (g mg^{-1}) representam a taxa inicial de adsorção e a constante de Elovich relacionadas à extensão da cobertura da superfície e a energia de ativação envolvida na quimissorção, respectivamente.

As isotermas de equilíbrio foram analisadas a partir dos modelos de Langmuir (LANGMUIR, 1918), Freundlich (FREUNDLICH, 1906) e Temkin (TEMKIN; PYZHEV, 1940) (Eqs. 2.6-2.8).

$$\text{Langmuir} \quad q_e = \frac{q_{\text{máx}} K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (2.6)$$

$$\text{Freundlich} \quad q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n}} \quad (2.7)$$

$$\text{Temkin} \quad q_e = \frac{RT}{b_T} \ln(A_T C_e) \quad (2.8)$$

Nas quais C_e (mg L^{-1}) e q_e (mg g^{-1}) são a concentração e a quantidade adsorvida de fármaco no equilíbrio, respectivamente. Na equação de Langmuir, $q_{\text{máx}}$ (mg g^{-1}) é a capacidade de adsorção máxima do adsorvente, assumindo a formação de uma monocamada, e K_L (L mg^{-1}) é a constante de Langmuir. No modelo de Freundlich, K_F ($(\text{mg g}^{-1})(\text{mg L}^{-1})^{-1/n}$) e n (adimensional) são a constante de equilíbrio e expoente de Freundlich, respectivamente (FREUNDLICH, 1906), enquanto no modelo de Temkin, b_T é a constante associada ao calor de adsorção (J mol^{-1}), A_T é a constante de isoterma (L mg^{-1}), R é a constante dos gases ideais ($8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}$) e T é a temperatura absoluta (K) (TEMKIN; PYZHEV, 1940).

A raiz do erro quadrático médio (DP), Eq. 2.9, foi um dos parâmetros estatísticos utilizados para verificar o ajuste dos modelos aos dados experimentais (LIMA; ADEBAYO; MACHADO, 2015).

$$DP = \sqrt{\frac{1}{n_p - p} \sum_i^n (q_{i,\text{exp}} - q_{i,\text{modelo}})^2} \quad (2.9)$$

Na qual, $q_{i,\text{exp}}$ e $q_{i,\text{modelo}}$ são os valores de q obtidos experimentalmente e pelo ajuste do modelo, respectivamente, n_p é o número de experimentos realizados e p é o número de parâmetros do modelo utilizado.

2.3.6 Caracterizações

A Bent- Na^+ e as argilas organofílicas foram caracterizados por difratometria de raios X (DRX) em um difratômetro Shimadzu (modelo XD3A) equipado com uma fonte de radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 0,15406 \text{ nm}$). As varreduras foram feitas no intervalo de 2θ de 3 a 80° , a uma velocidade de $0,5^\circ \text{ s}^{-1}$, utilizando uma voltagem de 40 kV e corrente de 30 mA.

Os espectros de infravermelho foram obtidos pelo espectrofotômetro Shimadzu modelo IR Prestige-21, na região entre $4000\text{-}400 \text{ cm}^{-1}$, com resolução de 4 cm^{-1} e 20 acumulações, utilizando-se pastilhas de KBr.

As análises termogravimétricas foram realizadas em um equipamento SDT Q600 V20.9 Build 20 (UFPI), utilizando cadinhos de alumina, sob atmosfera de argônio com fluxo de $100 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ no intervalo de temperatura de $30\text{-}900^\circ \text{C}$, com taxa de aquecimento de $10^\circ \text{C min}^{-1}$.

Os teores de carbono e nitrogênio das amostras foram determinados usando um analisador microelementar da Perkin-Elmer, modelo PE 2400 e as medidas de potencial zeta (ζ) foram obtidas utilizando um equipamento de espalhamento de luz dinâmico da Malven, modelo ZetaSizer Nano-ZS90 acoplado a uma unidade automática de titulação modelo MPT-2. A quantificação de íons cloreto nas amostras foi realizada por volumetria de precipitação, segundo o método de Mohr (SKOOG *et al.*, 2012). Para análise, 100 mg de cada amostra foram dispersas em 40 mL de solução de NaNO_3 $0,01 \text{ mol L}^{-1}$, em triplicata, as quais foram mantidas sob agitação por 24 h a 25°C . As dispersões foram centrifugadas e alíquotas de 10 mL da solução sobrenadante foram tituladas, em triplicata, com solução padrão de AgNO_3 .

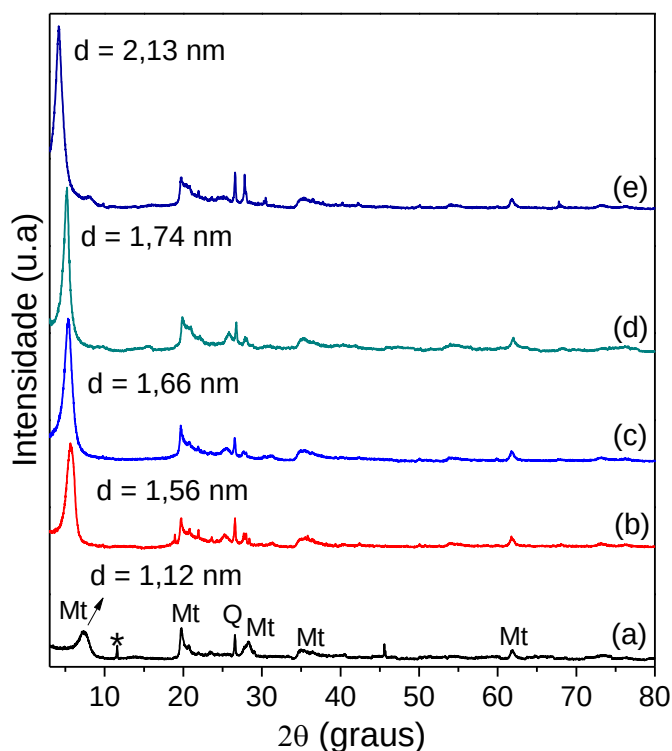
As micrografias foram realizadas no microscópio eletrônico de varredura com canhão de emissão por campo, marca FEI, modelo Quanta FEG 250, com tensão de aceleração de 1 a 30 kV. As amostras foram inicialmente fixadas em substrato de alumínio (stub) utilizando fita adesiva dupla face de carbono e recoberta com Au em uma metalizadora (Quorum, modelo Q150R) durante 30 s, a 20 mA, por plasma gerado em atmosfera de argônio.

2.4 Resultados e discussão

2.4.1 Difratometria de raios X

O difratograma de raios X da Bent- Na^+ (Figura 2.1a) apresentou um pico de difração referente ao plano 001 da montmorillonita sódica (Mt-Na^+) em $2\theta = 7,37^\circ$, equivalente a um espaçamento basal (d_{001}) de 1,12 nm, além outras reflexões em 2θ igual a $19,6^\circ$; $28,3^\circ$; $35,0^\circ$ e $61,8^\circ$ também característicos da Mt-Na^+ , e impurezas de quartzo (Q) e outras fases, conforme as fichas ICDD 00.029.1498 e 00.058.2036, respectivamente em acordo com a literatura (CAVALCANTI *et al.*, 2019; QUEIROGA *et al.*, 2019).

Figura 2.1 – Difratomogramas de raios X da (a) Bent- Na^+ e das bentonitas organofílicas (b) Bent- C_{12}py -100%, (c) Bent- C_{16}py -100%, (d) Bent- C_{12}py -200% e (e) Bent- C_{16}py -200%. (*) Fase não identificada



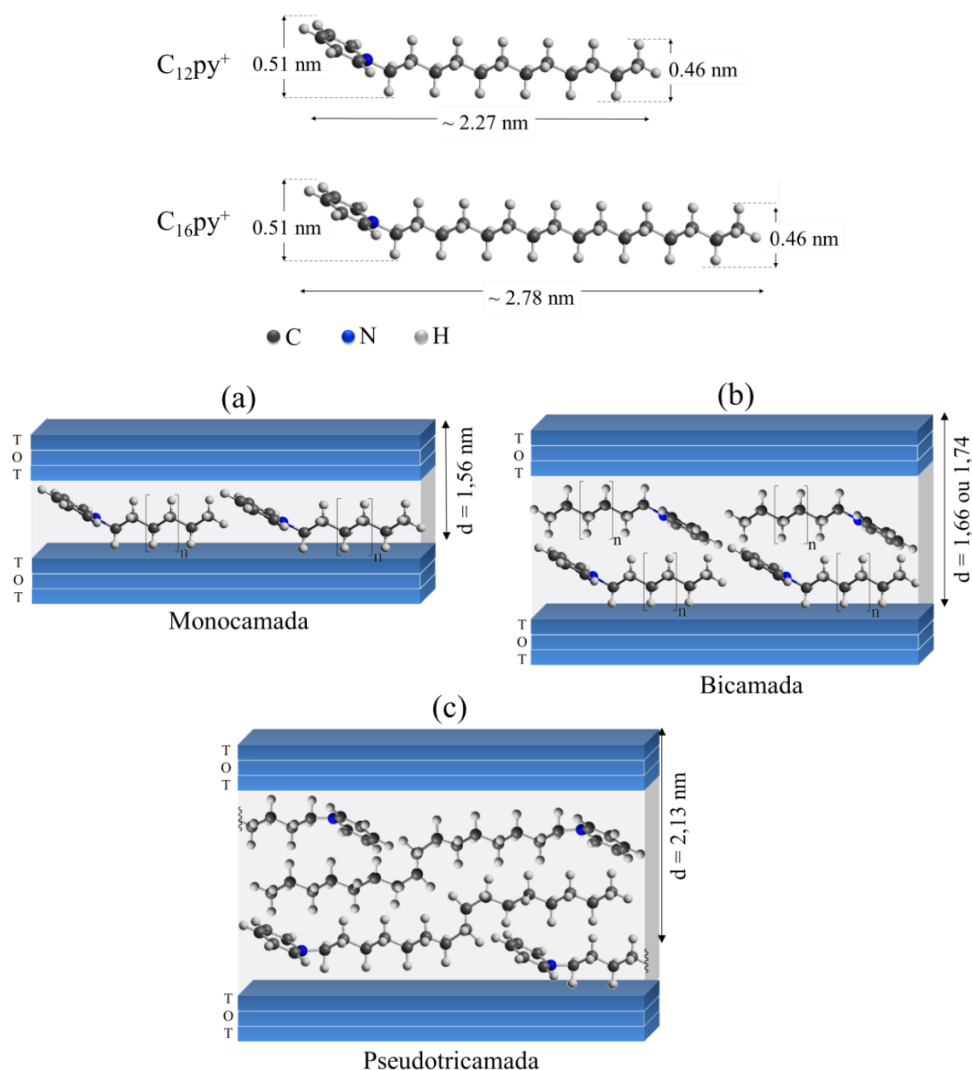
Fonte: Próprio autor

A intercalação dos cátions alquilpiridínicos na Bent foi verificada pelo aumento das distâncias basais em relação ao sólido de partida, sendo iguais a 1,56 nm, 1,74 nm, 1,66 nm e 2,13 nm para Bent- C_{12}py -100%, Bent- C_{16}py -100%, Bent- C_{12}py -200% e Bent- C_{16}py -200% (Figura 2.1), respectivamente, que foram dependentes tanto do tamanho da cadeia do cátion orgânico como das quantidades iniciais utilizadas, assim como observado na literatura

(CHANGCHAIVONG; KHAODHIAR, 2009; GREENLAND; QUIRK, 1962; MUÑOZ-SHUGULÍ *et al.*, 2019).

Dependendo da quantidade intercalada e do valor do espaçamento basal, os cátions $C_{16}py^+$ podem adotar arranjos em monocamada ($d_{001} = 1,32\sim 1,47$ nm), bicamada ($d_{001} = 1,68\sim 1,78$ nm) ou pseudo-tricamada ($d_{001} = 2,14\sim 2,20$ nm) na região interlamelar da montmorillonita, como proposto por Meleshyn e Bunnenberg (2006). Dessa forma, com base ainda no tamanho dos surfactantes (CHEN *et al.*, 2005; LUO; SASAKI; HIRAJIMA, 2018), pode-se sugerir que os mesmos estejam dispostos na região interlamelar em uma configuração de monocamada no híbrido Bent- $C_{12}py$ -100%, bicamada em Bent- $C_{12}py$ -200% e Bent- $C_{16}py$ -100% e pseudo-tricamada no sólido Bent- $C_{16}py$ -200%, paralelas à superfície entre as lamelas, como ilustrado na Figura 2.2.

Figura 2.2 – Proposta de arranjo dos cátions $C_{12}py^+$ ($n = 4$) e $C_{16}py^+$ ($n = 6$) na região interlamelar das bentonitas organofílicas (a) Bent- $C_{12}py$ -100%, (b) Bent- $C_{12}py$ -200% e Bent- $C_{16}py$ -100% e (d) Bent- $C_{16}py$ -200%



Fonte: Próprio autor

Os resultados de DRX foram comparados com as distâncias basais observadas para algumas argilas organofílicas obtidas pelo método convencional e por aquecimento em micro-ondas encontradas na literatura (Tabela 2.2). Os valores de d_{001} obtidos para os híbridos Bent- $C_{16}py$ estão próximos aos encontrados por Muñoz-Shugulí *et al.* (2019) e Schampera e Dultz (2009), usando aquecimento convencional em tempos de 20 e 1 h a 60 °C, respectivamente.

Tabela 2.2 – Valores de espaçamento basal e condições experimentais utilizadas na preparação de argilas organofílicas utilizando os cátions $C_{12}py^+$ e $C_{16}py^+$ de acordo com a literatura

Argila	CTC (cmol ₍₊₎ /kg)	Cátion orgânico	Condições experimentais	σ_i^{**} (%)	d (nm)	Referência
Mt- Na^+	82,0	$C_{12}py^+$	18 h*	100 200	1,73 1,84	Changchaivong e Khaothiar (2009)
Mt- Na^+	74,6	$C_{12}py^+$	MO (50 °C)/ 5 min	100 200	1,56 1,66	Presente estudo
Mt- Na^+, Ca^{2+}	76,0	$C_{16}py^+$	18 h*	100 200	~1,79 4,55	Bors, Dultz e Riebe (1999); Dultz e Bors (2000)
Mt- Ca^{2+}	110	$C_{16}py^+$	4 h* 24 h*	100	2,00 2,21	Volzone, Rinaldi e Ortiga (2002)
Mt- Na^+	97,0		4 h* 24 h*	100	1,82 1,93	
Mt- Ca^{2+}	120,0	$C_{16}py^+$	MO/ 1 min MO/ 2 min MO/ 4 min MO/ 10 min (60-70 °C)/ 2 h*	100	2,32 2,44 2,27 2,23 2,16	Li, Zhu e Cai (2006)
Mt- Na^+	86,0		20 h*	100 200	~1,70 2,05	Schampera e Dultz (2009)
Mt- Na^+	68,0	$C_{16}py^+$	24 h*	100 200	~1,90 ~2,10	Özdemir, Yapar e Limoncu (2013)
Bent	81,0	$C_{16}py^+$	24 h*	100	~2,34	Rao e Sivachidambaram (2013)
Mt- Na^+	92,7	$C_{16}py^+$	(60 °C)/1h* + Ultrassom (60 °C) /0,5 h	100 200	1,75 2,06	Muñoz-Shugulí <i>et al.</i> , (2019)
Mt- Na^+	74,6	$C_{16}py^+$	MO (50°C)/ 5 min	100 200	1,74 2,13	Presente estudo

*Metodologia convencional; **Quantidade de surfactante utilizada em relação a CTC da argila.

As divergências em relação aos outros trabalhos podem ocorrer principalmente devido as diferentes CTC da argila utilizada (HE *et al.*, 2014) e condições reacionais empregadas. Além disso, a influência do procedimento de lavagem e método de secagem (LUO; HIRAJIMA; SASAKI, 2016), assim como da natureza do cátion interlamelar (VOLZONE; RINALDI; ORTIGA, 2002) no valor do espaçamento basal e na quantidade de surfactante intercalado tem sido descritas na literatura.

2.4.2 Análise elementar de CNCl

A quantidade total dos surfactantes incorporados nas organobentonitas foi calculada com base nos dados de análise elementar de C e N, conforme os dados da Tabela 2.3. Para os sólidos Bent-C₁₂py-100% e Bent-C₁₆py-100% os resultados são concordantes com a incorporação de aproximadamente 90,0% da concentração inicial dos surfactantes, próximos aos valores observados na literatura para C₁₆py⁺-montmorillonita obtida através de metodologia convencional (SCHAMPERA; DULTZ, 2009).

Tabela 2.3 – Análise elementar de C e N para as organobentonitas

Amostra	C		N		α_i^*	α_f^*	Cl ⁻
	%	mmol g ⁻¹	%	mmol g ⁻¹			
Bent-C ₁₂ py-100%	12,30	10,25	0,93	0,66	100	89,0	**
Bent-C ₁₆ py-100%	15,75	13,13	0,97	0,69		92,8	**
Bent-C ₁₂ py-200%	14,85	12,38	0,98	0,70	200	93,3	**
Bent-C ₁₆ py-200%	20,85	17,37	1,18	0,84		112,4	0,15

* α_i e α_f representam a quantidade de surfactante adicionado e incorporado, respectivamente, ambos em relação a CTC. **Cloreto não detectado nas amostras.

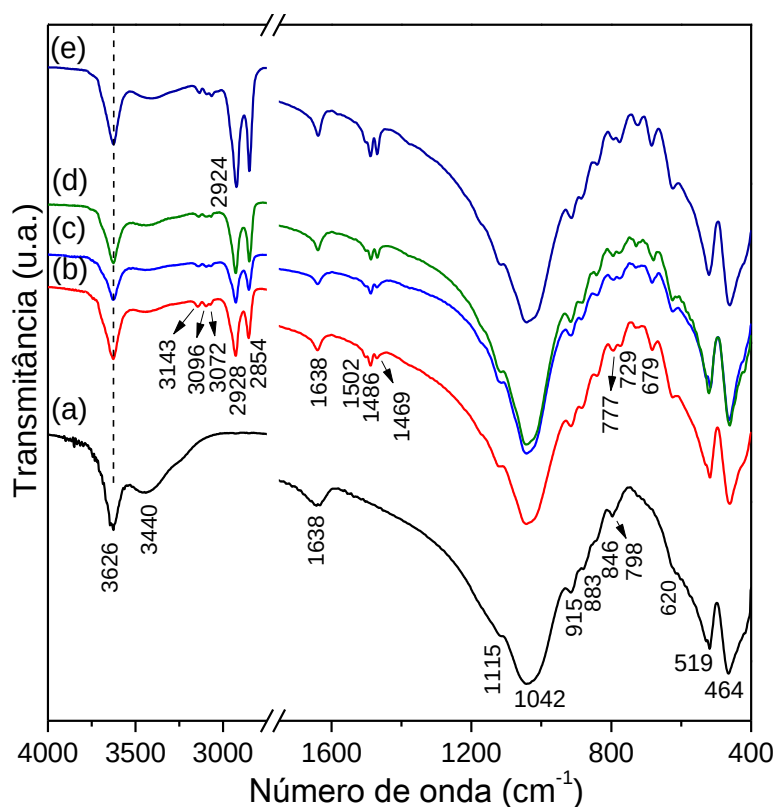
Para as organobentonitas obtidas utilizando 200% da CTC, apenas a Bent-C₁₆py-200% exibiu uma incorporação superior a capacidade de troca de cátions (112,4 %), enquanto para Bent-C₁₂py-200% o valor foi de 93,3%. O excesso de surfactante no híbrido Bent-C₁₆py-200% foi incorporado na forma do par iônico, C₁₆pyCl, através de interações hidrofóbicas entre as cadeias alquílicas (LUO; SASAKI; HIRAJIMA, 2018; MELESHYN; BUNNENBERG, 2006), e foi ainda verificado pela presença de íons Cl⁻ na amostra (Tabela 2.2). Para as outras organobentonitas (Bent-C₁₂py-100%, Bent-C₁₆py-100% e Bent-C₁₂py-200%), os íons Cl⁻ não foram detectados.

A melhor afinidade da Bent por surfactantes de maior tamanho é bem documentada na literatura e está relacionada a crescente contribuição das interações de van der Waals e a diminuição da energia de hidratação com o aumento do comprimento da cadeia do cátion orgânico, favorecendo a intercalação (TEPPEN; AGGARWAL, 2007). Os resultados indicam ainda que os cátions orgânicos exibem diferentes densidades de empacotamento na região interlamelar (HEINZ *et al.*, 2007).

2.4.3 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho

Os espectros de infravermelho dos sólidos, antes e após as modificações orgânicas, são mostrados na Figura 2.3. A Bent- Na^+ exibe uma banda em 3632 cm^{-1} associada ao estiramento das hidroxilas estruturais M-OH ($\text{M} = \text{Al}^{3+}$, Mg^{2+} ou Fe^{3+}), em 3440 cm^{-1} relacionada ao estiramento O-H dos grupos Si-OH e das moléculas de água de hidratação, além de uma banda em torno de 1638 cm^{-1} , referente deformação de H_2O (SLANÝ; JANKOVIČ; MADEJOVÁ, 2019).

Figura 2.3 – Espectros de infravermelho da (a) Bent- Na^+ e das bentonitas organofílicas (b) Bent- C_{12}py -100%, (c) Bent- C_{16}py -100%, (d) Bent- C_{12}py -200% e (e) Bent- C_{16}py -200%



Fonte: Próprio autor

Na região abaixo de 1200 cm^{-1} , as vibrações referentes à estrutura do filossilicato são observadas, nas quais as bandas em torno de 1115 cm^{-1} e 1042 cm^{-1} estão relacionadas ao estiramento Si-O, e as absorções na faixa de $915\text{--}847\text{ cm}^{-1}$ às vibrações de deformação AlMOH ($\text{M} = \text{Al}$, Fe ou Mg) (SLANÝ; JANKOVIČ; MADEJOVÁ, 2019). A banda em 798 cm^{-1} pode ser atribuída a deformação Si-O, e outras bandas em 620 cm^{-1} , 519 cm^{-1} e 465 cm^{-1} são observadas devido as vibrações das ligações Al-O e Si-O, e deformações Al-O-Si e Si-O-

Si, respectivamente, características da estrutura da montmorillonita (SLANÝ; JANKOVIČ; MADEJOVÁ, 2019).

A intercalação dos surfactantes no argilomineral foi acompanhada pelo surgimento de novas bandas na faixa de 3136-3096 cm^{-1} , atribuídas ao estiramento C-H do anel piridínico, e entre 2928-2851 cm^{-1} relacionadas às vibrações de estiramento antissimétrico e simétrico do grupo CH_2 (LIN-VIEN *et al.*, 1991; SLANÝ; JANKOVIČ; MADEJOVÁ, 2019). Nestes sólidos, a localização da banda $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$ em números de onda superiores aos dos surfactantes livres (Tabela 2.4) sugere a existência de estruturas com um arranjo desordenado dos cátions orgânicos (confôrmeros gauche) na região interlamelar da montmorillonita (CHEN *et al.*, 2005; SLANÝ; JANKOVIČ; MADEJOVÁ, 2019).

Tabela 2.4 – Absorções das bandas de estiramento CH_2 dos surfactantes livres e nas bentonitas organofílicas

Sólido	$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$ (cm^{-1})	$\nu_{\text{s}}(\text{CH}_2)$ (cm^{-1})	Sólido	$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$ (cm^{-1})	$\nu_{\text{s}}(\text{CH}_2)$ (cm^{-1})
C_{12}pyCl	2913	2848	C_{16}pyCl	2913	2848
Bent- C_{12}py -100%	2928	2854	Bent- C_{12}py -100%	2928	2850
Bent- C_{12}py -200%	2928	2854	Bent- C_{12}py -200%	2924	2850

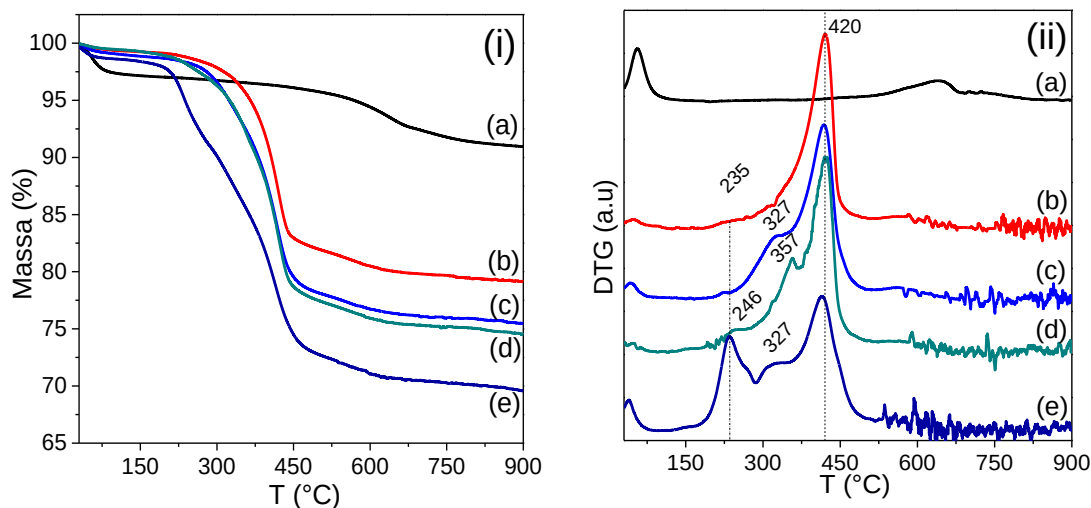
Fonte: Próprio autor

Os espectros exibem ainda uma banda de baixa intensidade localizada em torno de 1502 cm^{-1} que pode estar associada às vibrações C=C do anel heteroaromático, absorções em 1486 cm^{-1} e 1469 cm^{-1} atribuídas às vibrações de deformação dos grupos CH_3 e CH_2 , respectivamente, e uma banda em 729 cm^{-1} , relacionada ao modo de deformação do grupo $(\text{CH}_2)_n$, característico da cadeia alquílica dos surfactantes (LIN-VIEN *et al.*, 1991; SLANÝ; JANKOVIČ; MADEJOVÁ, 2019). As absorções em 777 cm^{-1} e 679 cm^{-1} estão provavelmente relacionadas aos modos de deformação do anel piridínico (LIN-VIEN *et al.*, 1991).

2.4.4 Análise termogravimétrica (TG/DTG)

A análise termogravimétrica é uma das técnicas que, aliada a difração de raios X e espectroscopia de infravermelho, pode ser utilizada para caracterizar a forma como os surfactantes estão confinados na região interlamelar, assim como a quantidade incorporada (CHEN *et al.*, 2005). As curvas são mostradas na Figura 2.4 e os eventos de perda de massa estão sumarizados na Tabela 2.5.

Figura 2.4 – Curvas (i) TG e (ii) DTG dos sólidos (a) Bent- Na^+ , (b) Bent- C_{12}py -100%, (c) Bent- C_{16}py -100%, (d) Bent- C_{12}py -200% e (e) Bent- C_{16}py -200%



Fonte: Próprio autor

Tabela 2.5 – Resumo das perdas de massa e intervalos de temperatura para os eventos de decomposição térmica da Bent- Na^+ e das bentonitas organofílicas

Sólido	Evento	Perda de massa (%)	T (°C)	T _{máx} (°C)	Perda de massa total (%)
Bent- Na^+	I	2,7	30 - 200	56	8,8
	II	6,1	200 - 900	640	
Bent- C_{12}py -100%	I	0,8	30 - 182	47	20,8
	II	0,9	182 - 276	235	
	III	16,5	276 - 513	420	
	IV	2,6	513 - 900	579	
Bent- C_{16}py -100%	I	1,1	30 - 175	42	24,4
	II	4,8	175 - 337	327	
	III	16,0	337 - 511	418	
	IV	2,5	511 - 900	574	
Bent- C_{12}py -200%	I	0,2	30 - 174	-	24,8
	II	2,0	174 - 276	246	
	III	6,3	276 - 370	357	
	IV	13,6	370 - 516	420	
	V	2,7	516 - 900	579	
Bent- C_{16}py -200%	I	1,1	30 - 118	40	30,1
	II	7,5	118 - 285	235	
	III	4,5	285 - 344	327	
	IV	14,1	344 - 520	414	
	V	2,9	520 - 900	572	

Fonte: Próprio autor

A Bent- Na^+ exibe apenas duas etapas de perda de massa, sendo a primeira observada na faixa de temperatura de 30-200 °C, atribuída a eliminação das moléculas de água

interlamelar e adsorvidas na superfície, e a segunda entre 200-900 °C que é associada à condensação das hidroxilas estruturais (Si-OH) a grupos siloxanos (Si-O-Si) (HE *et al.*, 2010; MUÑOZ-SHUGULÍ *et al.*, 2019).

As organobentonitas apresentaram perdas de massa totais superiores a Bent-Na⁺, e a incorporação dos surfactantes conferiu a argila um certo caráter hidrofóbico, que é observado principalmente na primeira etapa de decomposição térmica pela diminuição da quantidade de água eliminada ($\leq 1,2\%$) (MUÑOZ-SHUGULÍ *et al.*, 2019). A temperatura de início da degradação dos surfactantes diminuiu a medida que a quantidade incorporada aumentou, sendo observadas em 182 °C, 175 °C, 174 °C e 118 °C nos sólidos Bent-C₁₂py-100%, Bent-C₁₆py-100%, Bent-C₁₂py-200% e Bent-C₁₆py-200%, respectivamente, finalizando em cerca de 513-520 °C, de modo que o número de eventos de decomposição exibidos nesse intervalo dependem dos tipos de interações existentes (CHEN *et al.*, 2005; MUÑOZ-SHUGULÍ *et al.*, 2019).

Meleshyn e Bunnenberg (2006) sugeriram através de estudos teóricos que, a diminuição da temperatura de decomposição dos surfactantes ocorre devido aos diferentes arranjos interlamelares adotados, que é resultante do decréscimo da energia de interação entre o cátion orgânico e a superfície mineral, à medida que o conteúdo do cátion orgânico aumenta e a configuração varia de monocamada, bicamada à pseudotricamada, em acordo com os resultados observados.

Acima de aproximadamente 520 °C as perdas de massa são atribuídas desidroxilação dos grupos silanóis (LUO; SASAKI; HIRAJIMA, 2018; MUÑOZ-SHUGULÍ *et al.*, 2019).

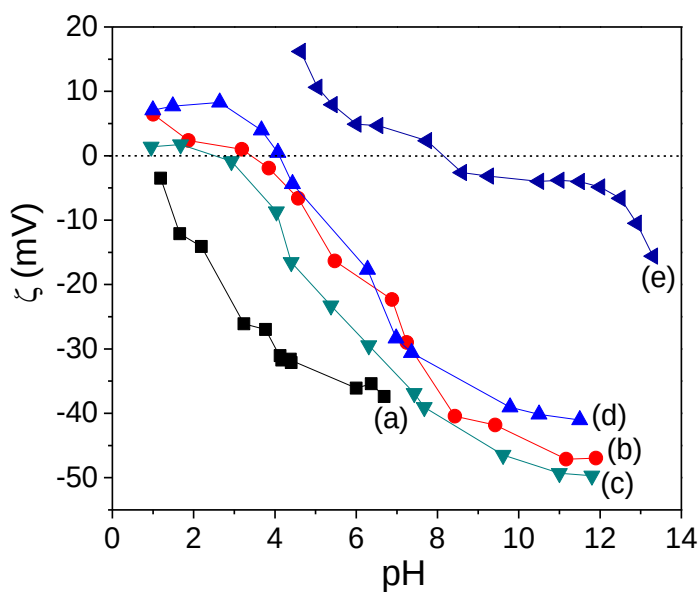
2.4.5 Potencial zeta

De acordo com os resultados obtidos pelas medidas de potencial zeta (Figura 2.5), as organobentonitas apresentaram pontos de carga zero (pH_{PZC}) iguais 3,4; 2,5; 4,1 e 8,1 para os sólidos Bent-C₁₂py-100%, Bent-C₁₆py-100%, Bent-C₁₂py-200% e Bent-C₁₆py-200%, respectivamente, enquanto a Bent-Na⁺ apresentou carga superficial negativa em toda faixa de pH.

A modificação de argilominerais com surfactantes catiônicos promove a variação total ou parcial da carga superficial, dependendo da quantidade incorporada (BRITO *et al.*, 2018; SCHAMPERA; DULTZ, 2009). Sendo assim, os valores de pH_{PZC} observados para Bent-C₁₂-100%, Bent-C₁₆-100% e Bent-C₁₂-200% estão provavelmente relacionados à baixa quantidade

de surfactante incorporada ($\sim 90\%$ da CTC), enquanto o elevado pH_{PZC} do sólido Bent- C_{16} -200% é coerente com excesso de surfactante incorporado pela Bent, como observado nos resultados de CNCl e TG.

Figura 2.5 – Medidas de potencial zeta (ζ) para (a) Bent- Na^+ e bentonitas organofílicas (b) Bent- C_{12}py -100%, (c) Bent- C_{16}py -100%, (d) Bent- C_{12}py -200% e (e) Bent- C_{16}py -200%

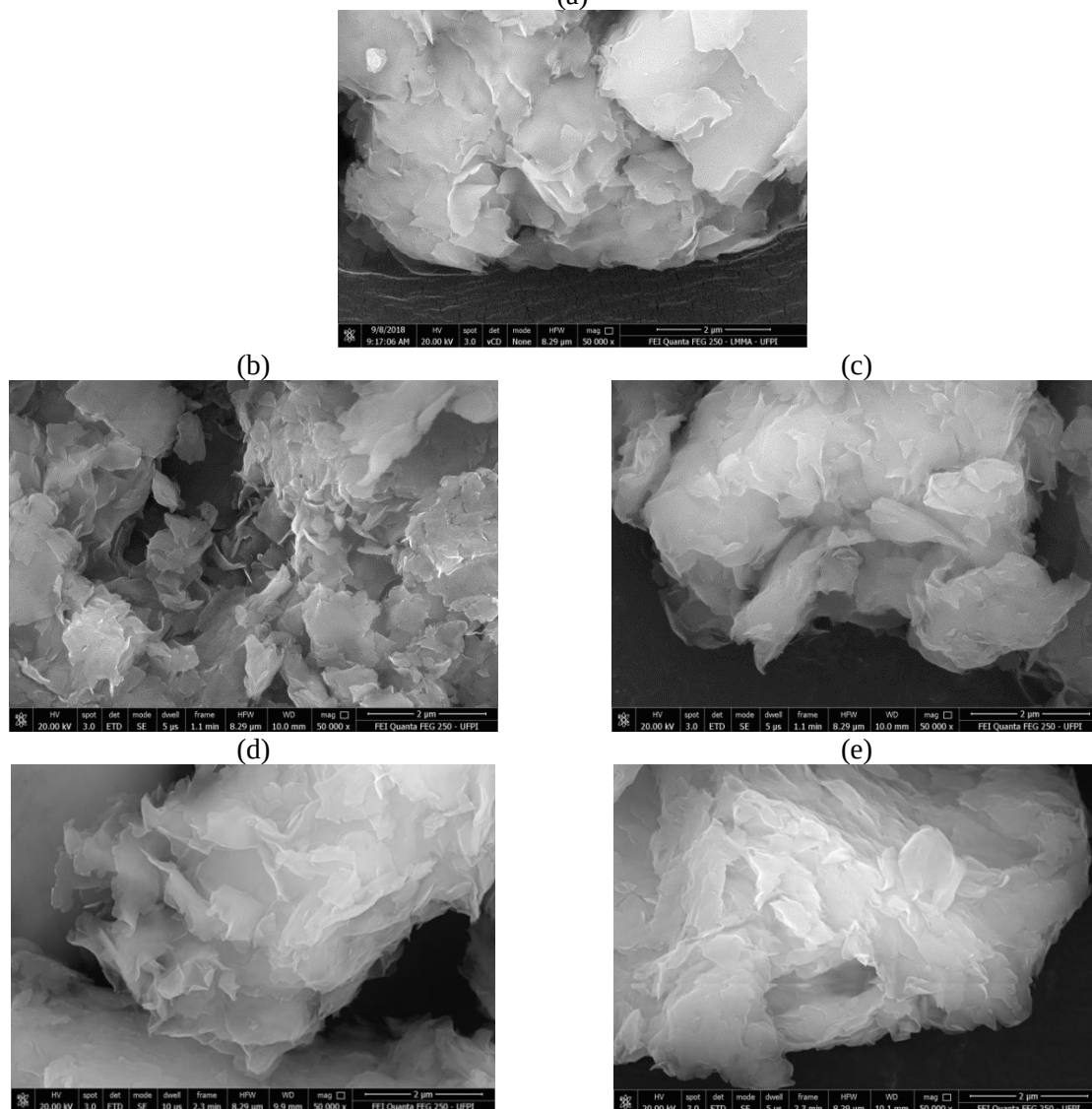


Fonte: Próprio autor

2.4.6 Microscopia eletrônica de varredura

A morfologia da Bent- Na^+ e das organobentonitas foi analisada através das imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV), conforme imagens apresentadas na Figura 2.6. A superfície da Bent- Na^+ apresentou uma morfologia em forma de placas, e não apresentou alteração significativa após a reação com os surfactantes.

Figura 2.6 – Imagens obtidas por MEV da (a) Bent- Na^+ , (b) Bent- C_{12}py -100%, (c) Bent- C_{16}py -100%, (d) Bent- C_{12}py -200% e (e) Bent- C_{16}py -200%



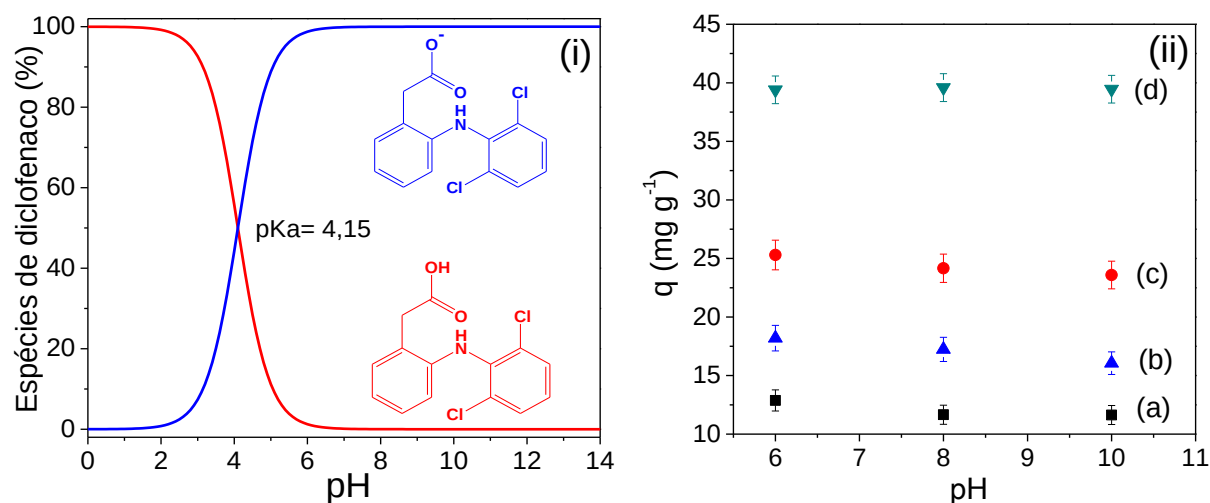
Fonte: Próprio autor

2.4.7 Adsorção do diclofenaco

2.4.7.1 Efeito do pH

O efeito do pH no processo de adsorção tem sido frequentemente avaliado devido aos diferentes comportamentos apresentados pelo diclofenaco e pelos sólidos em meio aquoso (GHEMIT *et al.*, 2019; OLIVEIRA *et al.*, 2017), conforme observado no diagrama de espécies do diclofenaco na Figura 2.7i, e nas medidas de potencial zeta (ζ), cujos resultados estão na Figura 2.5, que dependendo dos tipos de interação existentes podem modificar a afinidade entre as espécies e, consequentemente, a capacidade de remoção do fármaco.

Figura 2.7 – (i) Diagrama de espécies do diclofenaco e (ii) efeito do pH na adsorção do fármaco pelos sólidos (a) Bent-C₁₂py-100%, (b) Bent-C₁₆py-100%, (c) Bent-C₁₂py-200% e (d) Bent-C₁₆py-200% (24 h, 25 °C e $C_i = 100 \text{ mg L}^{-1}$)



Fonte: Próprio autor

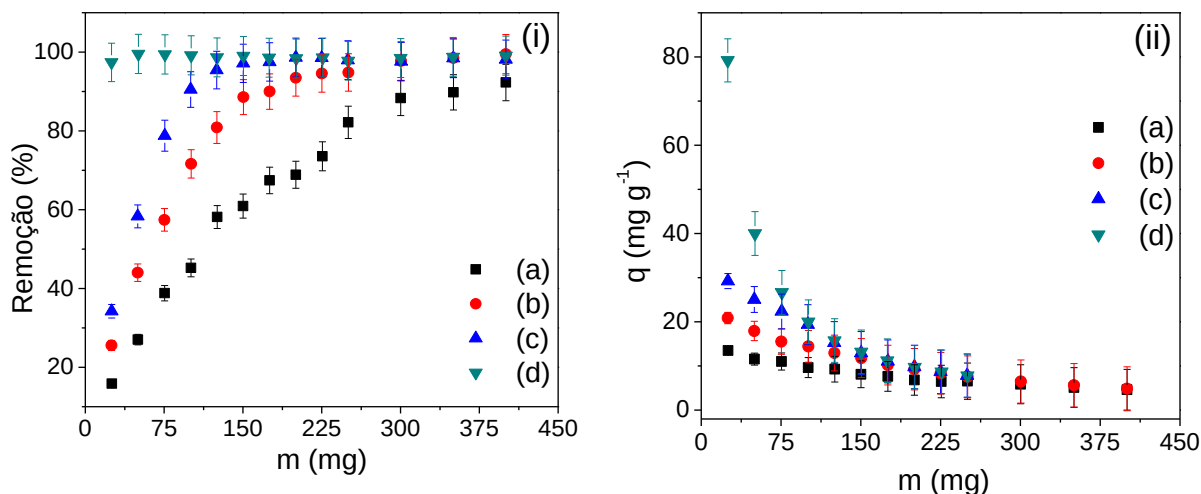
Os resultados demonstraram uma baixa dependência entre as capacidades de retenção do fármaco e os valores de pH utilizados (Figura 2.7ii), sendo as quantidades adsorvidas em pH 6,0 iguais a 12,87 mg g⁻¹, 18,19 mg g⁻¹, 25,30 mg g⁻¹ e 39,40 mg g⁻¹ para os sólidos Bent-C₁₂py-100%, Bent-C₁₆py-100%, Bent-C₁₂py-200% e Bent-C₁₆py-200%, respectivamente, levemente superiores aos obtidos em pH 8,0 e 10,0.

Como o diclofenaco encontra-se majoritariamente em sua forma aniônica (pKa = 4,15) em valores de pH ≥ 6, a diminuição nas quantidades adsorvidas a medida que o pH varia de 6 a 10 pode ocorrer devido ao aumento contínuo da repulsão entre as cargas negativas do fármaco desprotonado e das organobentonitas (LUO *et al.*, 2015), considerando os valores de pH_{PCZ}. Esses resultados sugerem ainda que interações de natureza não eletrostática contribuem para o mecanismo de adsorção.

2.4.7.2 Efeito da dosagem do adsorvente

A partir da variação da massa do material adsorvente é possível encontrar a condição na qual ocorre a melhor eficiência de remoção do fármaco em solução. Os resultados apresentados na Figura 2.8i mostraram um aumento gradual dos percentuais de remoção com o acréscimo da massa das organobentonitas, que ocorre devido ao aumento dos sítios de interação e da probabilidade das moléculas do fármaco se unirem ao adsorvente (BRITO *et al.*, 2018; GHEMIT *et al.*, 2019).

Figura 2.8 – Efeito da variação da massa das bentonitas organofílicas (a) Bent-C₁₂py-100%, (b) Bent-C₁₆py-100%, (c) Bent-C₁₂py-200% and (d) Bent-C₁₆py-200% na adsorção do diclofenaco a 25 °C, 100 mg L⁻¹ e pH 6,0



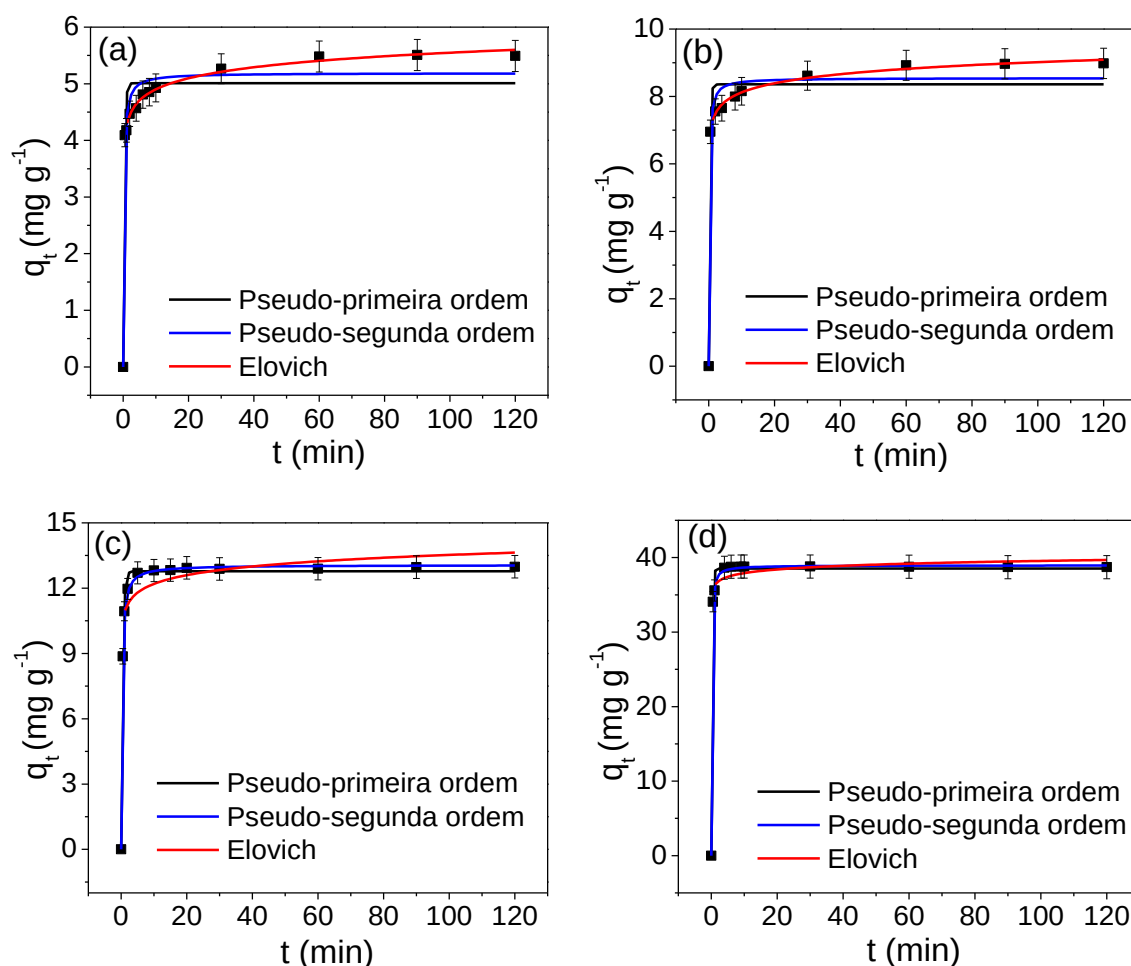
Fonte: Próprio autor

O melhor desempenho foi atingido utilizando massas iguais a 300, 200, 150 e 50 mg dos adsorventes Bent-C₁₂-100%, Bent-C₁₆-100%, Bent-C₁₂-200% e Bent-C₁₆-200%, respectivamente, com percentuais de remoção iguais a 88,3%, 97,1%, 93,5% e 99,5%. Nessas condições, as quantidades máximas adsorvidas por grama de adsorvente (q) foram iguais a 5,88 mg g⁻¹ para Bent-C₁₂py-100%, 9,30 mg g⁻¹ para Bent-C₁₆py-100%, 12,95 mg g⁻¹ para Bent-C₁₂py-200% e 38,70 mg g⁻¹ para Bent-C₁₆py-200% (Figura 2.8ii).

2.4.7.3 Estudo cinético

Os estudos cinéticos de adsorção do diclofenaco foram realizados utilizando as massas correspondentes aos percentuais máximos de remoção do diclofenaco obtidas nos resultados da influência da dosagem de adsorvente, em pH 6.0. As isotermas estão apresentadas na Figura 2.9 e mostraram uma adsorção rápida do fármaco pelas argilas organofílicas, em tempos de retenção máxima iguais a 60 min e 10 min, referentes aos sólidos obtidos com quantidades de 100% e 200 % da CTC, respectivamente, próximos aos observados para outras argilas organofílicas na adsorção do diclofenaco (GHEMIT *et al.*, 2019; SUN *et al.*, 2017a).

Figura 2.9 – Estudo cinético e ajuste dos dados experimentais aos modelos de pseudo-primeira-ordem, pseudo-segunda-ordem e Elovich para adsorção do diclofenaco pelos sólidos a) Bent-C₁₂py-100%, (b) Bent-C₁₆py-100%, (c) Bent-C₁₂py-200% e (d) Bent-C₁₆py-200% a 25 °C, 100 mg L⁻¹ and pH 6,0



Fonte: Próprio autor

A cinética de adsorção foi analisada através da regressão não linear das isotermas aos modelos de pseudo-primeira-ordem, pseudo-segunda-ordem e Elovich, dos quais os parâmetros obtidos encontram-se listados na Tabela 2.6. De forma complementar aos valores de R^2 , o ajuste das isotermas também foi avaliado utilizando a raiz do erro quadrático médio (DP) (LIMA; ADEBAYO; MACHADO, 2015), os quais mostraram uma melhor descrição dos dados as equações de Elovich para os híbridos Bent-C₁₂py-100% e Bent-C₁₆py-100%; e pseudo-segunda-ordem para Bent-C₁₂py-200% e Bent-C₁₆py-200%, respectivamente.

O modelo de Elovich descreve um processo de quimissorção e considera a heterogeneidade da superfície do adsorvente (LIMA; ADEBAYO; MACHADO, 2015; MCLINTOCK, 1967).

Tabela 2.6 – Parâmetros cinéticos obtidos a partir dos modelos pseudo-primeira-ordem, pseudo-segunda-ordem e Elovich, para adsorção do diclofenaco nas bentonitas organofílicas a 25 °C, pH 6,0 e 100 mg L⁻¹

Pseudo-primeira-ordem					
Sólido	$q_{e(exp)}$ (mg g ⁻¹)	k_1 (min ⁻¹)	q_e (mg g ⁻¹)	R ²	DP (mg g ⁻¹)
Bent-C ₁₂ py-100%	5,50	2,84 ± 0,65	5,01 ± 0,13	0,9242	0,410
Bent-C ₁₆ py-100%	8,98	3,54 ± 0,82	8,36 ± 0,20	0,9573	0,554
Bent-C ₁₂ py-200%	12,98	2,18 ± 0,12	12,80 ± 0,09	0,9938	0,293
Bent-C ₁₆ py-200%	38,71	4,06 ± 0,33	38,53 ± 0,27	0,9950	0,814
Pseudo-segunda-ordem					
Sólido	$q_{e(exp)}$ (mg g ⁻¹)	k_2 (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	q_e (mg g ⁻¹)	R ²	DP (mg g ⁻¹)
Bent-C ₁₂ py-100%	5,50	0,99 ± 0,25	5,18 ± 0,11	0,9641	0,282
Bent-C ₁₆ py-100%	8,98	0,81 ± 0,25	8,54 ± 0,16	0,9752	0,422
Bent-C ₁₂ py-200%	12,98	0,35 ± 0,01	13,06 ± 0,05	0,9985	0,141
Bent-C ₁₆ py-200%	38,71	0,33 ± 0,02	38,95 ± 0,11	0,9993	0,308
Elovich					
Sólido	α (10 ⁶ mg g ⁻¹ min ⁻¹)	β (g mg ⁻¹)	R ²	DP (mg g ⁻¹)	
Bent-C ₁₂ py-100%	1,07 ± 0,66	3,56 ± 0,13	0,9983	0,061	
Bent-C ₁₆ py-100%	44,5 ± 33,4	2,57 ± 0,09	0,9992	0,076	
Bent-C ₁₂ py-200%	84,97 ± 377,04	1,73 ± 0,38	0,9622	0,727	
Bent-C ₁₆ py-200%	9,48.10 ¹⁵ ± 133,78.10 ¹⁵	1,40 ± 0,37	0,9915	1,061	

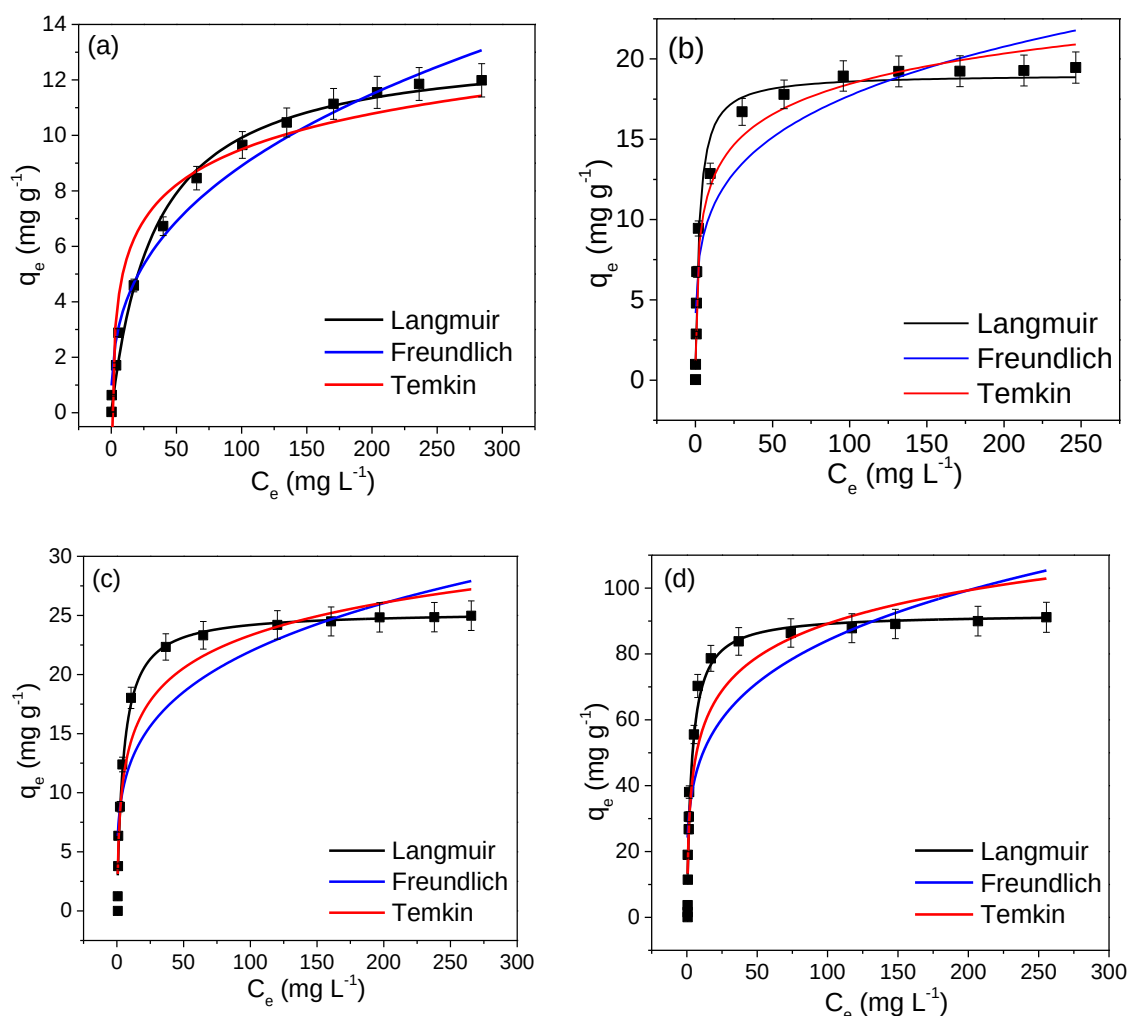
Fonte: Próprio autor

2.4.7.4 Isotermas de adsorção

As isotermas de equilíbrio das organobentonitas para adsorção do diclofenaco foram obtidas utilizando os parâmetros de pH, dosagem de adsorvente e tempo de contato ótimos obtidos para cada sólido, na faixa de concentração inicial do fármaco de 1-500 mg L⁻¹.

As isotermas estão apresentadas na Figura 2.10 e mostraram, inicialmente, um acréscimo da quantidade adsorvida (q_e) com o aumento da concentração do fármaco, atingindo o equilíbrio nas concentrações iniciais (C_i) de 350 mg L⁻¹ para Bent-C₁₆py-100% e Bent-C₁₂py-200%, 300 mg L⁻¹ para Bent-C₁₆py-200% e 450 mg L⁻¹ para Bent-C₁₂py-100%. As capacidades máximas de adsorção foram iguais a 13,02 mg g⁻¹, 21,74 mg g⁻¹, 25,50 mg g⁻¹ e 91,13 mg g⁻¹ para Bent-C₁₂py-100%, Bent-C₁₆py-100%, Bent-C₁₂py-200% e Bent-C₁₆py-200%, respectivamente.

Figura 2.10 – Isotermas e adsorção e ajuste dos dados aos modelos de Langmuir, Freundlich e Temkin para adsorção do diclofenaco pelos sólidos a) Bent-C₁₂py-100%, (b) Bent-C₁₆py-100%, (c) Bent-C₁₂py-200% e (d) Bent-C₁₆py-200%, a 25 °C e pH 6,0



Fonte: Próprio autor

Esses resultados foram comparados às capacidades de adsorção do diclofenaco de outras argilas organofílicas (Tabela 2.7) obtidas através da metodologia convencional em um período de 15 a 72 h de reação, e mostram o bom desempenho das alquilpiridínio bentonitas obtidas neste estudo, em apenas 5 minutos, por irradiação em MO. A necessidade de um longo tempo de preparação representa ainda uma limitação para utilização das argilas organofílicas em escala industrial (YAPAR, 2009), no entanto, o emprego do aquecimento por micro-ondas viabiliza a obtenção e aplicação desses sistemas de forma rápida e reprodutível.

Tabela 2.7 – Capacidade de adsorção do diclofenaco de sódio em montmorillonitas organofílicas de acordo com a literatura nas respectivas condições experimentais

Argila	Surfactante catiônico/ α (%)*	d_{001} (nm)	Condições experimentais	$q_{e(exp)}$ (mg g ⁻¹)	Referência
Mt-Na ⁺ (76,4 cmol kg ⁻¹)	Benzildimetiltetradecilamônio (BDTA)/ 400 e hexadeciltrimetilamônio (C ₁₆)/ 400	Mt-BDTA-400% = 3,45 Mt-C ₁₆ - 400% = 3,45	pH: 6,5 C _i = 10 mg L ⁻¹ -2000 mg L ⁻¹ m de argila: 100 mg V = 50 mL t = 24 h T = 25 °C	Mt-BDTA-400% = 60,44 Mt-C ₁₆ -400% = 49,31	Oliveira <i>et al.</i> (2017)
Mt-Na ⁺ (76,4 cmol kg ⁻¹)	BDTA/ 40, 100 e 400	Mt-BDTA-400% = 3,45 Mt-BDTA-100% = 1,83 Mt-BDTA-40% = 1,45	pH: 6,5 C _i = 10 mg L ⁻¹ -2000 mg L ⁻¹ m de argila: 100 mg V = 50 mL t = 24 h	Mt-BDTA-400% = 60,44 Mt-BDTA-100% = 37,86 Mt-BDTA-40% = 16,10	Oliveira e Guégan (2016)
Mt-Na ⁺ (120,0 cmol kg ⁻¹)	C ₁₆ / 50, 100 e 200	-	pH > 5,0 C _i ≈ 159 mg L ⁻¹ - 1590 mg L ⁻¹ m de argila: 70 mg V = 20 mL t = 24 h	Mt-C ₁₆ -200% = 318,13 Mt-C ₁₆ -100% = 143,15 Mt-C ₁₆ -50% = 105,00	Sun <i>et al.</i> (2017a)
Mt-Na ⁺ (80,0 cmol kg ⁻¹)	Octadeciltrimetilamônio (C ₁₈)/ -	-	pH não informado C _i = 50–1000 mg L ⁻¹ m de argila: 500 mg V = 100 mL t = 3 h	Mt-C ₁₈ ≈ 146,8	Karaman <i>et al.</i> (2012)
Bent (69,35 cmol kg ⁻¹)	C ₁₆ / 100	-	pH: 7,0 C _i = 1–20 mg L ⁻¹ m de argila: 100 mg V = 50 mL t = 24 h T = 25 °C	Bent-C ₁₆ -100% = 10,00	Thanhminglia na (2015)
Bent-Ca ²⁺ (138,6 cmol kg ⁻¹)	C ₁₆ / ~ 260	Bent-C ₁₆ -260% = 3,34	pH: 7,0 C _i = 50–1500 mg L ⁻¹ m de argila: não informado V = 40 mL t = 7 dias T = 25 °C	Bent-C ₁₆ -260% ≈ 390,00	Martinez-Costa, Leyva-Ramos e Padilla-Ortega (2018)
Bent organofílica comercial	Dialquil dimetilamônio (DMA)	Bent-DMA = 1,32	pH não informado C _i ≈ 31,8 – 954,4 mg L ⁻¹	Bent-DMA = 42,30	Maia <i>et al.</i> (2019)

			m de argila: 500 mg V = 50 mL t = 24 h T = 30 °C		
Bent (103,4 cmol kg ⁻¹)	C ₁₆ / 50, 100 e 200	Bent-C ₁₆ -200% = 2,07 Bent-C ₁₆ -100% = 2,05 Bent-C ₁₆ -50% = 1,84	pH ~ 7,0 C _i não informada m de argila: 20 mg V = 20 mL t = 24 h T = 23 ± 6,0 °C	Bent-C ₁₆ -200% = 600,60** Bent -C ₁₆ -100% = 193,40** Bent-C ₁₆ -50% = 120,10**	Ghemit <i>et al.</i> (2019)
Bent-Na ⁺ (74,6)	Dodecilpiridínio (C ₁₂ py)/ 100 e 200	Bent-C ₁₂ py-100% = 1,56 Bent-C ₁₂ py-200% = 1,66	pH = 6,0 C _i = 1-500 mg L ⁻¹ m de argila: Bent-C ₁₂ py-100% = 300 mg Bent-C ₁₂ py-200% = 150 mg V = 20 mL t: Bent-C ₁₂ py-100% = 60 min Bent-C ₁₂ py-200% = 10 min T = 25°C	Bent-C ₁₂ py-100% = 13,02 Bent-C ₁₂ py-200% = 25,50	Presente estudo
	Hexadecilpiridínio (C ₁₆ py)/ 100 e 200	Bent-C ₁₆ py-100% = 1,74 Bent-C ₁₆ py-200% = 2,13	pH = 6,0 C _i = 1-500 mg L ⁻¹ m de argila: Bent-C ₁₆ py-100% = 200 mg Bent-C ₁₆ py-200% = 50 mg V = 20 mL t: Bent-C ₁₆ py-100% = 60 min Bent-C ₁₆ py-200% = 10 min T = 25°C	Bent-C ₁₂ py-100% = 19,30 Bent-C ₁₂ py-200% = 91,13	Presente estudo

*Quantidade de surfactante em relação a CTC da argila;**Valores de q_{máx} obtidos pelo ajuste dos dados ao modelo de Langmuir.

Para o mesmo tipo de surfactante a quantidade de fármaco adsorvida aumentou progressivamente com o valor de espaçamento basal e conteúdo orgânico, assim como observado para outras montmorillonitas organofílicas preparadas com hexadeciltrimetilamônio (GHEMIT *et al.*, 2019; SUN *et al.*, 2017a).

Além disso, de acordo com a literatura, fatores como a natureza do surfactante, densidade de empacotamento, quantidade incorporada e organização do cátion orgânico na região interlamelar podem influenciar na capacidade de adsorção do fármaco em meio aquoso (OLIVEIRA *et al.*, 2017; OLIVEIRA; GUÉGAN, 2016). Essa dependência também foi descrita para algumas montmorillonitas organofílicas derivadas de cátions de piridínio na adsorção de outros contaminantes orgânicos (CHEN *et al.*, 2005; GU *et al.*, 2014; LUO *et al.*, 2015) e inorgânicos (LUO *et al.*, 2017), em que as diferentes características apresentadas pelos híbridos influenciaram na sua afinidade pelo poluente, e em alguns casos nos mecanismos de interação.

Esses fatores podem contribuir para os valores de q_e obtidos pelas organobentonitas deste estudo, entre os quais a densidade de empacotamento e organização dos cátions alquilpiridínicos no interior das camadas podem estar relacionadas à eficiência de adsorção do diclofenaco de sódio pelos sólidos Bent-C₁₂py-100%, Bent-C₁₆py-100% e Bent-C₁₂py-100% que possuem quantidades próximas dos surfactante incorporados (~90% da CTC), porém diferem nos valores de d_{001} e tamanho dos cátions (HEINZ, 2011; HEINZ *et al.*, 2007). Para a amostra Bent-C₁₆py-100% o elevado conteúdo orgânico e carga superficial positiva, mostrados nos resultados de análise elementar de CNCl e potencial zeta, respectivamente, contribuíram para a adsorção superior do diclofenaco em relação as demais organobentonitas.

Além da boa eficiência de adsorção apresentados pelas organobentonitas, a escolha e utilização de um determinado adsorvente depende ainda de fatores como biocompatibilidade com o ecossistema e capacidade de regeneração ou reciclagem (BISWAS *et al.*, 2019; MOMINA; SHAHADAT; ISAMIL, 2018), que não foram avaliados nesse estudo.

Os dados foram avaliados segundo os modelos de adsorção de Langmuir, Freundlich e Temkin e os parâmetros obtidos estão sumarizados na Tabela 2.8. A partir dos valores de R^2 e DP observou-se um melhor ajuste dos dados experimentais ao modelo Langmuir para todas as organobentonitas, indicando que quimissorção pode ser o mecanismo predominante na adsorção de diclofenaco.

Tabela 2.8 – Parâmetros de adsorção do diclofenaco pelas bentonitas organofílicas a 25 °C e pH 6,0 de acordo com os modelos de Langmuir, Freundlich e Temkin

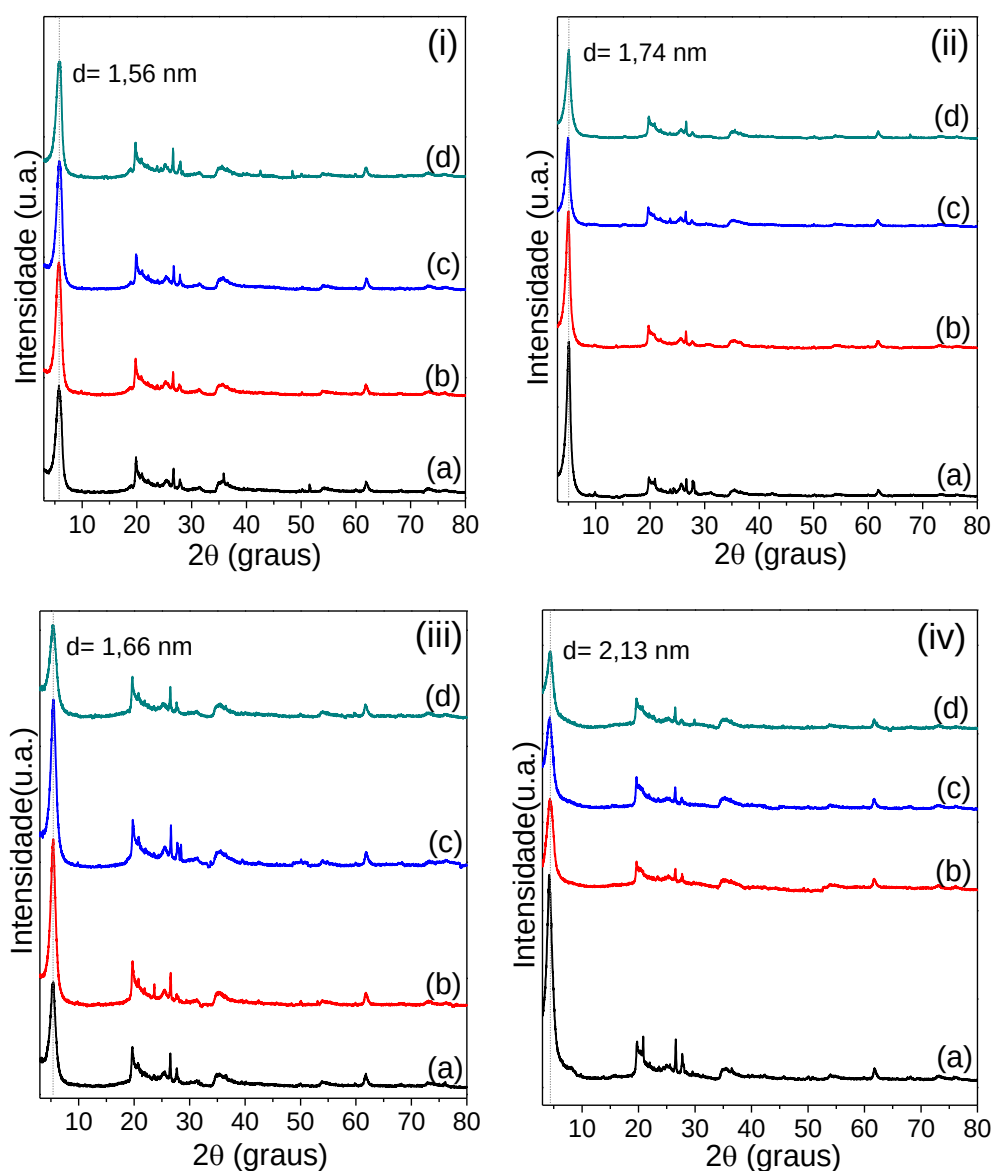
Langmuir					
Sólido	$q_e^{(exp)}$ (mg g ⁻¹)	$q_{máx}$ (mg g ⁻¹)	K_L (10 ⁻¹ L mg ⁻¹)	R ²	DP (mg g ⁻¹)
Bent-C ₁₂ py-100%	13,02 ± 0,65	13,26 ± 0,35	0,30 ± 0,03	0,9917	0,41
Bent-C ₁₆ py-100%	19,30 ± 0,96	19,05 ± 0,43	4,00 ± 0,56	0,9806	1,05
Bent-C ₁₂ py-200%	25,50 ± 1,02	25,33 ± 0,53	2,11 ± 0,24	0,9843	1,23
Bent-C ₁₆ py-200%	91,13 ± 1,82	92,20 ± 2,68	2,91 ± 0,39	0,9704	6,15
Freundlich					
Sólido	n	K_F (mg g ⁻¹)(mg L ⁻¹) ^{-1/n}	R ²	DP (mg g ⁻¹)	
Bent-C ₁₂ py-100%	2,71 ± 0,21	1,63 ± 0,23	0,9767	0,70	
Bent-C ₁₆ py-100%	4,37 ± 0,60	6,17 ± 0,91	0,8943	2,47	
Bent-C ₁₂ py-200%	4,10 ± 0,65	7,10 ± 1,33	0,8533	3,76	
Bent-C ₁₆ py-200%	4,16 ± 0,67	27,82 ± 4,81	0,7961	16,14	
Temkin					
Sólido	b_T (10 ² J mol ⁻¹)	A_T (L mg ⁻¹)	R ²	DP (mg g ⁻¹)	
Bent-C ₁₂ py-100%	13,61 ± 1,02	1,70 ± 0,56	0,9366	1,31	
Bent-C ₁₆ py-100%	9,22 ± 0,40	8,60 ± 1,90	0,9766	1,16	
Bent-C ₁₂ py-200%	6,20 ± 0,40	3,43 ± 0,99	0,9498	2,20	
Bent-C ₁₆ py-200%	1,70 ± 0,13	4,41 ± 1,38	0,9156	10,38	

Fonte: Próprio autor

2.4.7.5 Caracterização dos híbridos organobentonitas/diclofenaco

Os híbridos organobentonitas/diclofenaco foram caracterizados por difratometria de raios-X e espectroscopia de absorção na região do infravermelho. Os difratogramas de raios X das organobentonitas após a interação com o fármaco nas concentrações iniciais (C_i) de 10, 100 e 500 mg L⁻¹ estão apresentados na Figura 2.11 e não mostraram variação do espaçamento basal, assim como observado na literatura para outras montmorillonitas organofílicas (OLIVEIRA *et al.*, 2017; OLIVEIRA; GUÉGAN, 2016; SUN *et al.*, 2017a).

Figura 2.11 – Difratoogramas de raios X das bentonitas organofílicas (i) Bent- $C_{12}py$ -100%, (ii) Bent- $C_{16}py$ -100%, (iii) Bent- $C_{12}py$ -200% e (iv) Bent- $C_{16}py$ -200% (a) antes e após adsorção do diclofenaco nas concentrações iniciais de (b) 10 mg L⁻¹, (c) 100 mg L⁻¹ e (d) 500 mg L⁻¹



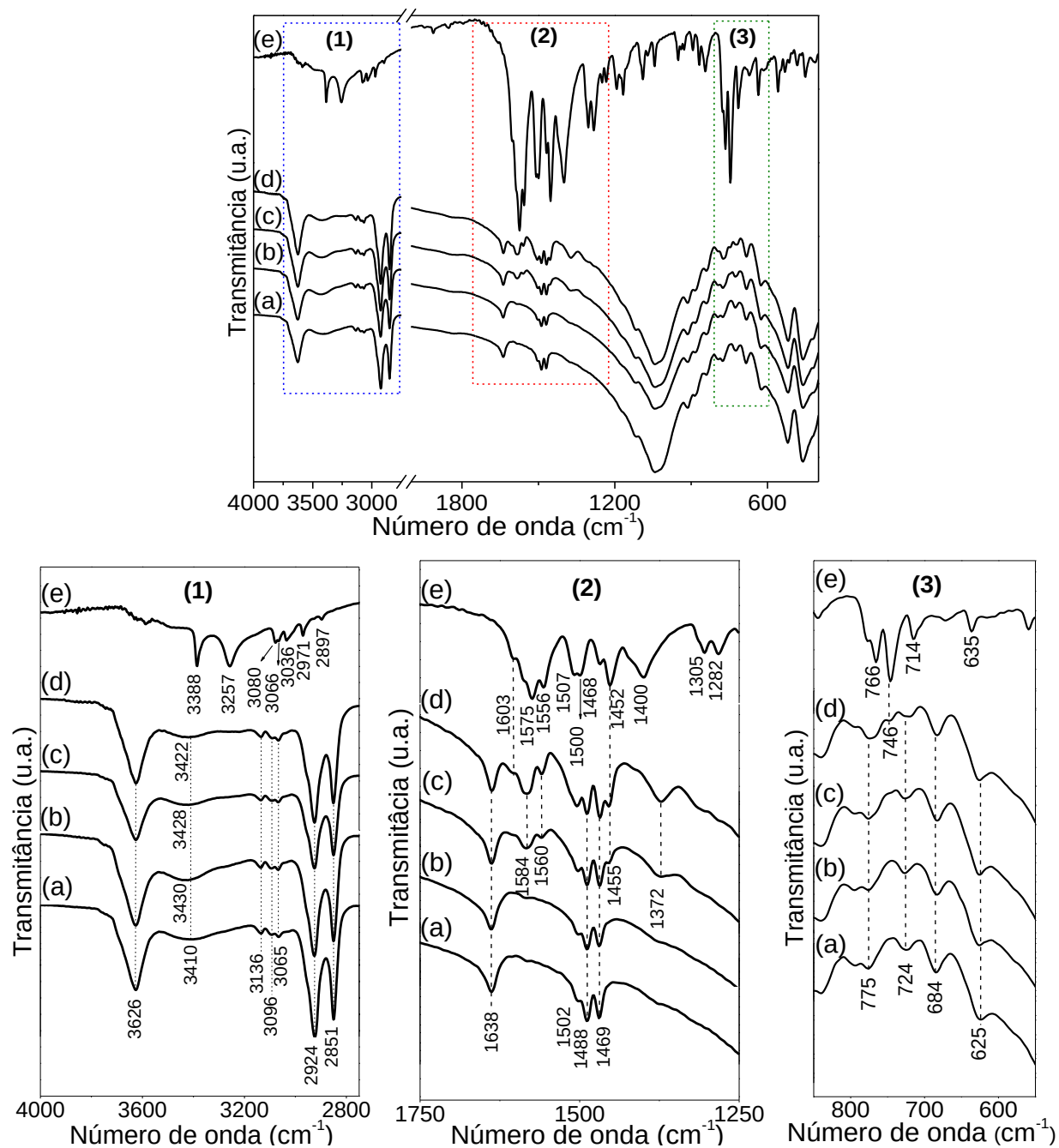
Para série derivada do $C_{12}py^+$, espera-se que o híbrido obtido a partir de 200% da CTC da Bent apresente uma menor densidade de empacotamento dos cátions orgânicos na região interlamelar, considerando o maior valor de d_{001} (1,66 nm) em relação ao obtido utilizando 100% da CTC ($d_{001} = 1,56$ nm), e incorporação do cátion orgânico iguais a 0,70 mmol g⁻¹ e 0,66 mmol g⁻¹, respectivamente (HEINZ, 2011; HEINZ *et al.*, 2007). Dessa forma, tanto a densidade de empacotamento como os diferentes arranjos dos cátions na região interlamelar podem ter influenciado na capacidade de adsorção do diclofenaco.

No sólido Bent-C₁₆py-200%, a situação é diferente uma vez que o espaçamento basal foi 2,13 nm e a incorporação do cátion orgânico foi superior a CTC (0,84 mmol g⁻¹), associado presença do par iônico C₁₆pyCl. Para essa organobentonita a liberação de íons cloreto durante a adsorção do diclofenaco foi verificada, indicando que o mecanismo de interação envolve a troca entre os ânions em solução, assim como proposto para alguns sistemas similares (CHITRAKAR *et al.*, 2012; LUO; HIRAJIMA; SASAKI, 2016).

A literatura mostra que os íons Cl⁻ em uma montmorillonita contendo uma quantidade C₁₆py⁺ acima da CTC estão localizados principalmente na região intermediária do espaço interlamelar (MELESHYN; BUNNENBERG, 2006), e podem funcionar como sítios acessíveis para adsorção de espécies aniônicas, como o diclofenaco.

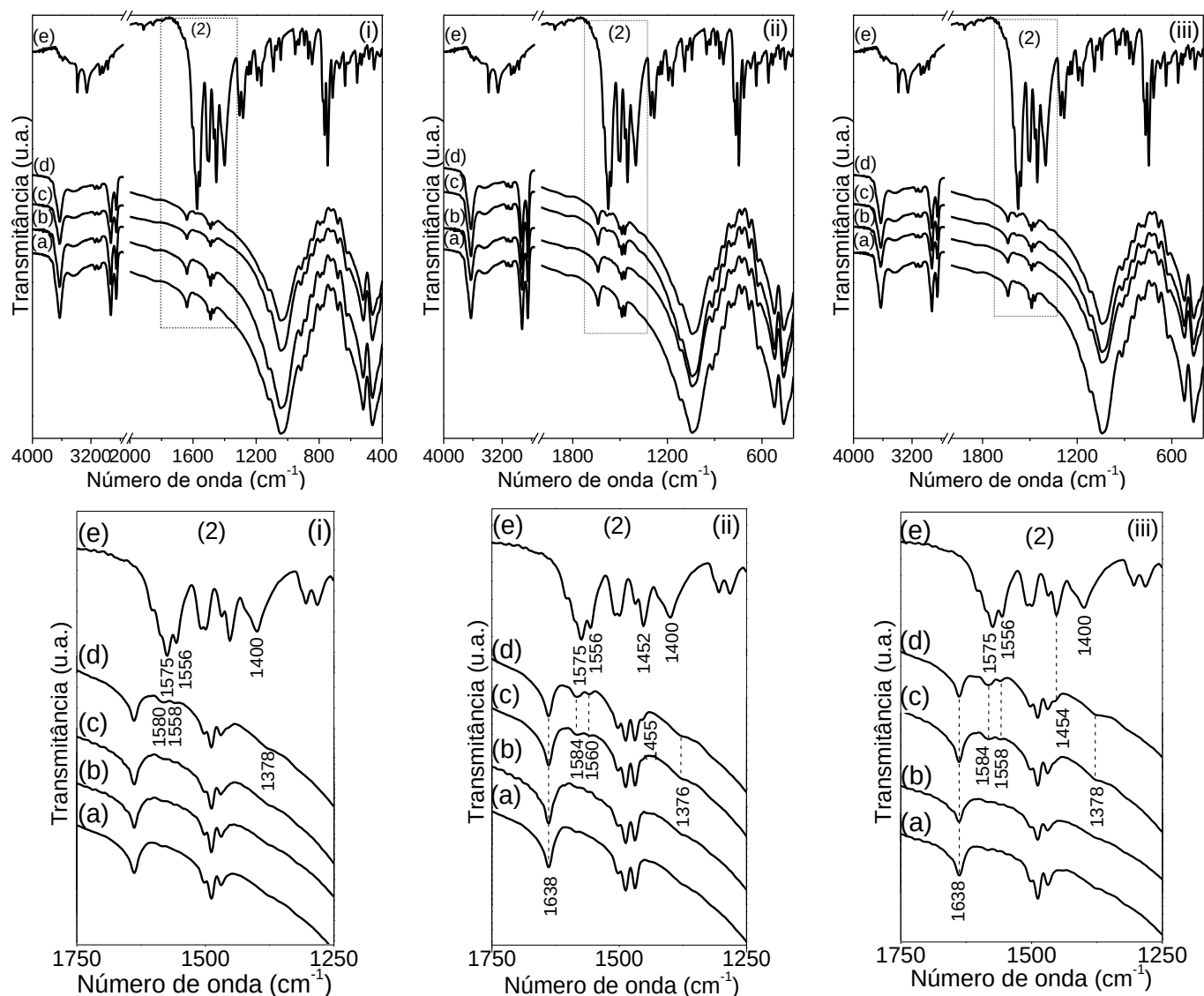
Os espectros de infravermelho do diclofenaco e dos sólidos originados após o processo de adsorção nas concentrações iniciais do fármaco iguais a 10, 100 e 500 mg L⁻¹ também foram obtidos e divididos em três regiões principais, como mostrado na Figura 2.12, para a série da Bent-C₁₆py-200% e na Figura 2.13 para as séries dos sólidos Bent-C₁₂py-200%, Bent-C₁₆py-100% e Bent-C₁₂py-200%.

Figura 2.12 – Espectros de infravermelho da a) Bent- C_{16} py-200% antes e após a adsorção do fármaco nas concentrações iniciais de (b) 10 mg L⁻¹, (c) 100 mg L⁻¹ and (d) 500 mg L⁻¹; e do (e) diclofenaco de sódio livre



Fonte: Próprio autor

Figura 2.13 - Espectros de infravermelho das bentonitas organofílicas (i) Bent-C₁₂py-100%, (ii) Bent-C₁₆py-100%, (iii) Bent-C₁₂py-200% e (a) antes e após a adsorção do fármaco nas concentrações iniciais de (b) 10 mg L⁻¹, (c) 100 mg L⁻¹ and (d) 500 mg L⁻¹; e do (e) diclofenaco de sódio livre



Fonte: Próprio autor

Na primeira região do espectro ($4000\text{--}2750\text{ cm}^{-1}$), o diclofenaco apresenta bandas em 3388 cm^{-1} e 3257 cm^{-1} referentes ao estiramento do grupo N-H livre e envolvido em ligações de hidrogênio intramoleculares (N-H $\cdots$ O) (KOVALA-DEMERTZI; DIMITRIS; TERZIS, 1993; LIN-VIEN *et al.*, 1991), respectivamente, entre 3080 cm^{-1} e 3036 cm^{-1} associadas às vibrações $\nu(\text{C-H})$ do anel aromático, e as bandas em 2971 cm^{-1} e 2897 cm^{-1} relacionadas aos estiramentos antissimétricos e simétricos dos grupos CH₂ alifáticos (LIN-VIEN *et al.*, 1991). Nessa região, no espectro de infravermelho do sólido Bent-C₁₆-200% contendo o fármaco foi possível observar um deslocamento da banda de estiramento H₂O para altas frequências, inicialmente observada em 3410 cm^{-1} , cuja variação foi de 3430 cm^{-1} a 3422 cm^{-1} quando a

quantidade adsorvida aumentou de 3,71 mg g⁻¹ (C_i = 10 mg L⁻¹) para 91,13 mg g⁻¹ (C_i = 500 mg L⁻¹).

Na região 2 (1750-1250 cm⁻¹), o fármaco exibiu absorções características dos modos de estiramento do anel benzênico em 1603 cm⁻¹ e 1556 cm⁻¹, em 1507 cm⁻¹ e 1500 cm⁻¹, referentes à deformação da ligação C-N-H da amina secundária ligada ao anel aromático, 1468 cm⁻¹ e 1452 cm⁻¹ devido ao estiramento C-N e deformação C-H (anel aromático), e em 1305 cm⁻¹ referente às vibrações de deformação do grupo CH₂ (ILIESCU; BAIA; KIEFER, 2004; LIN-VIEN *et al.*, 1991). As bandas de estiramento do anel benzênico do fármaco foram exibidas em 1558 cm⁻¹ nos sólidos Bent-C₁₂-100% e Bent-C₁₆-100%, e em 1560 cm⁻¹ Bent-C₁₂-200% e Bent-C₁₂-200%, enquanto as absorções δCH₂ foram observadas em torno de 1455 cm⁻¹.

O diclofenaco apresenta ainda absorções em 1575 cm⁻¹ e 1400 cm⁻¹ que são atribuídas aos estiramentos antissimétrico e simétrico do grupo carboxilato, respectivamente, onde a variação Δν(COO⁻) de 175 cm⁻¹ observada é característica do fármaco na forma sódica (KOVALA-DEMERTZI *et al.*, 1998). Essas bandas foram observadas em cerca de 1584 cm⁻¹ e 1372 cm⁻¹ nas organobentonitas contendo o fármaco, sugerindo a participação do grupo carboxilato (-COO⁻) no mecanismo de adsorção, provavelmente por meio de interações eletrostáticas (SUN *et al.*, 2017b, 2017c).

A possibilidade de interação eletrostática entre o diclofenaco e os sólidos Bent-C₁₂-100%, Bent-C₁₆-100% e Bent-C₁₂-200% parece ser pouco provável devido às cargas superficiais negativas apresentadas pelos mesmos em pH 6,0. Um comportamento semelhante foi observado em uma montmorillonita organofílica obtida utilizando uma concentração de C₁₆pyCl igual a 92% da CTC, na qual embora a superfície estivesse negativamente carregada e a quantidade utilizada ter sido inferior a CTC, a adsorção de ânions ReO₄⁻ foi verificada (LUO *et al.*, 2017).

Nesse caso, a interação proposta ocorreria devido à dessorção do surfactante fracamente ligado a montmorillonita, captura do ânion em solução e posterior adsorção do par C₁₆py⁺-ReO₄⁻ pela argila organofílica, possivelmente na superfície externa por meio de interações hidrofóbicas. Esse mesmo mecanismo também foi sugerido para adsorção de ânions ClO₄⁻ por uma montmorillonita modificada com o hexadecilpiridínio (LUO; HIRAJIMA; SASAKI, 2016).

Finalmente, na região 3 as bandas no espectro do diclofenaco são geralmente atribuídas aos dois anéis benzênicos presentes em sua estrutura, sendo as absorções em 766, 746, 714 cm^{-1} possivelmente associada tanto à deformação da ligação C-H (KOVALA-DEMERTZI; DIMITRIS; TERZIS, 1993) como ao padrão de substituição do anel aromático (ILIESCU; BAIA; KIEFER, 2004), e a banda em 635 cm^{-1} referente aos modos de deformação do anel (LIN-VIEN *et al.*, 1991). Nessa região apenas o híbrido Bent- C_{16} -200% exibiu um ombro em 746 cm^{-1} , quando uma elevada concentração inicial do fármaco foi utilizada.

2.4.7.6 Mecanismo de adsorção do diclofenaco

As novas propriedades das argilas organofílicas surgem devido à mudança de caráter hidrofílico para hidrofóbico, a capacidade de troca de ânions que surge como consequência do excesso de surfactante incorporado e das diferentes densidades de empacotamento e arranjo dos cátions orgânicos na região interlamelar, as quais favorecem a interação com espécies poluentes (OLIVEIRA *et al.*, 2017; OLIVEIRA; GUÉGAN, 2016). Dessa forma, as distintas características apresentadas por cada sólido contribuem de várias maneiras para adsorção do diclofenaco devido aos diferentes níveis de afinidade, como observado nos valores de $q_{\text{máx}}$.

Em um estudo teórico realizado por Meleshyn and Bunnenberg (2006) foi proposto que o arranjo pseudotrimolecular dos cátions C_{16}py^+ na montmorillonita é um pré-requisito para a sorção interlamelar de ânions, o qual é observado apenas quando o argilomineral é modificado pelo surfactante numa concentração maior ou igual à CTC e espaçamentos basais na faixa de 2,1~2,2 nm são obtidos.

Nessa condição, os íons Cl^- hidratados poderiam estar entre as lamelas compensando a carga dos cátions hexadecilpiridínio em excesso ou ainda como contra-íon dos cátions de sódio remanescentes. Esse resultado também foi observado experimentalmente em diversos trabalhos, nos quais a presença dos cátions interlamelares da montmorillonita foi verificada mesmo quando a incorporação do C_{16}py^+ foi igual ou superior a capacidade de troca catiônica, e os mesmos atuaram como sítios de troca de cátions (CHITRAKAR *et al.*, 2012; LUO; HIRAJIMA; SASAKI, 2016), em acordo com o estudo teórico proposto por Meleshyn e Bunnenberg (2006).

De acordo com os resultados de análise elementar de CNCl e difratometria de raios X, a incorporação do surfactante numa quantidade superior a CTC, presença de íons cloreto (0,154 mmol g^{-1}) e o arranjo pseudotrimolecular foram observados apenas para Bent- C_{16}py -

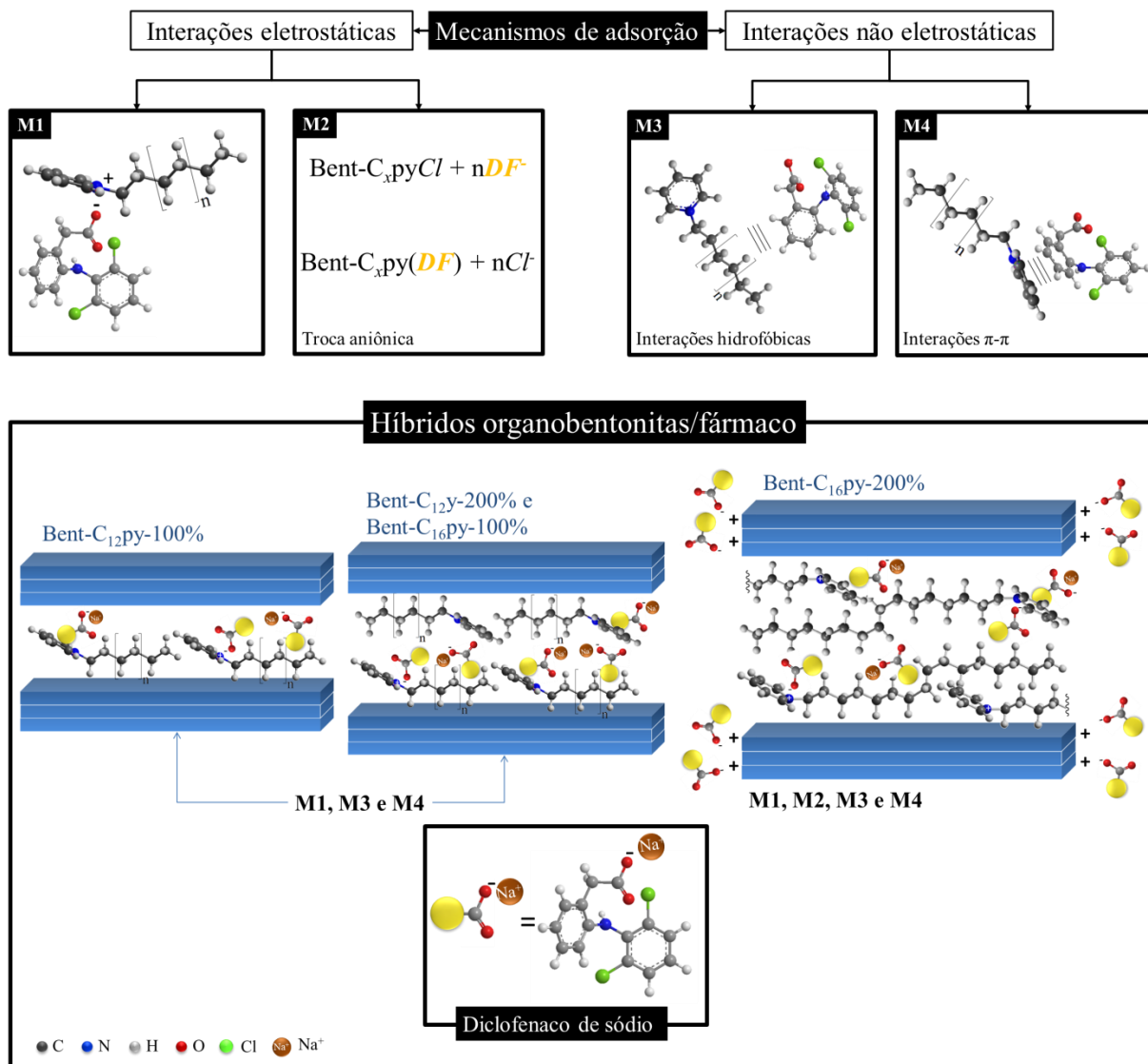
200%. Para este sólido a quantidade máxima de íons Cl^- liberada durante a adsorção do fármaco foi determinada, sendo igual a $0,145 \text{ mmol g}^{-1}$, praticamente metade da quantidade máxima adsorvida do diclofenaco ($0,291 \text{ mmol g}^{-1}$), mostrando que a troca aniônica contribuiu para o mecanismo de adsorção.

Para os outros sólidos, apesar da incorporação dos cátions alquilpiridínicos ter sido inferior a CTC da Bent, os resultados de espectroscopia de infravermelho sugeriram a possibilidade de interações eletrostáticas entre o surfactante incorporado e o grupo carboxilato do diclofenaco.

No entanto, com base nos estudos do efeito do pH na adsorção e nas medidas de PCZ das organobentonitas, interações de natureza não eletrostática também estão envolvidas no mecanismo de adsorção do fármaco. Entre elas, as interações moleculares hidrofóbicas e do tipo π - π têm sido frequentemente descritas na adsorção de compostos aromáticos por montmorillonitas modificadas com cátions alquilpiridínicos (CHANGCHAIVONG; KHAODHIAR, 2009; GU *et al.*, 2014; HUANG *et al.*, 2015), e na adsorção do diclofenaco e outros fármacos por benzildimetiltetradecilamônio-montmorillonitas (OLIVEIRA *et al.*, 2017, 2018, 2020; OLIVEIRA; GUÉGAN, 2016).

Um esquema geral dos mecanismos de interação envolvidos na adsorção do fármaco nas organobentonitas foi proposto com base na literatura (MARTINEZ-COSTA; LEYVA-RAMOS; PADILLA-ORTEGA, 2018; OLIVEIRA *et al.*, 2017; SUN *et al.*, 2017a) e nos resultados obtidos neste trabalho. Dependendo da amostra, pelo menos quatro contribuições diferentes podem estar envolvidas na adsorção do diclofenaco, conforme ilustrado na Figura 2.14.

Figura 2.14 – Proposta de mecanismo (M) de interação entre as organobentonitas e o diclofenaco (DF).



Fonte: Próprio autor

2.5 Conclusão

A utilização de micro-ondas como fonte de aquecimento para reações rápidas de modificação orgânica da Bent-Na⁺ com cátions alquilpiridínicos promoveu a obtenção de argilas organofílicas com diferentes características, que variaram em função da quantidade utilizada do cátion orgânico e do tamanho da cadeia, assim como mostrado nos resultados de CNCl e DRX.

Como consequência, as organobentonitas apresentaram diferentes capacidades de adsorção do diclofenaco de sódio em solução aquosa, que provavelmente foram influenciadas pela quantidade incorporada, densidade de empacotamento e diferentes arranjos dos

surfactantes na região interlamelar. A diferença entre esses fatores determinaram o grau de afinidade dos híbridos pelo fármaco aniônico ao longo da região interlamelar e superfície devido aos diferentes sítios de interação que podem ser formados.

Os mecanismos de interação com o fármaco consistem basicamente em interações eletrostáticas, hidrofóbicas e, possivelmente, π - π para todas as organobentonitas. O melhor desempenho de adsorção do diclofenaco pelo sólido Bent-C₁₆py-200% (91,13 mg g⁻¹) ocorreu devido ao excesso de surfactante incorporado, juntamente com os íons Cl⁻, e arranjo interlamelar de pseudotricamada que, ao contrário das demais, originaram sítios de troca aniônica, mostrando a sua versatilidade frente à adsorção de espécies aniônicas ou até mesmo neutras, diante dos diferentes sítios de interação.

2.5 Referências

- ADEYEYE, C. M.; LI, P. Diclofenac Sodium. In: Florey, Klaus (Org.). **Analytical Profiles of Drug Substances**. Academic Press, 1990. v. 19, p. 123–144.
- AMMANN, L.; BERGAYA, F.; LAGALY, G. Determination of the cation exchange capacity of clays with copper complexes revisited. **Clay Minerals**, v. 40, n. 4, p. 441–453, 2005. DOI: 10.1180/0009855054040182
- ANGGRAINI, M.; KURNIAWAN, A.; ONG, L. K.; MARTIN, M. A.; LIU, J. C.; SOETAREDJO, F. E.; INDRASWATI, N.; ISMADJI, S. Antibiotic detoxification from synthetic and real effluents using a novel MTAB surfactant-montmorillonite (organoclay) sorbent. **RSC Advances**, v. 4, n. 31, p. 16298–16311, 2014. DOI: 10.1039/c4ra00328d
- BARBOOTI, M. M.; SU, H.; PUNAMIYA, P.; SARKAR, D. Oxytetracycline sorption onto Iraqi montmorillonite. **International Journal of Environmental Science and Technology**, v. 11, n. 1, p. 69–76, 2014. DOI: 10.1007/s13762-013-0361-6
- BISWAS, B.; WARR, L. N.; HILDER, E. F.; GOSWAMI, N.; RAHMAN, M. M.; CHURCHMAN, J. G.; VASILEV, K.; PAN, G.; NAIDU, R. Biocompatible functionalisation of nanoclays for improved environmental remediation. **Chemical Society Reviews**, v. 48, n. 14, p. 3740–3770, 2019. DOI: 10.1039/C8CS01019F
- BIZI, M.; EL BACHRA, F. E. Evaluation of the ciprofloxacin adsorption capacity of common industrial minerals and application to tap water treatment. **Powder Technology**, v. 362, p. 323–333, 2020. DOI: 10.1016/j.powtec.2019.11.047
- BORS, J.; DULTZ, S.; RIEBE, B. Retention of radionuclides by organophilic bentonite. **Engineering Geology**, v. 54, p. 195–206, 1999.

BRIGATTI, M. F.; GALÁN, E.; THENG, B. K. G. Structure and mineralogy of clay minerals. In: BERGAYA, F.; LAGALY, G. (Orgs.). **Handbook of Clay Science**. 2. ed. Amsterdam: Elsevier, 2013. cap. 2, p. 21–81.

BRITO, D. F.; SILVA FILHO, E. C.; FONSECA, M. G.; JABER, M. Organophilic bentonites obtained by microwave heating as adsorbents for anionic dyes. *Journal of **Environmental Chemical Engineering***, v. 6, n. 6, p. 7080–7090, 2018. DOI: 10.1016/j.jece.2018.11.006

CAVALCANTI, G. R. S.; FONSECA, M. G.; DA SILVA FILHO, E. C.; JABER, M. Thiabendazole/bentonites hybrids as controlled release systems. ***Colloids and Surfaces B: Biointerfaces***, v. 176, p. 249–255, 2019. DOI: 10.1016/j.colsurfb.2018.12.030

CHANGCHAIVONG, S.; KHAODHIAR, S. Adsorption of naphthalene and phenanthrene on dodecylpyridinium-modified bentonite. ***Applied Clay Science***, v. 43, n. 3–4, p. 317–321, 2009. DOI: 10.1016/j.clay.2008.09.012

CHAUHAN, M.; SAINI, V. K.; SUTHAR, S. Ti-pillared montmorillonite clay for adsorptive removal of amoxicillin, imipramine, diclofenac-sodium, and paracetamol from water. ***Journal of Hazardous Materials***, v. 399, p. 122832, 2020a. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2020.122832

CHAUHAN, M.; SAINI, V. K.; SUTHAR, S. Enhancement in selective adsorption and removal efficiency of natural clay by intercalation of Zr-pillars into its layered nanostructure. ***Journal of Cleaner Production***, v. 258, p. 120686, 2020b. DOI: 10.1016/j.jclepro.2020.120686

CHAUHAN, M.; SAINI, V. K.; SUTHAR, S. Removal of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) from water by adsorption on aluminum pillared clay. ***Journal of Porous Materials***, v. 27, p. 383–393, 2020c. DOI: 10.1007/s10934-019-00817-8

CHEN, B.; ZHU, L.; ZHU, J.; XING, B. Configurations of the bentonite-sorbed myristylpyridinium cation and their influences on the uptake of organic compounds. ***Environmental Science and Technology***, v. 39, n. 16, p. 6093–6100, 2005. DOI: 10.1021/es0502674

CHIEN, S. H.; CLAYTON, W. R. Application of Elovich equation to the kinetics of phosphate release and sorption in soils1. ***Soil Science Society of America Journal***, v. 44, p. 265–268, 1984. DOI: 10.2136/sssaj1980.03615995004400020013x

CHITRAKAR, R.; MAKITA, Y.; HIROTSU, T.; SONODA, A. Montmorillonite modified with hexadecylpyridinium chloride as highly efficient anion exchanger for perchlorate ion. ***Chemical Engineering Journal***, v. 191, p. 141–146, 2012. DOI: 10.1016/j.cej.2012.02.085

DOHRMANN, R. Cation exchange capacity methodology I: An efficient model for the detection of incorrect cation exchange capacity and exchangeable cation results. ***Applied Clay Science***, v. 34, n. 1–4, p. 31–37, 2006. DOI: 10.1016/j.clay.2005.12.006

- DULTZ, S.; BORS, J. Organophilic bentonites as adsorbents for radionuclides II. Chemical and mineralogical properties of HDPy-montmorillonite. **Applied Clay Science**, v. 16, p. 15–29, 2000.
- FRANÇA, D. B.; TORRES, S. M.; FILHO, E. C. S.; FONSECA, M. G.; JABER, M. Understanding the interactions between ranitidine and magadiite: Influence of the interlayer cation. **Chemosphere**, v. 222, p. 980–990, 2019. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2019.01.154
- FREUNDLICH, H. M. F. Over the adsorption in solution. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 57, p. 385–471, 1906.
- GHEMIT, R.; MAKHLOUFI, A.; DJEBRI, N.; FLILISSA, A.; ZERROUAL, L.; BOUTAHALA, M. Adsorptive removal of diclofenac and ibuprofen from aqueous solution by organobentonites: Study in single and binary systems. **Groundwater for Sustainable Development**, v. 8, p. 520–529, 2019. DOI: 10.1016/j.gsd.2019.02.004
- GREENLAND, D. J.; QUIRK, J. P. Adsorption of 1-n-alkyl pyridinium bromides by montmorillonite. **Clays and Clay Minerals**, v. 9, p. 484–499, 1962.
- GU, Z.; GAO, M.; LUO, Z.; LU, L.; YE, Y.; LIU, Y. Bis-pyridinium dibromides modified organo-bentonite for the removal of aniline from wastewater : A positive role of π - π polar interaction. **Applied Surface Science**, v. 290, p. 107–115, 2014. DOI: 10.1016/j.apsusc.2013.11.008
- GUÉGAN, R.; DE OLIVEIRA, T.; LE GLEUHER, J.; SUGAHARA, Y. Tuning down the environmental interests of organoclays for emerging pollutants: Pharmaceuticals in presence of electrolytes. **Chemosphere**, v. 239, 2020. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2019.124730
- GULEN, B.; DEMIRCIVI, P. Adsorption properties of flouroquinolone type antibiotic ciprofloxacin into 2:1 dioctahedral clay structure: Box-Behnken experimental design. **Journal of Molecular Structure**, v. 1206, p. 127659, 2020. DOI: 10.1016/j.molstruc.2019.127659
- HE, H.; MA, L.; ZHU, J.; FROST, R. L.; THENG, B. K. G.; BERGAYA, F. Synthesis of organoclays: A critical review and some unresolved issues. **Applied Clay Science**, v. 100, p. 22–28, 2014. DOI: 10.1016/j.clay.2014.02.008
- HE, H.; MA, Y.; ZHU, J.; YUAN, P.; QING, Y. Organoclays prepared from montmorillonites with different cation exchange capacity and surfactant configuration. **Applied Clay Science**, v. 48, n. 1–2, p. 67–72, 2010. DOI: 10.1016/j.clay.2009.11.024
- HEINZ, H. Alkylammonium chains on layered clay mineral surfaces. In: GALIMBERTI, M. (Org.). **Rubber-Clay Nanocomposites** (Science, Technology, and Applications). Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc., 2011. p. 101–125.
- HEINZ, H.; VAIA, R. A.; KRISHNAMOORTI, R.; FARMER, B. L. Self-assembly of alkylammonium chains on montmorillonite: Effect of chain length, head group structure, and cation exchange capacity. **Chemistry of Materials**, v. 19, n. 1, p. 59–68, 2007. DOI: 10.1021/cm062019s

- HERRERA, P.; BURGHARDT, R.; HUEBNER, H. . J.; PHILLIPS, T. D. The efficacy of sand-immobilized organoclays as filtration bed materials for bacteria. **Food Microbiology**, v. 21, n. 1, p. 1–10, 2004. DOI: 10.1016/S0740-0020(03)00050-9
- HO, Y. S.; MCKAY, G. Pseudo-second order model for sorption processes. **Process Biochemistry**, v. 34, n. 5, p. 451–465, 1999. DOI: 10.1016/S0032-9592(98)00112-5
- HUANG, Y.; HUANG, J.; CAI, J.; LIN, W.; LIN, Q.; WU, F.; LUO, J. Carboxymethyl chitosan/clay nanocomposites and their copper complexes: Fabrication and property. **Carbohydrate Polymers**, v. 134, p. 390–397, 2015. DOI: 10.1016/j.carbpol.2015.07.089
- ILIESCU, T.; BAIA, M.; KIEFER, W. FT-Raman, surface-enhanced Raman spectroscopy and theoretical investigations of diclofenac sodium. **Chemical Physics**, v. 298, n. 1–3, p. 167–174, 2004. DOI: 10.1016/j.chemphys.2003.11.018
- KARAMAN, R.; KHAMIS, M.; QURIED, M.; HALABIEH, R.; MAKHARZEH, I.; MANASSRA, A.; ABBADI, J.; QTAIT, A.; BUFO, S. A.; NASSER, A.; NIR, S.; BUFOD, S. A.; NASSER, A.; NIR, S. Removal of diclofenac potassium from wastewater using clay-micelle complex. **Environmental Technology**, v. 33, n. 11, p. 1279–1287, 2012. DOI: 10.1080/09593330.2011.619582
- KOVALA-DEMERTZI, D.; DIMITRIS, M.; TERZIS, A. Metal complexes of the anti-inflammatory drug sodium [2-[(2, 6-dichlorophenyl)amino]phenyl]acetate (diclofenac sodium). Molecular and crystal structure of cadmium diclofenac. **Polyhedron**, v. 12, n. 11, p. 1361–1370, 1993. DOI: org/10.1016/S0277-5387(00)84327-2
- KOVALA-DEMERTZI, D.; HADJIKAKOU, S. K.; DEMERTZIS, M. A.; DELIGIANNAKIS, Y. Metal ion–drug interactions. Preparation and properties of manganese (II), cobalt (II) and nickel (II) complexes of diclofenac with potentially interesting anti-inflammatory activity: Behavior in the oxidation of 3,5-di-tert-butyl-o-catechol. **Journal of Inorganic Biochemistry**, v. 69, p. 223–229, 1998.
- LAGERGREN, S. Zur theorie der sogenannten adsorption geloster kungliga svenska vetenskapsakdemien. **Handlingar**, v. 24, p. 1–39, 1898.
- LANGMUIR, I. The adsorption of gases on plane surfaces of glass mica and platinum. *Journal of the American Chemical Society*, v. 40, n. 9, p. 1361–1403, 1918. DOI: 10.1021/ja02242a004
- LEVY, L.; IZBITSKI, A.; MISHAEL, Y. G. Enhanced gemfibrozil removal from treated wastewater by designed “loopy” clay-polycation sorbents: Effect of diclofenac and effluent organic matter. **Applied Clay Science**, v. 182, n. August, 2019. DOI: 10.1016/j.clay.2019.105278
- LI, J.; ZHU, L.; CAI, W. Characteristics of organobentonite prepared by microwave as a sorbent to organic contaminants in water. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 281, n. 1–3, p. 177–183, 2006. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2006.02.055

LIMA, É. C. C.; ADEBAYO, M. A. A.; MACHADO, F. M. M. Kinetic and Equilibrium Models of Adsorption. In: BERGMANN, C. P.; MACHADO, F. M. (Orgs.). **Carbon Nanomaterials as Adsorbents for Environmental and Biological Applications**. Suíça: Springer International Publishing, 2015. p. 33–69.

LIN-VIEN, D.; COLTHUP, N. B.; FATELEY, W. G.; GRASSELLI, J. G. **The handbook of infrared and raman characteristic frequencies of organic molecules**. 1. ed. Londres, Reino Unido: Academic Press, 1991, 503 p..

LU, L.; GAO, M.; GU, Z.; YANG, S.; LIU, Y. A comparative study and evaluation of sulfamethoxazole adsorption onto organo-montmorillonites. **Journal of Environmental Sciences**, v. 26, n. 12, p. 2535–2545, 2014. DOI: 10.1016/j.jes.2014.04.007

LUO, W.; HIRAJIMA, T.; SASAKI, K. Optimization of hexadecylpyridinium-modified montmorillonite for removal of perchlorate based on adsorption mechanisms. **Applied Clay Science**, v. 123, p. 29–36, 2016. DOI: 10.1016/j.clay.2016.01.005

LUO, W.; INOUE, A.; HIRAJIMA, T.; SASAKI, K. Synergistic effect of Sr^{2+} and ReO_4^{4-} adsorption on hexadecyl pyridinium-modified montmorillonite. **Applied Surface Science**, v. 394, p. 431–439, 2017. DOI: 10.1016/j.apsusc.2016.10.135

LUO, W.; SASAKI, K.; HIRAJIMA, T. Influence of the pre-dispersion of montmorillonite on organic modification and the adsorption of perchlorate and methyl red anions. **Applied Clay Science**, v. 154, n. May 2017, p. 1–9, 2018. DOI: 10.1016/j.clay.2017.12.032

LUO, Z.; GAO, M.; YANG, S.; YANG, Q. Adsorption of phenols on reduced-charge montmorillonites modified by bispyridinium dibromides: Mechanism, kinetics and thermodynamics studies. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 482, p. 222–230, 2015. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2015.05.014

MAGED, A.; IQBAL, J.; KHARBISH, S.; ISMAEL, I. S.; BHATNAGAR, A. Tuning tetracycline removal from aqueous solution onto activated 2:1 layered clay mineral: Characterization, sorption and mechanistic studies. **Journal of Hazardous Materials**, v. 384, p. 121320, 2020a. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2019.121320

MAGED, A.; KHARBISH, S.; ISMAEL, I. S.; BHATNAGAR, A. Characterization of activated bentonite clay mineral and the mechanisms underlying its sorption for ciprofloxacin from aqueous solution. **Environmental Science and Pollution Research**, 2020b. DOI: 10.1007/s11356-020-09267-1

MAIA, G. S.; ANDRADE, J. R.; SILVA, M. G. C.; VIEIRA, M. G. A. Adsorption of diclofenac sodium onto commercial organoclay: Kinetic, equilibrium and thermodynamic study. **Powder Technology**, v. 345, p. 140–150, 2019. DOI: 10.1016/j.powtec.2018.12.097

MALVAR, J. L.; MARTÍN, J.; ORTA, M. del M.; MEDINA-CARRASCO, S.; SANTOS, J. L.; APARICIO, I.; ALONSO, E. Simultaneous and individual adsorption of ibuprofen

metabolites by a modified montmorillonite. **Applied Clay Science**, v. 189, p. 105529, 2020. DOI: 10.1016/j.clay.2020.105529

MARTÍN, J.; ORTA, M. del M.; MEDINA-CARRASCO, S.; SANTOS, J. L.; APARICIO, I.; ALONSO, E. Evaluation of a modified mica and montmorillonite for the adsorption of ibuprofen from aqueous media. **Applied Clay Science**, v. 171, p. 29–37, 2019. DOI: 10.1016/j.clay.2019.02.002

MARTINEZ-COSTA, J. I.; LEYVA-RAMOS, R.; PADILLA-ORTEGA, E. Sorption of diclofenac from aqueous solution on an organobentonite and adsorption of cadmium on organobentonite saturated with diclofenac. **Clays and Clay Minerals**, v. 66, n. 6, p. 515–528, 2018. DOI: 10.1346/ccmn.2018.064119

MARTINEZ-COSTA, J. I.; LEYVA-RAMOS, R.; PADILLA-ORTEGA, E.; ARAGÓN-PIÑA, A.; CARRALES-ALVARADO, D. H. Antagonistic, synergistic and non-interactive competitive sorption of sulfamethoxazole-trimethoprim and sulfamethoxazole-cadmium (ii) on a hybrid clay nanosorbent. **Science of the Total Environment**, v. 640–641, p. 1241–1250, 2018. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2018.05.399

MCLINTOCK, I. S. The Elovich equation in chemisorption kinetics. **Nature**, v. 216, p. 1204–1205, 1967. DOI: 10.1002/jps

MELESHYN, A.; BUNNENBERG, C. Interlayer expansion and mechanisms of anion sorption of Na-montmorillonite modified by cetylpyridinium chloride: A Monte Carlo study. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 110, n. 5, p. 2271–2277, 2006. DOI: 10.1021/jp056178v

MOMINA; SHAHADAT, M.; ISAMIL, S. Regeneration performance of clay-based adsorbents for the removal of industrial dyes: A review. **RSC Advances**, v. 8, n. 43, p. 24571–24587, 2018. DOI: 10.1039/c8ra04290j

MUÑOZ-SHUGULÍ, C.; RODRÍGUEZ, F. J.; BRUNA, J. E.; GALOTTO, M. J.; SARANTÓPOULOS, C.; FAVARO PEREZ, M. A.; PADULA, M. Cetylpyridinium bromide-modified montmorillonite as filler in low density polyethylene nanocomposite films. **Applied Clay Science**, v. 168, p. 203–210, 2019. DOI: 10.1016/j.clay.2018.10.020

OLIVEIRA, T.; GUÉGAN, R.; THIEBAULT, T.; LE, C.; MULLER, F.; TEIXEIRA, V.; GIOVANELA, M.; BOUSSAFIR, M. Adsorption of diclofenac onto organoclays: Effects of surfactant and environmental (pH and temperature) conditions. **Journal of Hazardous Materials**, v. 323, p. 558–566, 2017. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2016.05.001

OLIVEIRA, T.; BOUSSAFIR, M.; FOUGÈRE, L.; DESTANDAU, E.; SUGAHARA, Y.; GUÉGAN, R. Use of a clay mineral and its nonionic and cationic organoclay derivatives for the removal of pharmaceuticals from rural wastewater effluents. **Chemosphere**, v. 259, p. 127480, 2020. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2020.127480

OLIVEIRA, T.; FERNANDEZ, E.; FOUGÈRE, L.; DESTANDAU, E.; BOUSSAFIR, M.; SOHMIYA, M.; SUGAHARA, Y.; GUÉGAN, R. Competitive association of antibiotics with a clay mineral and organoclay derivatives as a control of their lifetimes in the environment. **ACS Omega**, v. 3, n. 11, p. 15332–15342, 2018. DOI: 10.1021/acsomega.8b02049

OLIVEIRA, T.; GUÉGAN, R. Coupled organoclay/micelle action for the adsorption of diclofenac. **Environmental Science and Technology**, v. 50, n. 18, p. 10209–10215, 2016. DOI: 10.1021/acs.est.6b03393

ÖZDEMİR, G.; YAPAR, S.; LIMONCU, M. H. Preparation of cetylpyridinium montmorillonite for antibacterial applications. **Applied Clay Science**, v. 72, p. 201–205, 2013. DOI: 10.1016/j.clay.2013.01.010

PEREZ, J. J.; VILLANUEVA, M. E.; SÁNCHEZ, L.; OLLIER, R.; ALVAREZ, V.; COPELLO, G. J. Low cost and regenerable composites based on chitin/bentonite for the adsorption potential emerging pollutants. **Applied Clay Science**, v. 194, p. 105703, 2020. DOI: 10.1016/j.clay.2020.105703

QUEIROGA, L. N. F.; PEREIRA, M. B. B.; SILVA, L. S.; SILVA FILHO, E. C.; SANTOS, I. M. G.; FONSECA, M. G.; GEORGELIN, T.; JABER, M. Microwave bentonite silylation for dye removal: Influence of the solvent. **Applied Clay Science**, v. 168, p. 478–487, 2019. DOI: 10.1016/j.clay.2018.11.027

RAO, S. M.; SIVACHIDAMBARAM, S. Characterization and iodide adsorption behaviour of HDPY⁺ modified bentonite. **Environmental Earth Sciences**, v. 68, p. 559–566, 2013. DOI: 10.1007/s12665-012-1759-z

SCHAMPERA, B.; DULTZ, S. Determination of diffusive transport in HDPy-montmorillonite by H₂O-D₂O exchange using in situ ATR-FTIR spectroscopy. **Clay Minerals**, v. 44, p. 249–266, 2009. DOI: 10.1180/claymin.2009.044.2.249

SKOOG, D. A.; WEST, D. M.; HOLLER, F. J.; CROUCH, S. R. **Fundamentals of analytical chemistry**. 8. ed. Thomson, 2012, 1206 p.

SLANÝ, M.; JANKOVIČ, Ľ.; MADEJOVÁ, J. Structural characterization of organo-montmorillonites prepared from a series of primary alkylamines salts: Mid-IR and near-IR study. **Applied Clay Science**, v. 176, p. 11–20, 2019. DOI: 10.1016/j.clay.2019.04.016

SUN, K.; SHI, Y.; CHEN, H.; WANG, X.; LI, Z. Extending surfactant-modified 2:1 clay minerals for the uptake and removal of diclofenac from water. **Journal of Hazardous Materials**, v. 323, p. 567–574, 2017. a. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2016.05.038

SUN, K.; SHI, Y.; WANG, X.; LI, Z. Sorption and retention of diclofenac on zeolite in the presence of cationic surfactant. **Journal of Hazardous Materials**, v. 323, p. 584–592, 2017. b. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2016.08.026

SUN, K.; SHI, Y.; WANG, X.; RASMUSSEN, J.; LI, Z.; ZHU, J. Organokaolin for the uptake of pharmaceuticals diclofenac and chloramphenicol from water. **Chemical Engineering Journal**, v. 330, n. June, p. 1128–1136, 2017. c. DOI: 10.1016/j.cej.2017.08.057

TEMKIN, M. J.; PYZHEV, V. Recent modifications to Langmuir isotherms. **Acta Physicochimica U.R.S.S.**, v. 12, p. 217–222, 1940.

TEPPEN, B. J.; AGGARWAL, V. Thermodynamics of organic cation exchange selectivity in smectites. **Clays and Clay Minerals**, v. 55, n. 2, p. 119–130, 2007. DOI: 10.1346/CCMN.2007.0550201

THANHMINGLIANA, D. T. Efficient use of hybrid materials in the remediation of aquatic environment contaminated with micro-pollutant diclofenac sodium. **Chemical Engineering Journal**, v. 263, p. 364–373, 2015. DOI: 10.1016/j.cej.2014.10.102

VOLZONE, C.; RINALDI, J. O.; ORTIGA, J. N₂ and CO₂ Adsorption by TMA-and HDP-Montmorillonites. **Materials Research**, v. 5, n. 4, p. 475–479, 2002. DOI: 10.1590/S1516-14392002000400013

YAPAR, S. Physicochemical study of microwave-synthesized organoclays. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 345, n. 1–3, p. 75–81, 2009. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2009.04.032

YARZA, F.; MORANTES, C. F.; MONTES, M. L.; BELLOTTI, N.; SALDUONDO, J.; YAPAR, S.; CRAVERO, F.; TORRES SÁNCHEZ, R. M. Quantification of the distribution of cetylpyridinium chloride on the external and internal surfaces of montmorillonite: Relevance in antifungal activity assessment. **Materials Chemistry and Physics**, v. 253, p. 123390, 2020. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2020.123390

CAPÍTULO III



3.1 Introdução

A vermiculita (Ver) é um argilomineral natural que, gradativamente, vem demonstrando seu potencial quanto ao desenvolvimento de novos materiais adsorventes para fármacos (LIU *et al.*, 2017; STYSZKO *et al.*, 2015; WANG *et al.*, 2018; YANG *et al.*, 2020). A afinidade do filossilicato, natural ou modificado, por alguns antibióticos (LIU *et al.*, 2017; WANG *et al.*, 2018; YANG *et al.*, 2020), ansiolíticos (CARVALHO; DORDIO; RAMALHO, 2014) e anti-inflamatórios (STYSZKO *et al.*, 2015) já foi relatada em diferentes estudos, que sinalizam a eficiência e versatilidade do argilomineral quanto à remoção de fármacos do meio aquoso.

Embora os estudos com fármacos sejam ainda discretos e relativamente recentes, a Ver e seus derivados quimicamente modificados já são bastante conhecidos pela capacidade de adsorção de uma série de poluentes inorgânicos (BORS; GORNY; DULTZ, 1997; DULTZ; AN; RIEBE, 2012; FONSECA *et al.*, 2005; SANTOS *et al.*, 2016) e orgânicos (DING *et al.*, 2018; PLACHÁ *et al.*, 2008; YU *et al.*, 2010). Aliado a isso, a Ver é um argilomineral abundante na natureza e economicamente viável, com reservas na África do Sul, Estados Unidos, China, Espanha e Brasil (ALEXANDRE-FRANCO; ALBARRÁN-LISO; GÓMEZ-SERRANO, 2011; MUIAMBO *et al.*, 2010).

No Brasil, as principais reservas se encontram nos estados de Goiás, Bahia, Piauí e Paraíba (UGARTE; SAMPAIO; FRANÇA, 2008). De fato, além da afinidade pelas espécies poluentes, a disponibilidade e relação custo/benefício devem ser consideradas na escolha de um determinado adsorvente (BISWAS *et al.*, 2019; MOMINA; SHAHADAT; ISAMIL, 2018).

A Ver é um filossilicato 2:1 que exibe elevada carga superficial negativa (0,6-0,9 por meia fórmula unitária), cátions hidratados na região interlamelar, capacidade de troca catiônica e expansão térmica (BRIGATTI; GALÁN; THENG, 2013). Devido a sua estrutura, fármacos predominantemente catiônicos a um determinado pH, podem ser adsorvidos por meio de interações eletrostáticas com as lamelas negativamente carregadas, enquanto a adsorção de espécies aniônicas se torna extremamente limitada (LIU *et al.*, 2017; YANG *et al.*, 2020).

Além disso, resultados obtidos a partir de estudos teóricos demonstraram que os cátions de Mg^{2+} interlamelares e as moléculas de água também podem atuar como sítios de adsorção através de interações íon-dipolo e ligações de hidrogênio com alguns fármacos (CARVALHO; DORDIO; RAMALHO, 2014). Entretanto, vale destacar que as interações adsorvente/adsorbato são influenciadas pelas condições experimentais utilizadas,

principalmente o pH, que podem alterar as propriedades do fármaco e do adsorvente (LIU *et al.*, 2017; WANG *et al.*, 2018; YANG *et al.*, 2020).

Não obstante, o desempenho de adsorção do filossilicato pode ser ainda significativamente melhorado mediante a reação com surfactantes (LIU *et al.*, 2017; YANG *et al.*, 2020). A adsorção da oxitetraciclina (pH 4,0) e ciprofloxacina (pH 5,0) em uma Ver organofílica preparada com a fosfatidilcolina foi em torno de 2,0 e 2,5 vezes superior a do argilomineral natural, respectivamente (LIU *et al.*, 2017). Um resultado semelhante foi verificado na adsorção da tetraciclina por uma Ver modificada com o surfactante dodecildimetilbetaína (YANG *et al.*, 2020). Em ambos os casos, o aumento na eficiência de adsorção foi atribuído, principalmente, as interações hidrofóbicas entre os fármacos e as amostras de Ver organicamente modificadas, além de outros mecanismos (ligação de hidrogênio ou eletrostática) relacionados a carga superficial dos adsorventes e estrutura dos surfactantes (LIU *et al.*, 2017; YANG *et al.*, 2020).

A modificação do argilomineral com os surfactantes catiônicos 1,1'-didodecil-4,4'-bispiridínio e 1,1'-didodecil-4,4'-trimetilenobispiridínio também forneceu novos sítios para adsorção do sulfametoxazol (WANG *et al.*, 2018). A melhor adsorção foi verificada em valores de $\text{pH} \geq 6,0$ devido ao aumento das espécies aniônicas do fármaco em solução, que foram adsorvidas, principalmente, por meio de interações eletrostáticas com a superfície positivamente carregada das vermiculitas organofílicas.

Dentro dessa perspectiva, este capítulo trata da modificação orgânica de uma amostra regional de Ver com sais de amônio quaternário de cadeia crescente através de reações assistidas por MO. As reações em MO têm se mostrado uma rota efetiva de modificação de argilominerais (BRITO *et al.*, 2018; FRANÇA *et al.*, 2020; QUEIROGA *et al.*, 2019a, 2019b) e foram usadas como estratégia para obtenção novos adsorventes para o diclofenaco de sódio.

3.2 Objetivos específicos

- ✓ Investigar o efeito do comprimento da cadeia alquílica e concentração de três sais de amônio quaternário (tetradeciltrimetilamônio, hexadeciltrimetilamônio e octadeciltrimetilamônio) na obtenção de vermiculitas organofílicas por aquecimento em MO.
- ✓ Avaliar a adsorção do diclofenaco de sódio em solução aquosa por vermiculitas organofílicas em diferentes condições experimentais;

- ✓ Investigar os mecanismos de interação da interação fármaco/vermiculitas organofílicas.

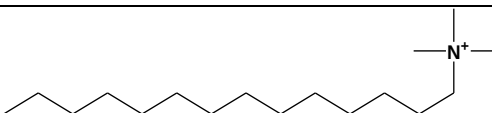
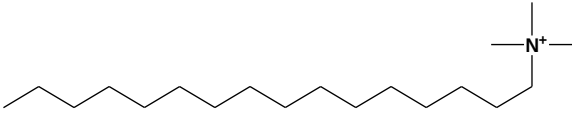
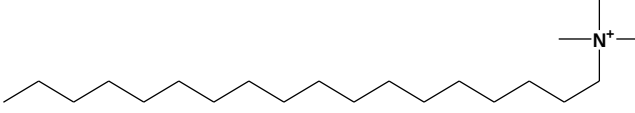
3.3 Metodologia experimental

3.3.1 Materiais

- ✓ A vermiculita natural (Ver) foi proveniente da região de Santa Luzia – PB, Brasil. O valor da CTC foi determinado pelo método do acetato de amônio (AMMANN; BERGAYA; LAGALY, 2005; DOHRMANN, 2006), descrito no item 2.3.2, resultando em $66,42 \text{ cmol}_{(+)} \text{ kg}^{-1}$.
- ✓ Cloreto de sódio (99%, Sigma Aldrich);
- ✓ Álcool etílico absoluto, 95% (Anidrol);

A descrição e estrutura dos surfactantes usados estão listadas na Tabela 3.1, e os demais reagentes utilizados foram descritos no item 2.3.1. Todos os reagentes foram utilizados como recebidos, sem nenhuma etapa de purificação. Em todas as preparações a água destilada foi utilizada.

Tabela 3.1 - Surfactantes utilizados para obtenção das vermiculitas organofílicas

Surfactante	Abreviação	Pureza (%)	Estrutura do cátion
Brometo de tetradeciltrimetilamônio	C ₁₄ Br	99	
Brometo de hexadeciltrimetilamônio	C ₁₆ Br	99	
Brometo de octadeciltrimetilamônio	C ₁₈ Br	99	

Fonte: Próprio autor

3.3.2 Obtenção da vermiculita sódica (Ver-Na⁺)

A Ver-Na⁺ foi preparada a partir da amostra de Ver natural pela reação com uma solução de NaCl a $1,0 \text{ mol L}^{-1}$, sob agitação a 25 °C, conforme método descrito na literatura

(PÉREZ-MAQUEDA *et al.*, 2003). Após 72 h de reação, o sólido foi recuperado por centrifugação e novamente disperso na solução de NaCl. Esse procedimento foi realizado três vezes e o material obtido ao final foi lavado com água destilada até teste negativo de cloreto, e posteriormente seco em estufa a 70 °C. Por fim, o argilomineral foi desaglomerado e peneirado (Granutest, Brazil) para obter um tamanho de partícula inferior a 0,074 mm (200 mesh).

3.3.3 Preparação das vermiculitas organofílicas

As vermiculitas organofílicas foram obtidas a partir da reação da Ver-Na⁺ com os surfactantes C₁₄Br, C₁₆Br e C₁₈Br, de acordo com a metodologia descrita na preparação das organobentonitas no item 2.3.3.

3.3.4. Estudos de adsorção

Os ensaios de adsorção foram realizados de acordo com o procedimento experimental descrito anteriormente no subtópico 2.3.4. As condições utilizadas estão listadas na Tabela 3.2. Os ensaios de pH também foram realizados para Ver-Na⁺ nas mesmas condições utilizadas para as vermiculitas organofílicas para fins de controle.

Tabela 3.2 - Condições experimentais adotadas nos ensaios de adsorção do diclofenaco de sódio pelas vermiculitas organofílicas

Parâmetro avaliado		Condições experimentais			
		pH	m (mg)	t (min)	Ci (mg L ⁻¹)
pH		6,0; 8,0 e 10,0	25	1440	10
Dosagem	do	Fixo*	25, 50, 75,	1440	10
adsorvente			100, 125 e 150		
Tempo		Fixo*	Fixo*	1, 3, 7, 10, 15, 20, 30, 40 e 60.	10
Concentração	do	Fixo*	Fixo*	Fixo*	1, 10, 50, 100, 150, 200, 250, 300, 350, 400, 500 e 600.
fármaco					

*Refere-se a condição ótima encontrada para cada adsorvente.

Fonte: Próprio autor

3.3.5 Ensaios de regeneração e reutilização dos adsorventes

A capacidade de reutilização dos adsorventes foi realizada utilizando o álcool etílico como agente de dessorção do fármaco, com base no procedimento encontrado na literatura (GHEMIT *et al.*, 2019). Para isso, as vermiculitas organofílicas saturadas com o diclofenaco foram dispersas em 50 mL de álcool etílico, sob agitação por 6 h a 30 °C. Após cada ciclo de dessorção, os sólidos foram recuperados por centrifugação a 7500 rpm e alíquotas do sobrenadante foram removidas para quantificação do fármaco dessorvido por espectroscopia de absorção molecular na região do UV-Vis. Após essa etapa, os sólidos foram lavados com água destilada, secos a 50 °C e utilizados em um novo ciclo de adsorção, que foi realizado nas condições de equilíbrio obtidas nas isotermas. Esse procedimento foi realizado em 3 ciclos de adsorção/dessorção.

3.3.6 Caracterizações

Os difratogramas de raios X em baixo ângulo (1,0-10,0°) foram obtidos utilizando um difratômetro D8 Advance-Bruker AXS, com radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 0,15405 \text{ nm}$), voltagem de 30 kV e corrente de 30 mA.

As análises de espectroscopia vibracional na região do infravermelho médio por transformada de Fourier (FTIR) foram realizadas com o espectrofotômetro Shimadzu modelo IR Prestige-21, com acessório de reflectância total atenuada (ATR) acoplado, na região entre 4000–600 cm^{-1} e resolução de 4,0 cm^{-1} .

As análises termogravimétricas foram realizadas em um equipamento DTG-60H da Shimadzu em cadinhos de alumina no intervalo de temperatura de 30 a 800 °C, com velocidade de aquecimento de 10 °C min^{-1} em atmosfera de ar sintético (50 mL min^{-1}). Os teores de carbono e nitrogênio das amostras foram determinados nas condições descritas no item 2.3.6.

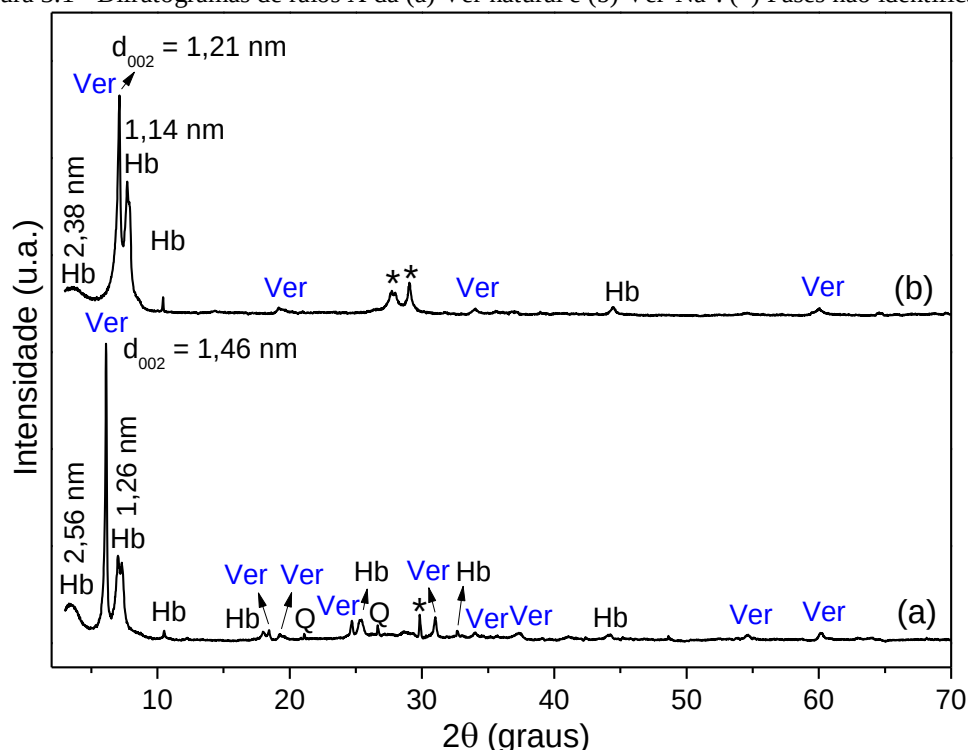
3.4 Resultados e discussão

3.4.1 Difratometria de raios X

A partir dos resultados obtidos por difratometria de raios X das amostras de Ver e Ver- Na^+ , mostrados na Figura 3.1, além da fase vermiculita (ICDD 00-034-0166), as reflexões relacionadas a hidrobiotita (ICDD 00-049-1057) e quartzo (ICDD 00-046-1045) também foram identificadas. A da hidrobiotita (Hb) consiste numa regularmente interestratificada

composta por lamelas de mica/vermiculita (50/50), resultante do processo de intemperismo das micas (BRINDLEY; ZALBA; BETHKE, 1983; MOORE; REYNOLDS JR, 1997), e tem sido frequentemente relatada na literatura em diversas amostras de Ver (FENG *et al.*, 2020; MUIAMBO *et al.*, 2010; VALÁŠKOVÁ *et al.*, 2020).

Figura 3.1 - Difratomogramas de raios X da (a) Ver natural e (b) Ver- Na^+ . (*) Fases não identificadas



Fonte: Próprio autor

A reflexão principal da Ver, referente ao plano (002), foi observada em $2\theta = 6,13^\circ$ e corresponde a uma distância basal de 1,46 nm, característica da presença de duas camadas de água na região interlamelar do argilomineral (PÉREZ-MAQUEDA *et al.*, 2003; VALÁŠKOVÁ *et al.*, 2018). Além disso, a distância interplanar (060) da Ver (0,154 nm) indica que o argilomineral é do tipo trioctaédrico (MOORE; REYNOLDS, 1997; SAKHAROV; LANSO, 2013). Em contrapartida, a Hb exibiu os principais picos em 2θ em torno de $3,45^\circ$ ($\sim 2,56 \text{ nm}$) e $7,00^\circ$ (1,26 nm), relacionados aos planos (001) e (002), respectivamente, (COLEMAN; LEROUX; CADY, 1963; VALÁŠKOVÁ *et al.*, 2020).

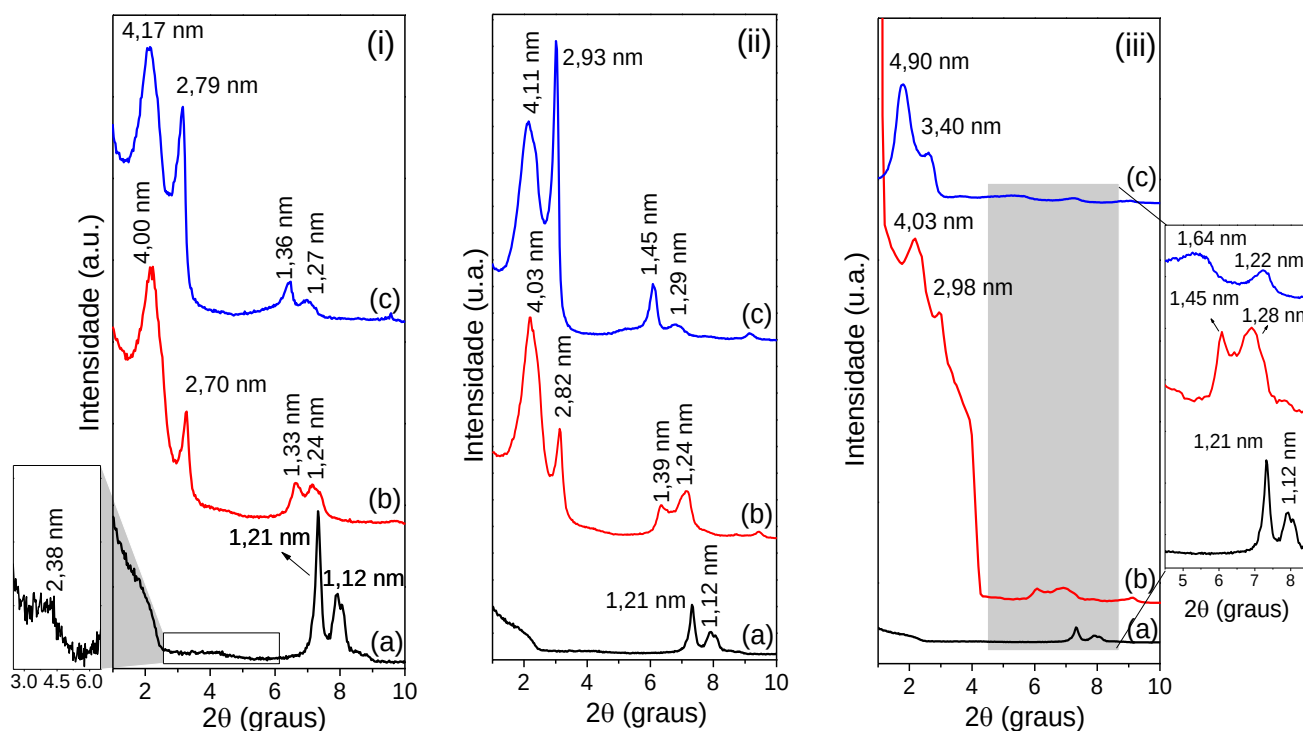
Após reação de troca com os íons Na^+ , o valor de espaçamento basal da Ver diminuiu para 1,24 nm (Figura 3.1b), como resultado da substituição dos cátions inorgânicos inicialmente presentes (geralmente Mg^{2+}) e redução da quantidade de moléculas de água no espaço interlamelar (monocamada), de acordo com a literatura (COLEMAN; LEROUX;

CADY, 1963; MUIAMBO *et al.*, 2010; PÉREZ-MAQUEDA *et al.*, 2003). Além disso, a alteração nos valores de d_{001} e d_{002} da fase da Hb para 2,38 nm e 1,14 nm também foi concordante com a saturação da amostra com os cátions de sódio (COLEMAN; LEROUX; CADY, 1963).

Embora a modificação de vermiculitas com surfactantes catiônicos tenha sido bastante explorada na literatura, a interpretação dos resultados torna-se complexa quando outras fases, como a Hb, estão presentes (WU *et al.*, 2015; ZHU *et al.*, 2008).

Os difratogramas da Figura 3.2 mostram que as amostras organofílicas apresentaram duas reflexões em $2\theta < 4,0^\circ$, que correspondem a distâncias basais $d \geq 4,00$ nm e entre 2,70-3,40 nm. Difratogramas com perfis similares foram encontrados na literatura, cujos picos foram atribuídos a distribuição heterogênea ou a intercalação dos surfactantes na Ver em arranjos tipo parafina com diferentes inclinações (ABATE *et al.*, 2006; HUNDÁKOVÁ *et al.*, 2015; YU *et al.*, 2010).

Figura 3.2 - Difratogramas de raios X da (a) Ver- Na^+ e das vermiculitas organofílicas preparadas com os surfactantes (i) C_{14}Br , (ii) C_{16}Br e (iii) C_{18}Br , nas concentrações de (a) 100% e (b) 200% da CTC

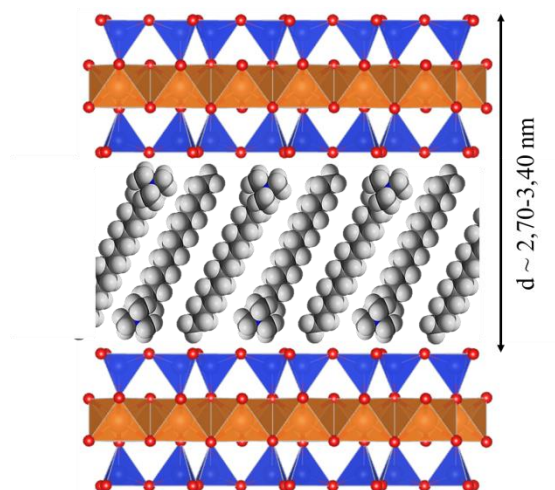


Fonte: Próprio autor

No entanto, Wu *et al.* (2015) propuseram que a reflexão em $d \geq 4,00$ nm pode estar associada a intercalação dos surfactantes na fase mineral Hb, enquanto o segundo pico ($d \sim$

2,70-3,40 nm) foi atribuída a Ver intercalada com os cátions orgânicos (WU *et al.*, 2015), em arranjos de monocamada tipo parafina (HE *et al.*, 2010; ZHU *et al.*, 2008), conforme ilustrado na Figura 3.3, utilizando as C_{16}^+ -vermiculitas como exemplo. Para este último, reflexões de segunda ordem podem ser observadas em distâncias em torno de 1,33-1,36 nm, 1,39-1,45 nm e 1,45-1,64 nm, nas amostras de C_{14}^+ -, C_{16}^+ - e C_{18}^+ -vermiculitas, respectivamente (SU *et al.*, 2016).

Figura 3.3 – Disposição interlamelar dos cátions alquilamônio na região interlamelar da Ver



Fonte: Próprio autor

Uma comparação entre as distâncias basais das amostras deste estudo e algumas vermiculitas encontradas na literatura é mostrada na Tabela 3.3. As distâncias basais de 2,70 nm, 2,82 nm e 2,98 nm, verificadas nas amostras Ver- C_{14} -100%, Ver- C_{18} -100% e Ver- C_{18} -100% deste estudo, estão em boa concordância com as relatados por Osman (2006) para vermiculitas organofílicas preparadas pela rota convencional com os mesmos surfactantes. Além disso, uma reflexão com distância de cerca de 4,4 nm foi reportada para a hidrobiotita intercalada com o C_{16}^+ (ZHU *et al.*, 2008).

Tabela 3.3 - Valores de espaçamento basal e condições experimentais utilizadas na preparação de vermiculitas organofílicas utilizando os surfactantes C₁₄Br, C₁₆Br e C₁₈Br de acordo com a literatura

Argilomineral	Surfactante	Condições experimentais	σ_i^{**} (%)	d (nm)	Referência
Ver-Na ⁺ expandida	C ₁₆ Br	48 h/80 °C*	100 200	2,82 2,94	Su <i>et al.</i> (2016)
Ver ativada com HCl 0,003 mol L ⁻¹	C ₁₆ Br	4 h*	100 200	1,49 2,92	Wu <i>et al.</i> (2015)
Ver	C ₁₆ Br	-*	200	3,23	Dultz, An e Riebe (2012)
Ver-Na ⁺	C ₁₄ Br C ₁₆ Br C ₁₈ Br	-*	100 ~ 120	2,72 2,76 2,96	Osman (2006)
Ver-Na ⁺		-*	100	2,80	Plachá <i>et al.</i> (2014)
Ver-Na ⁺	C ₁₄ Br C ₁₆ Br C ₁₈ Br	MO (50°C)/5 min	100	2,70 2,82 2,98	Presente estudo
Ver-Na ⁺	C ₁₄ Br C ₁₆ Br C ₁₈ Br	MO (50°C)/5 min	200	2,79 2,93 3,40	Presente estudo

*Metodologia convencional; **Quantidade de surfactante utilizada em relação a CTC da argila.

3.4.2 Análise elementar de C e N

A quantificação dos surfactantes incorporados nas vermiculitas organofílicas foi realizada por análise elementar de C e N, conforme os resultados apresentados na Tabela 3.4. As quantidades dos surfactantes nas amostras Ver-C₁₄-100%, Ver-C₁₆-100% e Ver-C₁₈-100% foram próximas aos valores iniciais utilizados na preparação das mesmas, porém os maiores conteúdos orgânicos foram obtidos quando a quantidade inicial dos cátions orgânicos foi superior a CTC. Esses resultados concordam com os apresentados na literatura para outras vermiculitas organofílicas preparadas por reações usando aquecimento convencional (PLACHÁ *et al.*, 2008, 2014; SU *et al.*, 2016).

Tabela 3.4 - Resultados de análise elementar de C e N obtidos para as vermiculitas organofílicas

Amostra	C		N		α_i^*	α_f^*
	(%)	(mmol/g)	(%)	(mmol/g)	(CTC/%)	
Ver-C ₁₄ -100%	11,6	9,67	0,89	0,64	100	95,60
Ver-C ₁₆ -100%	12,96	10,80	0,92	0,65		97,86
Ver-C ₁₈ -100%	14,12	11,77	0,80	0,58		87,32
Ver-C ₁₄ -200%	18,23	15,19	1,35	0,97	200	146,04
Ver-C ₁₆ -200%	21,33	17,78	1,39	1,00		150,56
Ver-C ₁₈ -200%	23,78	19,82	1,37	0,98		147,55

* α_i e α_f representam a quantidade de surfactante adicionado e incorporado, respectivamente, ambos em relação a CTC.

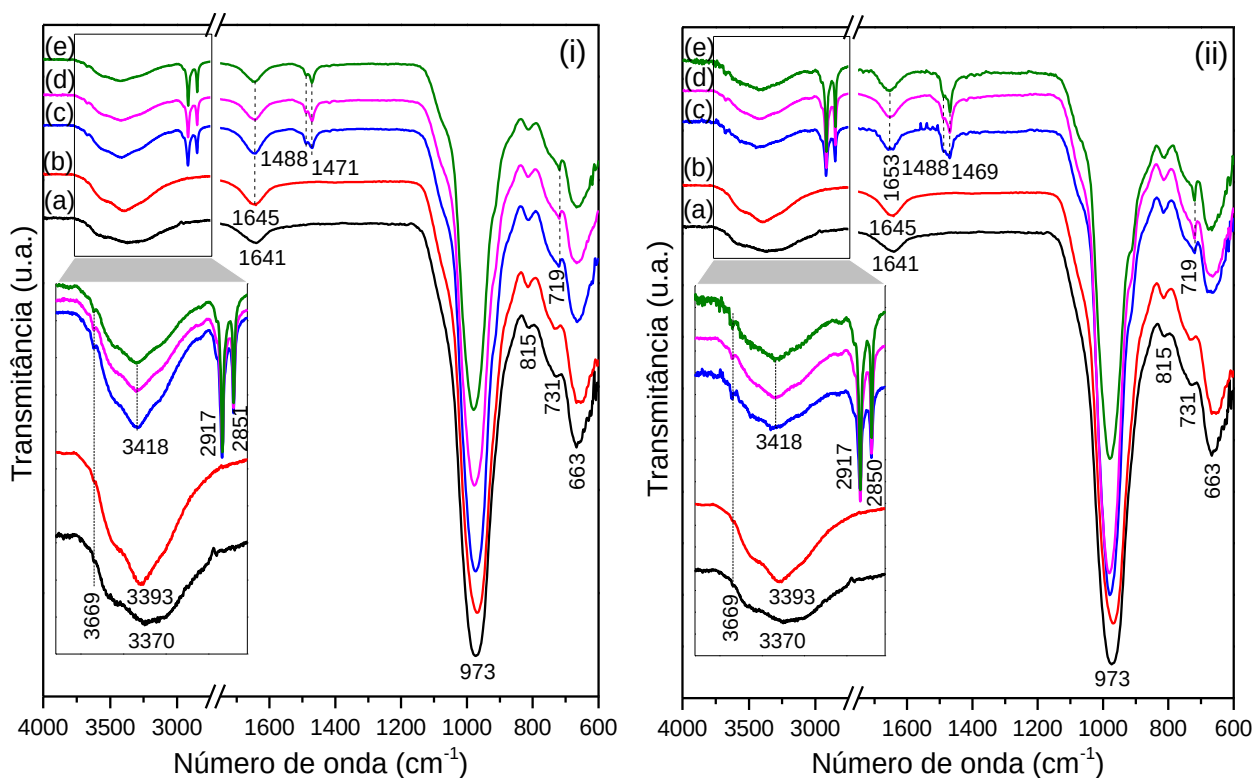
Fonte: Próprio autor

Entretanto, ao contrário da tendência observada para as esmectitas (BRITO *et al.*, 2018; TEPPEN; AGGARWAL, 2007), a afinidade dos cátions orgânicos pela Ver utilizada neste estudo não aumentou com o tamanho da cadeia alquílica. Quando a quantidade inicial dos surfactantes foi de 100% da CTC, a amostra obtida com o C₁₈Br apresentou o menor valor de incorporação (0,58 mmol/g), enquanto a proximidade entre os teores de N dos sólidos Ver-C₁₄-200%, Ver-C₁₆-200% e Ver-C₁₈-200% sugere que não houve relação entre o tamanho da cadeia alquílica e a intercalação dos cátions orgânicos pelo argilomineral, nas condições experimentais empregadas nesse estudo.

3.4.3 Espectroscopia de absorção na região infravermelho

A espectroscopia na região do infravermelho médio é muito utilizada para obter informações qualitativas sobre a organofilização de argilominerais com surfactantes, assim como a conformação dos cátions de amônio na região interlamelar (MA *et al.*, 2010; SLANÝ; JANKOVIČ; MADEJOVÁ, 2019). Os espectros na região do infravermelho estão apresentados na Figura 3.4.

Figura 3.4 - Espectros de absorção na região do infravermelho da (a) Ver, (b) Ver-Na⁺ e vermiculitas obtidas com os surfactante (c) C₁₄Br, (d) C₁₆Br e (e) C₁₄Br nas proporções equivalentes a (i) 100% e (ii) 200% da CTC



Fonte: Próprio autor

O espectro da Ver (Figura 3.4a) exibe um ombro em 3669 cm^{-1} , atribuído ao modo de estiramento dos grupos O-H estruturais do argilomineral e uma banda larga em 3370 cm^{-1} , referente às vibrações de estiramento O-H das moléculas de água (RITZ; ZDRÁLKOVÁ; VALÁŠKOVÁ, 2014; VALÁŠKOVÁ *et al.*, 2020). Esta última banda foi observada em 3393 cm^{-1} para Ver- Na^+ (Figura 3.4b) devido a troca dos cátions interlamelares de Mg^{2+} inicialmente presentes no argilomineral pelo íon Na^+ (MUIAMBO *et al.*, 2010).

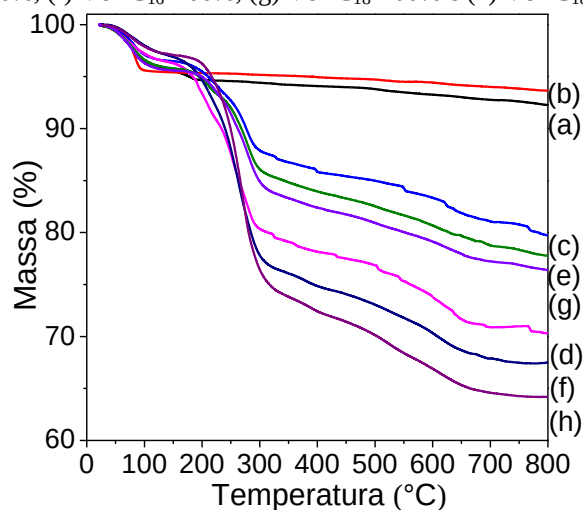
A banda em torno de 1641 cm^{-1} é referente às vibrações de deformação das moléculas de água (VALÁŠKOVÁ *et al.*, 2020), e foi observada em 1645 cm^{-1} na Ver- Na^+ . As mudanças nas frequências de absorção dessas bandas ocorrem devido as diferentes polarizações dos cátions interlamelares, que alteram as forças das ligações de hidrogênio entre as moléculas de água (BISHOP; PIETERS; EDWARDS, 1994; MADEJOVÁ, 2003; MADEJOVÁ *et al.*, 2002). As absorções em 973 cm^{-1} e 815 cm^{-1} foram atribuídas ao estiramento das ligações Si-O características da Ver e absorções em 731 cm^{-1} $\delta(\text{Al-O-Si})$ e 683 cm^{-1} $(\text{Si-O}_{\text{ap}})$ também foram observadas (RITZ; ZDRÁLKOVÁ; VALÁŠKOVÁ, 2014; VALÁŠKOVÁ *et al.*, 2020).

Para as amostras de vermiculitas organofílicas, verifica-se a presença de novas bandas nos espectros de infravermelho (Figuras 3.4i e ii(c-d)) características dos surfactantes. As bandas em 2917 cm^{-1} e $2850\sim 2051\text{ cm}^{-1}$, correspondentes aos modos de estiramento antissimétrico e simétrico das ligações C-H do grupo CH_2 , respectivamente, que foram observadas em 2916 e 2849 cm^{-1} nos surfactantes livres, sugerindo que os mesmos adotaram uma conformação ordenada na região interlamelar da Ver (SLANÝ; JANKOVIČ; MADEJOVÁ, 2019; VAIA; TEUKOLSKY; GIANNELIS, 1994). A absorção em 1488 cm^{-1} foi relacionada às vibrações de deformação do grupo CH_3 , ao passo que as bandas em $\sim 1469\text{ cm}^{-1}$ e 719 cm^{-1} são características do modo de deformação dos grupos CH_2 (MA *et al.*, 2010; SLANÝ; JANKOVIČ; MADEJOVÁ, 2019).

3.4.4 Análise termogravimétrica

A modificação da Ver- Na^+ pelos surfactantes também foi acompanhada por análise termogravimétrica cujos resultados estão apresentados na Figura 3.5. Enquanto as amostras de Ver e Ver- Na^+ exibem apenas dois eventos de decomposição térmica, totalizando 8,8% e 7,5% de perda de massa, as vermiculitas organofílicas apresentaram valores entre 19,8% e 32,0 % devido a incorporação dos surfactantes. Os intervalos de perda de massa observados para as amostras estão sumarizados na Tabela 3.5.

Figura 3.5 - Curvas termogravimétricas da (a) Ver, (b) Ver-Na⁺, (c) Ver-C₁₄-100%, (d) Ver-C₁₄-200%, (e) Ver-C₁₆-100%, (f) Ver-C₁₆-200%, (g) Ver-C₁₈-100% e (h) Ver-C₁₈-200%



Fonte: Próprio autor

Tabela 3.5 - Resumo das perdas de massa e intervalos de temperatura para os eventos de decomposição térmica da Ver, Ver-Na⁺ e das vermiculitas organofílicas

Amostra	Evento	Temperatura (°C)	Perda de massa (%)	Perda de massa total (%)
Ver	I	30 – 205	5,3	8,8
	II	470 – 800	3,5	
Ver-Na ⁺	I	30 – 125	4,5	7,5
	II	470 – 800	3,0	
Ver-C ₁₄ -100%	I	30 – 140	3,4	19,8
	II	140 – 440	11,0	
	III	430 – 800	5,36	
Ver-C ₁₄ -200%	I	30 – 140	3,5	28,4
	II	140 – 430	18,5	
	III	430 – 800	6,4	
Ver-C ₁₆ -100%	I	30 – 150	4,0	20,4
	II	150 – 424	12,2	
	III	474 – 800	4,2	
Ver-C ₁₆ -200%	I	30 – 140	2,9	31,5
	II	140 – 430	22,7	
	III	480 - 800	5,9	
Ver-C ₁₈ -100%	I	30 – 155	4,31	23,3
	II	155 – 438	13,7	
	III	450 – 800	5,3	
Ver-C ₁₈ -200%	I	30 – 186	3,3	32,0
	II	186 – 325	22,0	
	III	480 – 800	6,6	

Fonte: Próprio autor

O primeiro evento de perda de massa da Ver (30-205 °C) e Ver-Na⁺ (30-125 °C) corresponde à saída de moléculas de água de hidratação dos cátions interlamelares e fisicamente adsorvidas na superfície do argilomineral, ao passo que o segundo (470-800 °C) foi relacionado a condensação dos grupos silanóis (PÉREZ-MAQUEDA *et al.*, 2003). A Ver

exibe um maior conteúdo de água que a Ver- Na^+ , em acordo com os resultados de DRX e com a literatura (HUO *et al.*, 2012). Esse comportamento pode estar relacionado também as diferentes energias de hidratação do Na^+ (-409 kJ mol^{-1}) e Mg^{2+} ($-1921 \text{ kJ mol}^{-1}$) (SMITH, 1977).

Para os sólidos modificados com os surfactantes houve uma redução da perda de massa do primeiro evento, que indica um aumento da hidrofobicidade do material (SU *et al.*, 2016; ZANG *et al.*, 2017). O segundo evento de perda de massa foi atribuído à decomposição dos cátions orgânicos incorporados na Ver, e foi superior para as vermiculitas organofílicas preparadas com quantidades iniciais dos surfactantes iguais a 200% da CTC, corroborando com os resultados de análise elementar. O último evento de decomposição térmica foi associado a condensação das hidroxilas estruturais (SU *et al.*, 2016; ZANG *et al.*, 2017).

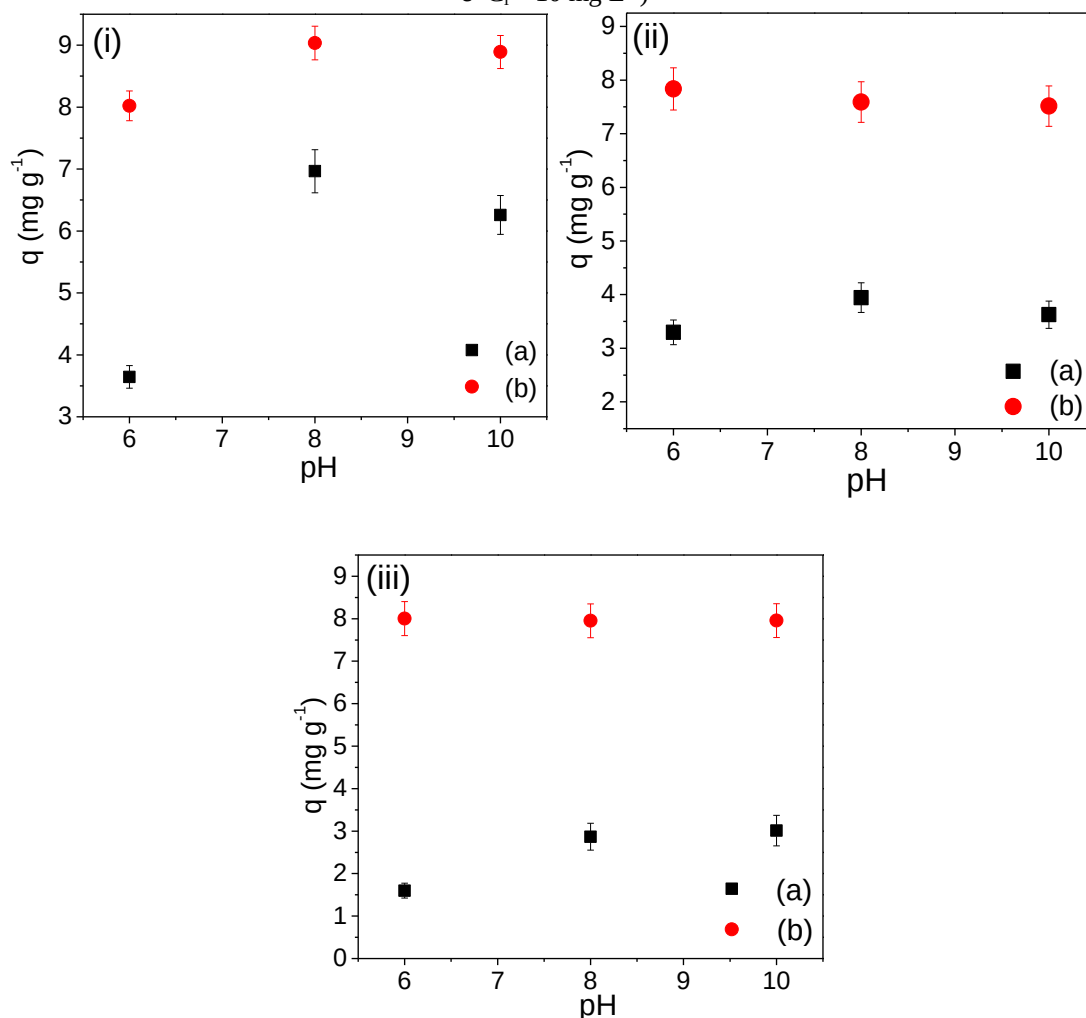
3.4.5 Adsorção do diclofenaco de sódio

3.4.5.1 Efeito do pH

Os resultados dos ensaios sobre a influência do pH na adsorção de diclofenaco de sódio pelas matrizes de vermiculita organofílica estão apresentados na Figura 3.6. Conforme observado, as quantidades de diclofenaco adsorvido nas vermiculitas organofílicas foram dependentes do pH, assim como descrito na literatura para outras argilas modificadas com surfactantes catiônicos (MARTINEZ-COSTA; LEYVA-RAMOS; PADILLA-ORTEGA, 2018; OLIVEIRA *et al.*, 2017).

Para as amostras Ver- C_{14} -100%, Ver- C_{14} -200%, Ver- C_{16} -100% e Ver- C_{18} -100% a maior adsorção do fármaco foi observada em pH 8, cujos valores foram de $6,9 \text{ mg g}^{-1}$, $9,0 \text{ mg g}^{-1}$, $3,9 \text{ mg g}^{-1}$ e $2,9 \text{ mg g}^{-1}$, respectivamente. Para as amostras Ver- C_{16} -200% e Ver- C_{18} -200%, o melhor desempenho de foi verificado em pH 6, com quantidades adsorvidas correspondentes a $7,6 \text{ mg g}^{-1}$ e $8,0 \text{ mg g}^{-1}$, respectivamente. Ao contrário das amostras organofílicas, adsorção do diclofenaco na Ver- Na^+ não ocorreu.

Figura 3.6 - Efeito do pH na adsorção do diclofenaco de sódio pelas vermiculitas organofílicas preparadas com os surfactantes (i) $C_{14}Br$, (ii) $C_{16}Br$ e (iii) $C_{18}Br$, nas concentrações de (a) 100% e (b) 200% da CTC (24 h, 25 °C e $C_i = 10 \text{ mg L}^{-1}$)



Fonte: Próprio autor

As interações hidrofóbicas e eletrostáticas são frequentemente descritas como principais mecanismos de adsorção de fármacos aniônicos em argilominerais modificados com surfactantes catiônicos (MARTINEZ-COSTA; LEYVA-RAMOS; PADILLA-ORTEGA, 2018; OLIVEIRA *et al.*, 2018, 2020). Com base nisso, a variação das quantidades de fármaco adsorvido nas vermiculitas organofílicas pode estar associada a diferentes contribuições dessas interações no mecanismo de adsorção, com a variação do pH.

Embora o diclofenaco ($pK_a = 4,15$) se encontre majoritariamente em sua forma aniônica em solução nas condições avaliadas ($pH \geq 6,0$), tanto a carga superficial das vermiculitas organofílicas como o coeficiente de partição octanol-água ($\text{Log}K_{ow}$) do fármaco são influenciados pelo pH (BUI *et al.*, 2011; WANG *et al.*, 2018; YU *et al.*, 2018). O $\text{Log}K_{ow}$ pode ser relacionado ao caráter hidrofóbico de um determinado composto orgânico, e os

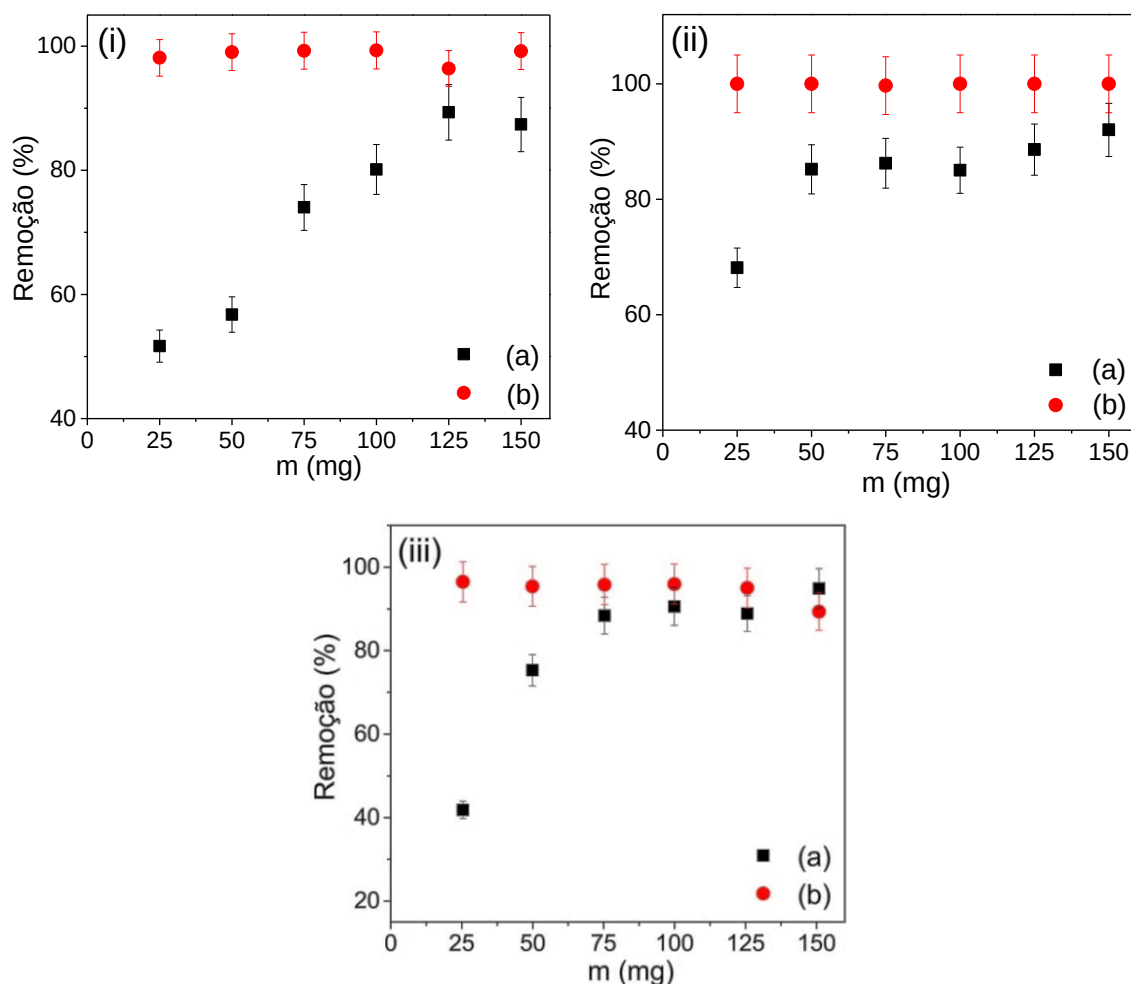
valores calculados para o diclofenaco em pH 7,6; 6,5 e 5,5 foram iguais a 1,2; 2,12 e 3,20, respectivamente (BUI *et al.*, 2011).

Além disso, entre as amostras obtidas com o mesmo surfactante, uma relação entre a quantidade de fármaco adsorvido e o conteúdo orgânico das vermiculitas organofílicas também foi observada.

3.4.5.2 Efeito da dosagem do adsorvente

A influência da dosagem de adsorvente na remoção do diclofenaco pelas vermiculitas organofílicas está ilustrado na Figura 3.7, nas condições ótimas de pH obtidas para cada adsorvente.

Figura 3.7 - Efeito da dosagem do sólido na adsorção do diclofenaco pelas vermiculitas organofílicas preparadas com os surfactantes (i) $C_{14}Br$, (ii) $C_{16}Br$ e (iii) $C_{18}Br$, nas concentrações de (a) 100% e (b) 200% da CTC (24 h, pH 6,0 ou 8,0; 25 °C e $C_i = 10 \text{ mg L}^{-1}$)



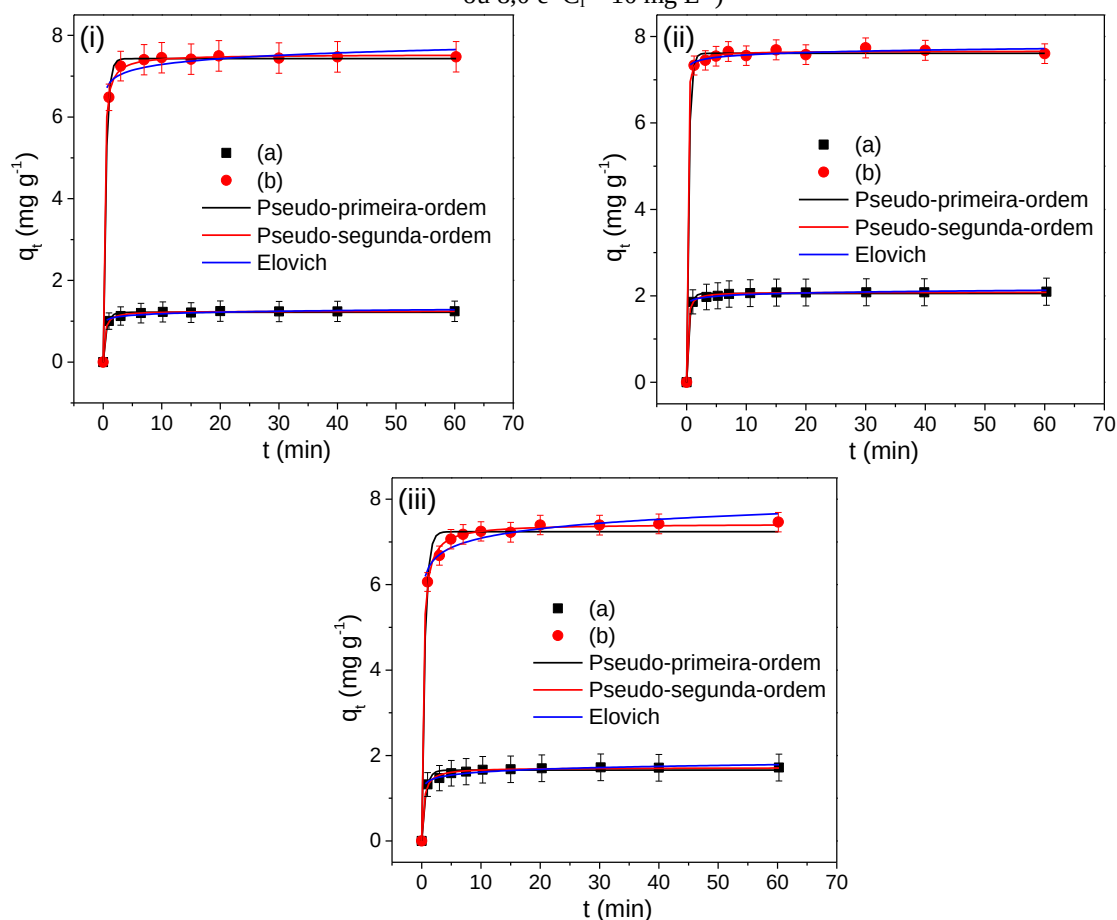
Fonte: Próprio autor

Os resultados mostraram que para as amostras com elevados conteúdos orgânicos, Ver-C₁₈-100%, Ver-C₁₆-200% e Ver-C₁₈-200%, o percentual máximo de remoção do fármaco (96-99%) foi atingido com apenas 25 mg de adsorvente. Contudo, para Ver-C₁₄-100%, Ver-C₁₆-100% e Ver-C₁₈-100% quantidades correspondentes a 125 mg, 50 mg e 75 mg foram necessárias para obter máximos de remoção em torno de 89%, 85% e 88%, respectivamente, devido ao aumento da disponibilidade de sítios de adsorção, em consequência da menor incorporação dos surfactantes (BRITO *et al.*, 2018; SILVA *et al.*, 2021).

3.4.5.3 Estudo cinético

Os resultados obtidos no estudo cinético são apresentados na Figura 3.8 e demonstram que o fármaco foi rapidamente adsorvido nas vermiculitas organofílicas em tempos de equilíbrio de apenas 7 min para todos os híbridos.

Figura 3.8 - Estudo cinético e ajuste dos dados experimentais aos modelos de pseudo-primeira-ordem, pseudo-segunda-ordem e Elovich para adsorção do diclofenaco pelas vermiculitas organofílicas obtidas com os surfactantes (i) C₁₄Br, (ii) C₁₆Br e (iii) C₁₈Br, nas concentrações de (a) 100% e (b) 200% da CTC (25 °C, pH 6,0 ou 8,0 e C_i = 10 mg L⁻¹)



Fonte: Próprio autor

O resultado obtido foi bastante próximo ao observado para adsorção do diclofenaco em caulinitas modificadas com o $C_{16}Br$, ~ 6 min (SUN *et al.*, 2017c) e melhor que o relatado para outras argilas organofílicas (GHEMIT *et al.*, 2019; MAIA *et al.*, 2019).

A cinética de adsorção foi analisada através da regressão não linear dos dados aos modelos de pseudo-primeira-ordem, pseudo-segunda-ordem e Elovich. Os parâmetros obtidos foram listados na Tabela 3.6, e os valores de R^2 e DP mostraram uma melhor descrição dos dados ao modelo de pseudo-segunda-ordem.

Tabela 3.6 - Parâmetros cinéticos obtidos a partir dos modelos pseudo-primeira-ordem, pseudo-segunda-ordem e Elovich, para adsorção do diclofenaco nas vermiculitas organofílicas a 25 °C

Pseudo-primeira-ordem					
Amostra	$q_{e(exp)}$ (mg g ⁻¹)	k_1 (min ⁻¹)	$q_{e(cal)}$ (mg g ⁻¹)	R^2	DP (mg g ⁻¹)
Ver-C ₁₄ -100%	1,25 ± 0,06	1,70 ± 0,16	1,22 ± 0,01	0,9917	0,035
Ver- C ₁₆ -100%	2,24 ± 0,11	2,23 ± 0,20	2,05 ± 0,01	0,9961	0,038
Ver-C ₁₈ -100%	1,72 ± 0,09	1,53 ± 0,21	1,66 ± 0,02	0,9783	0,074
Ver- C ₁₄ -200%	7,57 ± 0,38	2,05 ± 0,08	7,43 ± 0,02	0,9991	0,069
Ver-C ₁₆ -200%	7,73 ± 0,30	2,61 ± 0,24	7,61 ± 0,03	0,9987	0,084
Ver-C ₁₈ -200%	7,39 ± 0,29	1,78 ± 0,19	7,23 ± 0,08	0,9897	0,222
Pseudo-segunda-ordem					
Amostra	$q_{e(exp)}$ (mg g ⁻¹)	k_2 (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	$q_{e(cal)}$ (mg g ⁻¹)	R^2	DP (mg g ⁻¹)
Ver-C ₁₄ -100%	1,25 ± 0,06	3,17 ± 0,21	1,25 ± 0,01	0,9989	0,012
Ver- C ₁₆ -100%	2,24 ± 0,11	3,53 ± 0,31	2,08 ± 0,01	0,9992	0,017
Ver-C ₁₈ -100%	1,72 ± 0,09	1,72 ± 0,18	1,71 ± 0,01	0,9961	0,031
Ver- C ₁₄ -200%	7,57 ± 0,38	0,86 ± 0,05	7,53 ± 0,02	0,9996	0,047
Ver-C ₁₆ -200%	7,73 ± 0,30	2,10 ± 0,40	7,66 ± 0,02	0,9993	0,059
Ver-C ₁₈ -200%	7,39 ± 0,29	0,55 ± 0,04	7,42 ± 0,03	0,9986	0,082
Elovich					
Amostra	α (10 ⁶ mg g ⁻¹ min ⁻¹)	β (g mg ⁻¹)	R^2	DP (mg g ⁻¹)	
Ver-C ₁₄ -100%	1,028 ± 3,45	18,0 ± 2,95	0,9924	0,033	
Ver- C ₁₆ -100%	6,10 ± 2,84	18,2 ± 2,35	0,9982	0,026	
Ver-C ₁₈ -100%	1,43.10 ⁵ ± 2,7.10 ⁵	10,2 ± 1,24	0,9922	0,044	
Ver- C ₁₄ -200%	75,3 ± 65,0	4,92 ± 1,21	0,9938	0,184	
Ver-C ₁₆ -200%	3,01.10 ³⁸ ± 7,9.10 ³⁹	12,3 ± 3,08	0,9989	0,073	
Ver-C ₁₈ -200%	1,44 ± 4,2.10 ⁸	3,13 ± 0,43	0,9941	0,166	

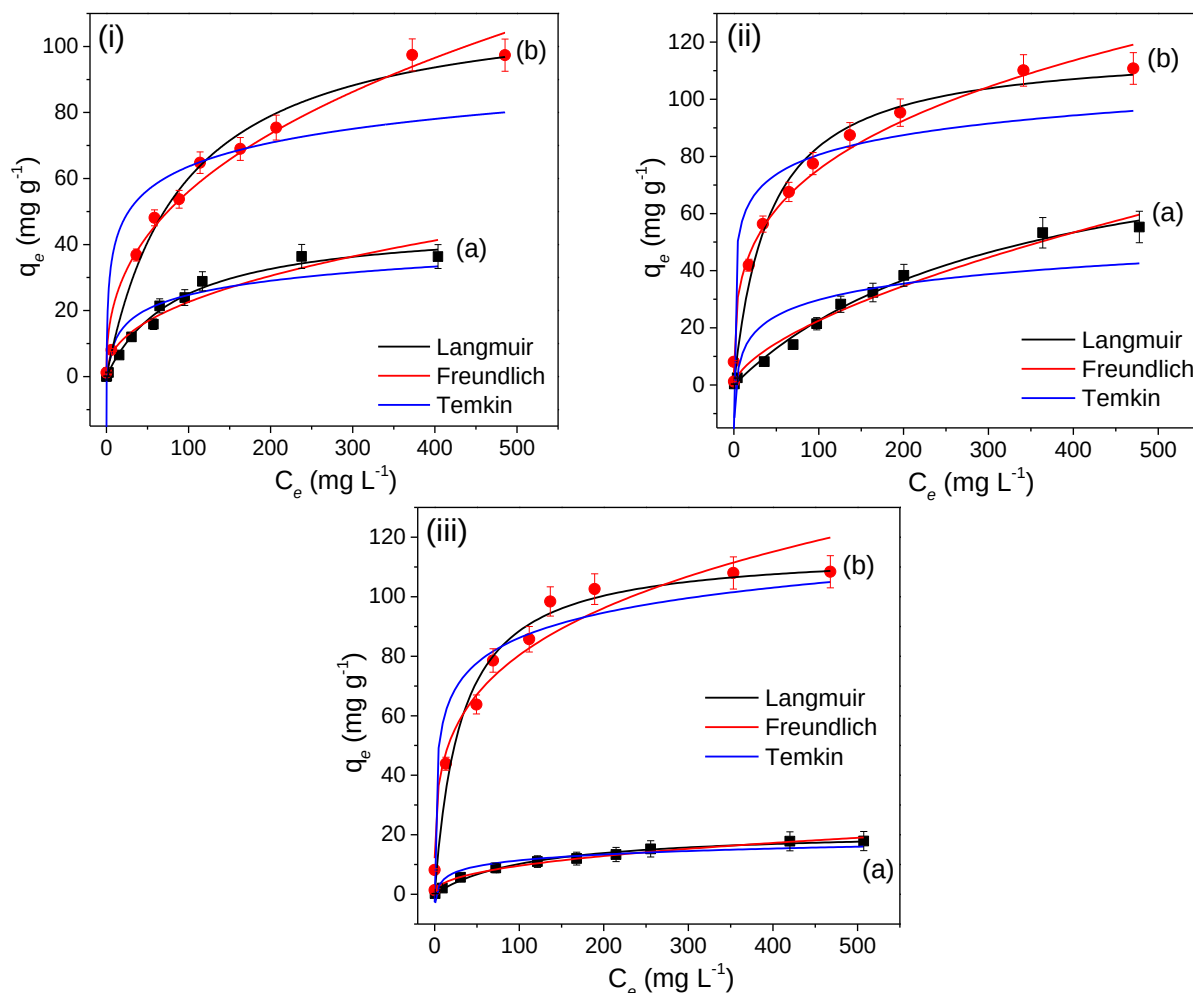
Fonte: Próprio autor

3.4.5.4 Isotermas de adsorção

As isotermas de adsorção estão apresentadas na Figura 3.9 e demonstram o aumento da adsorção do diclofenaco de sódio nas vermiculitas organofílicas com o aumento da concentração inicial do poluente. As capacidades máximas de adsorção observadas para os híbridos Ver-C₁₄-200%, Ver-C₁₆-200% e Ver-C₁₈-200% foram de 97,75 mg g⁻¹, 110,06 mg g⁻¹

e $107,97 \text{ mg g}^{-1}$, respectivamente, enquanto para Ver-C₁₄-100%, Ver-C₁₆-100% e Ver-C₁₈-100% esses valores corresponderam a $36,30 \text{ mg g}^{-1}$, $52,90 \text{ mg g}^{-1}$ e $17,88 \text{ mg g}^{-1}$.

Figura 3.9 - Isotermas e adsorção e ajuste dos dados aos modelos de Langmuir, Freundlich e Temkin para adsorção do diclofenaco nas vermiculitas organofílicas preparadas com os surfactantes (i) C₁₄Br, (ii) C₁₆Br e (iii) C₁₈Br, nas concentrações de (a) 100% e (b) 200% da CTC 25 °C



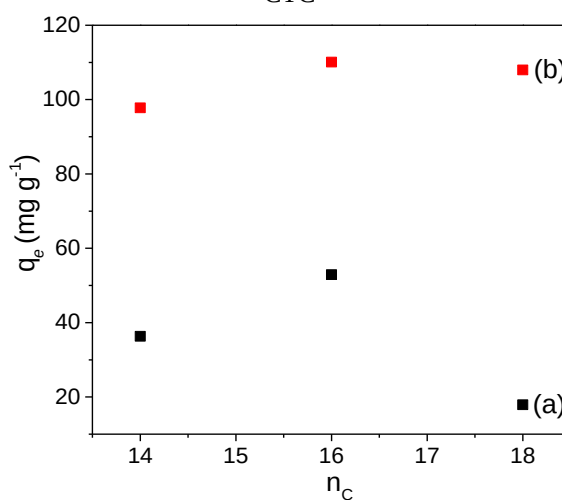
Fonte: Próprio autor

O desempenho dos híbridos Ver-C₁₄-200%, Ver-C₁₆-200% e Ver-C₁₈-200% frente a adsorção do diclofenaco de sódio foi superior ao obtido por montmorillonitas organofílicas preparadas com os surfactantes C₁₆Br ($q_e = 49,31 \text{ mg g}^{-1}$) e benzildimetiltetradecilamônio ($q_e = 60,40 \text{ mg g}^{-1}$) em proporções correspondentes a 400% do valor da CTC da montmorillonita (OLIVEIRA *et al.*, 2017).

Para as vermiculitas organofílicas preparadas com o mesmo surfactante, o aumento nas quantidades de fármaco adsorvido com conteúdo orgânico das amostras foi concordante com os resultados encontrados na literatura para a adsorção do diclofenaco em outras argilas organofílicas (OLIVEIRA; GUÉGAN, 2016; SUN *et al.*, 2017a, 2017c). No entanto,

considerando o número de carbonos da cadeia alquílica dos surfactantes, uma maior diferença entre as quantidades de fármaco adsorvido foi observada para amostras preparadas com concentrações de 100% da CTC conforme ilustrado na Figura 3.10.

Figura 3.10 – Relação entre o número de carbonos (n_C) da cadeia alquílica dos surfactantes e as quantidade de fármaco adsorvido nas vermiculitas organofílicas preparadas com concentrações de (a) 100% e (b) 200% da CTC



Fonte: Próprio autor

No caso dos sólidos Ver-C₁₄-200%, Ver-C₁₆-200% e Ver-C₁₈-200% o desempenho de adsorção semelhante pode estar associado a proximidade entre os conteúdos orgânicos, enquanto para as amostras Ver-C₁₄-100%, Ver-C₁₆-100% e Ver-C₁₈-100% a diferença observada pode ocorrer devido a contribuição de uma série de fatores relacionados entre si, como o comprimento da cadeia alquílica e densidade de empacotamento dos surfactantes, além do conteúdo orgânico das amostras (HEINZ, 2011; HEINZ *et al.*, 2007); ou ainda a carga elétrica superficial das vermiculitas organofílicas, que não foram determinadas nesse estudo.

Um comportamento semelhante foi observado na adsorção de um corante aniônico em uma bentonita modificada com os surfactantes C₁₄Br, C₁₆Br e C₁₈Br (BRITO *et al.*, 2018) nas mesmas condições descritas neste trabalho.

Os dados das isotermas de adsorção foram ainda avaliados quanto ao ajuste aos modelos de Langmuir, Freundlich e Temkin, e os parâmetros obtidos encontram-se na Tabela 3.7. Considerando os R^2 e DP, o melhor ajuste dos dados ao modelo de Langmuir foi observado para todos os sólidos investigados.

Tabela 3.7 - Parâmetros de adsorção do diclofenaco pelas vermiculitas organofílicas a 25 °C, de acordo com os modelos de Langmuir, Freundlich e Temkin

Langmuir					
Sólido	$q_e (exp)$ (mg g ⁻¹)	$q_{máx}$ (mg g ⁻¹)	K_L (10 ⁻² L mg ⁻¹)	R ²	DP (mg g ⁻¹)
Ver-C ₁₄ -100%	36,30 ± 1,08	46,70 ± 2,51	1,16 ± 0,16	0,9862	1,62
Ver- C ₁₆ -100%	52,89 ± 1,05	97,4 ± 7,39	0,30 ± 0,04	0,9913	1,84
Ver-C ₁₈ -100%	17,90 ± 0,72	21,64 ± 1,00	0,89 ± 0,12	0,9876	0,68
Ver- C ₁₄ -200%	97,75 ± 1,46	115,10 ± 4,80	1,092 ± 0,13	0,9878	3,63
Ver-C ₁₆ -200%	110,06 ± 1,65	118,19 ± 4,50	2,39 ± 0,35	0,9836	4,98
Ver-C ₁₈ -200%	107,97 ± 2,16	115,86 ± 4,50	3,228 ± 0,58	0,9805	5,58
Freundlich					
Sólido	n	K_F (mg g ⁻¹)(mg L ⁻¹) ^{-1/n}	R ²	DP (mg g ⁻¹)	
Ver-C ₁₄ -100%	2,30 ± 0,29	3,057 ± 0,86	0,9383	3,43	
Ver- C ₁₆ -100%	1,61 ± 0,13	1,281 ± 0,36	0,9744	3,15	
Ver-C ₁₈ -100%	2,36 ± 0,17	1,360 ± 0,24	0,9805	0,86	
Ver- C ₁₄ -200%	2,55 ± 0,21	9,206 ± 1,61	0,9750	5,21	
Ver-C ₁₆ -200%	3,39 ± 0,30	19,42 ± 2,72	0,9750	6,15	
Ver-C ₁₈ -200%	3,85 ± 0,47	24,33 ± 4,04	0,9576	8,22	
Temkin					
Sólido	b_T (10 ² J mol ⁻¹)	A_T (L mg ⁻¹)	R ²	DP (mg g ⁻¹)	
Ver-C ₁₄ -100%	1,34 ± 0,17	0,54 ± 0,24	0,8778	4,84	
Ver- C ₁₆ -100%	1,02 ± 0,21	0,38 ± 0,29	0,7108	10,58	
Ver-C ₁₈ -100%	2,91 ± 0,35	0,54 ± 0,27	0,8813	2,13	
Ver- C ₁₄ -200%	238 ± 46,1	4,51 ± 5,16	0,7423	16,73	
Ver-C ₁₆ -200%	0,84 ± 0,14	33,6 ± 40,8	0,8032	17,26	
Ver-C ₁₈ -200%	0,68 ± 0,06	11,8 ± 6,47	0,9397	9,80	

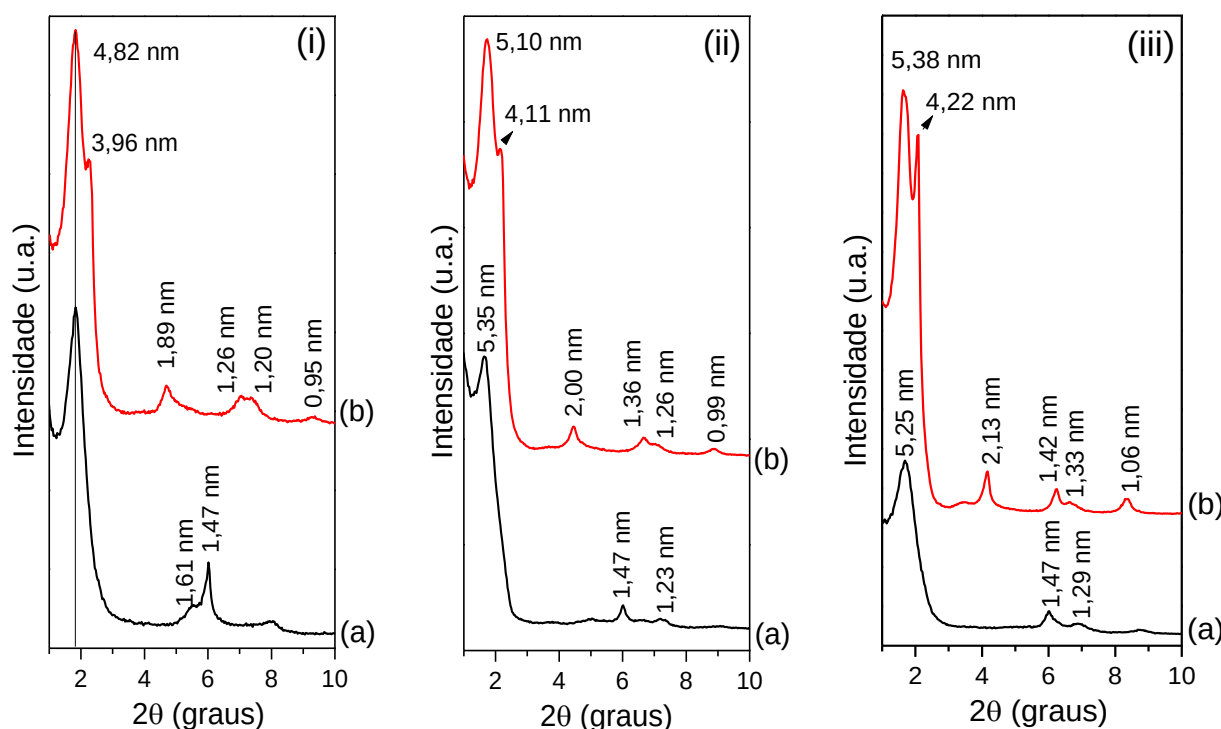
Fonte: Próprio autor

3.4.5.6 Caracterização dos híbridos vermiculitas organofílicas/fármaco

Os sólidos saturados com o diclofenaco de sódio foram caracterizados por difração de raios X e espectroscopia de absorção na região do infravermelho, a fim de verificar os principais mecanismos envolvidos na adsorção. Todos os híbridos obtidos apresentaram distâncias basais maiores do que a das amostras iniciais (Figura 3.11). Esse comportamento também foi observado na adsorção de outros poluentes orgânicos em vermiculitas organofílicas (PLACHÁ *et al.*, 2008). Considerando que as condições de pH (6,0 ou 8,0) usadas nos ensaios de adsorção não provocam alterações nas reflexões basais das vermiculitas organofílicas (PLACHÁ *et al.*, 2014), o aumento observado pode ser exclusivamente atribuído a intercalação do diclofenaco⁸ no mineral organofílico.

⁸ Dimensão molecular: 1,0 nm de comprimento, 0,5 nm de largura e 0,4 nm de altura (SUN *et al.*, 2017a).

Figura 3.11 - Difrátogramas de raios X das vermiculitas organofílicas preparadas com os surfactantes (i) $C_{14}Br$, (ii) $C_{16}Br$ e (iii) $C_{18}Br$, nas concentrações de (a) 100% e (b) 200% da CTC, obtidas após adsorção do diclofenaco de sódio

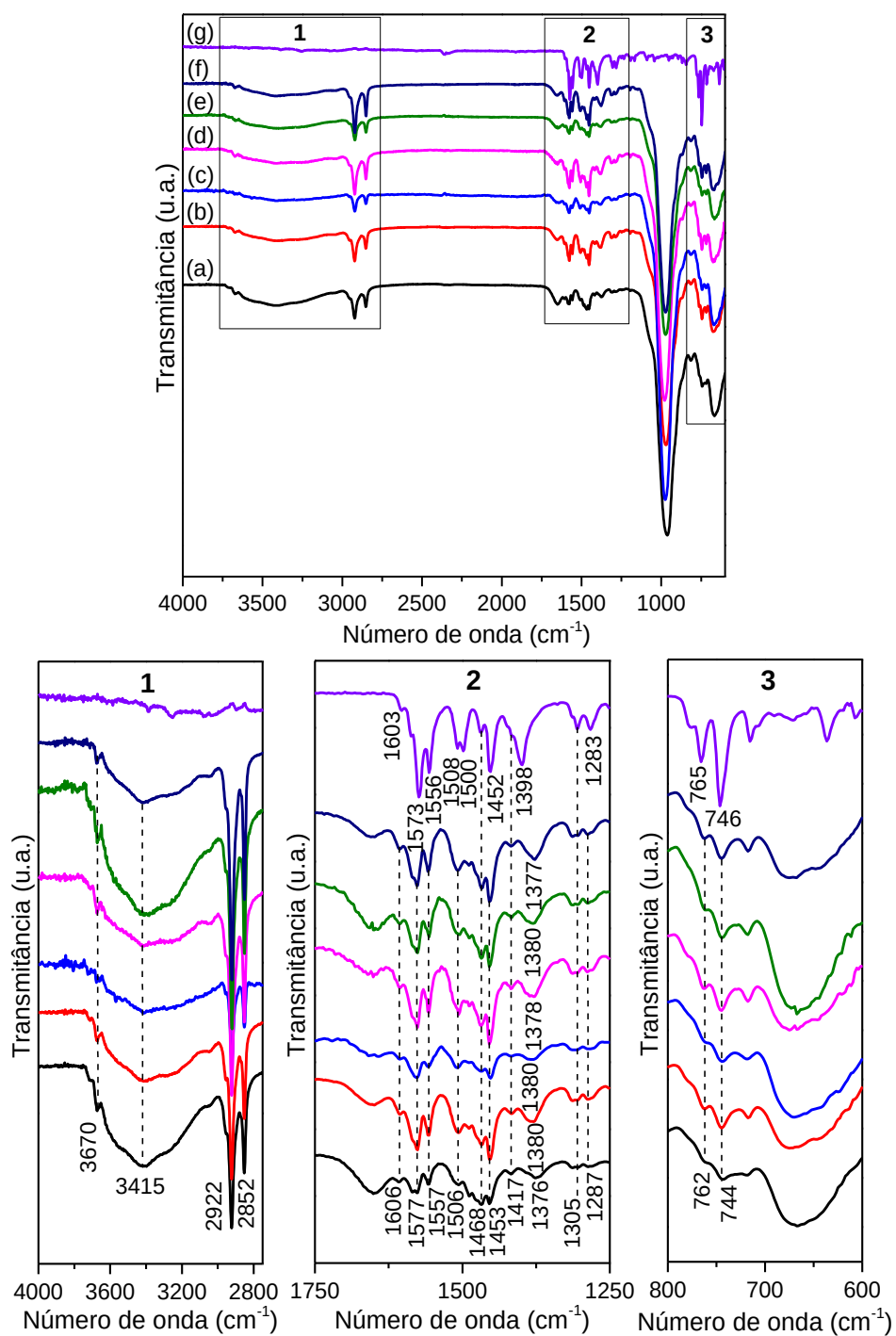


Fonte: Próprio autor

Nos espectros de infravermelho apresentados na Figura 3.12, o deslocamento da banda de $\nu_{as}(CH_2)$ das amostras organofílicas (inicialmente presente em 2917 cm^{-1}) para altas frequências (2922 cm^{-1}) indica que a interação com o fármaco provocou uma desorganização ou rearranjo das cadeias alquílicas dos surfactantes intercalados, corroborando com os resultados de DRX. Além disso, os espectros exibiram diversas bandas características da estrutura orgânica do diclofenaco de sódio, listadas na Tabela 3.8.

A variação da posição da banda de $\nu_s(COO^-)$ de 1398 cm^{-1} , no fármaco livre, para frequências em torno de $1376\sim 1380\text{ cm}^{-1}$ nas amostras organofílicas sugere a participação do grupo carboxilato no mecanismo de adsorção através de interações eletrostáticas (MARTINEZ-COSTA; LEYVA-RAMOS; PADILLA-ORTEGA, 2018; SUN *et al.*, 2017b).

Figura 3.12 – Espectros de infravermelhos das amostras (a) Ver-C₁₄-100%, (b) Ver-C₁₄-200%, (c) Ver-C₁₆-100%, (d) Ver-C₁₆-200%, (e) Ver-C₁₈-100% e (f) Ver-C₁₈-200% saturadas com o fármaco. O espectro em (g) representa o diclofenaco de sódio livre



Fonte: Próprio autor

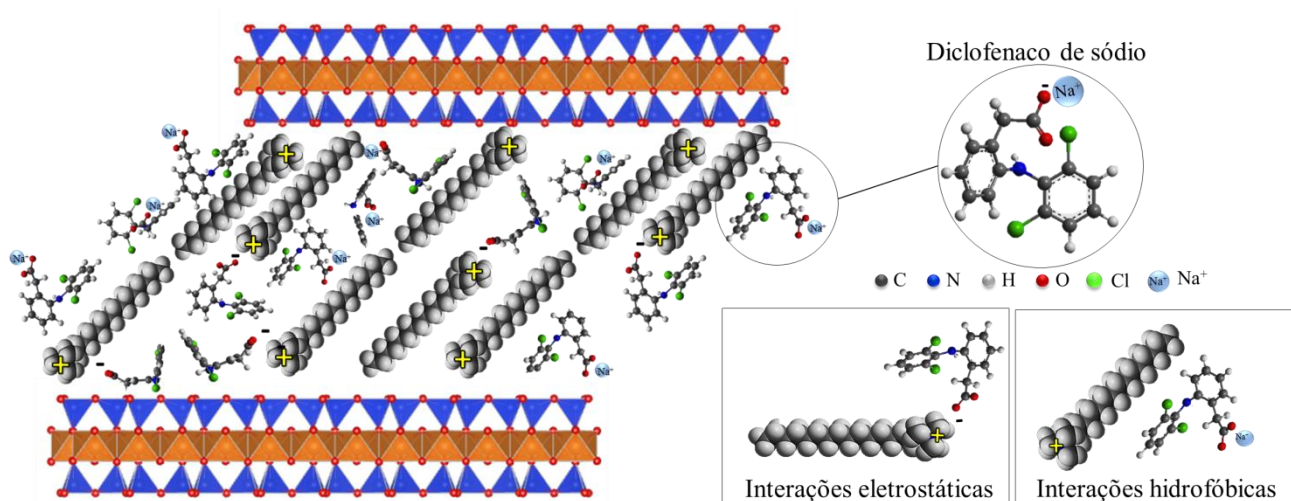
Tabela 3.8 – Principais absorções do diclofenaco de sódio observadas nas vermiculitas organofílicas

Posição (cm ⁻¹)	Atribuição*	Posição (cm ⁻¹)	Atribuição*
1606	ν (anel aromático)	1376~1380	$\nu_s(\text{COO}^-)$
1577	$\nu_{as}(\text{COO}^-)$	1305	$\nu(\text{C-N-C}) + \delta(\text{CH}_2)$
1557	ν (anel aromático)	1287	$\delta(\text{CH}_2)$
1506 e 1417	$\delta(\text{C-N-H}) + \delta(\text{C-H})_{\text{aromático}}$	762	$\nu(\text{C-Cl}) + \delta(\text{anel aromático})$
1468 e 1453	$\nu(\text{C-N}) + \delta(\text{C-H})_{\text{aromático}}$	744	$\delta(\text{C-H})_{\text{aromático}}$

*(ILIESCU; BAIA; KIEFER, 2004; LIN-VIEN *et al.*, 1991)

Com base nos resultados, um esquema geral dos mecanismos envolvidos na adsorção do diclofenaco nas vermiculitas organofílicas foi proposto, usando as amostras modificadas com o C₁₆Br como exemplo, conforme ilustrado na Figura 3.13.

Figura 3.13 – Proposta de interação do diclofenaco de sódio com as vermiculitas organofílicas

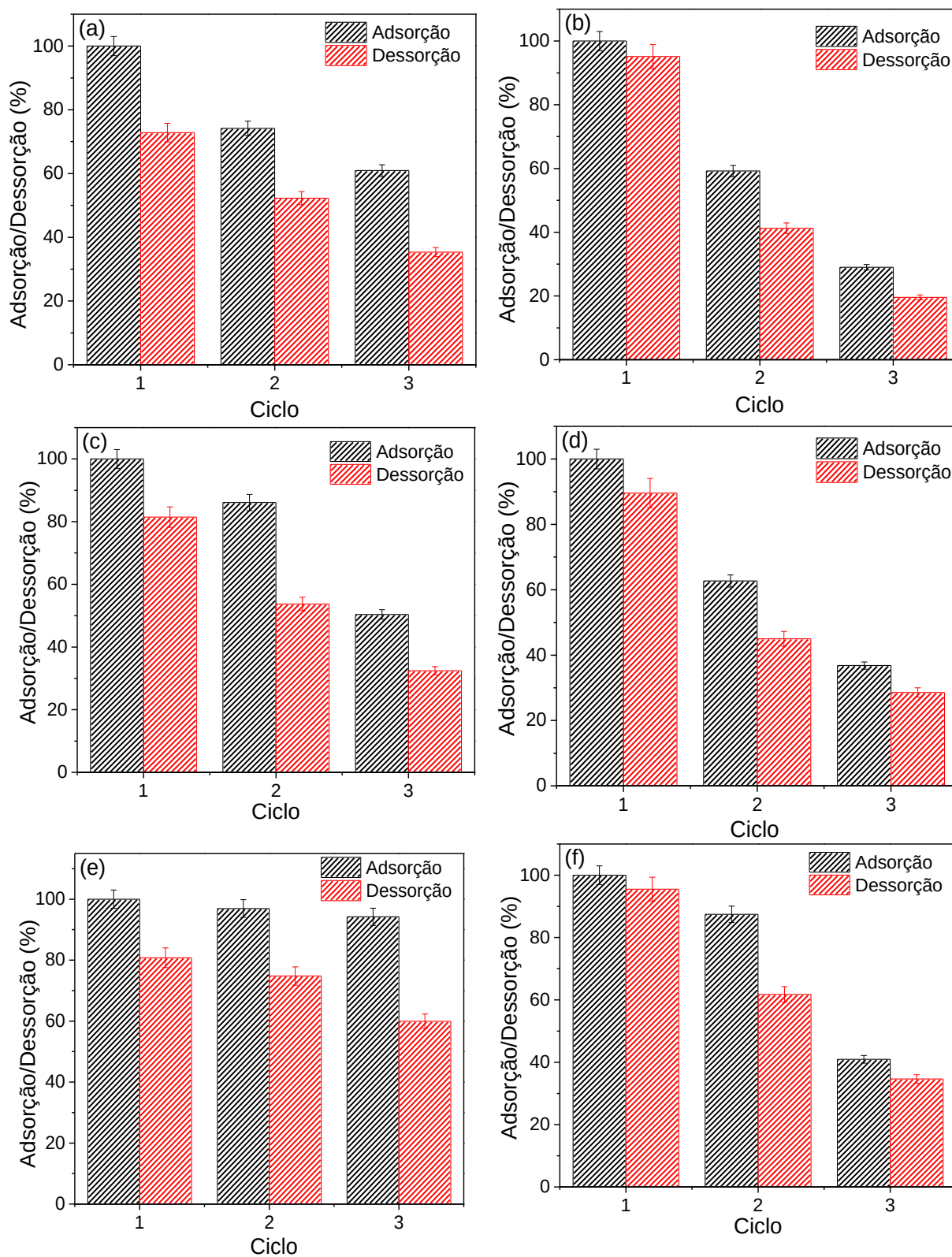


Fonte: Próprio autor

3.4.6 Testes de reutilização dos adsorventes

A escolha de um adsorvente é influenciada por diversos fatores, que além do baixo custo de obtenção e afinidade pelo adsorbato, inclui ainda a sua capacidade de reutilização, entres outros parâmetros (BISWAS *et al.*, 2019; MOMINA; SHAHADAT; ISAMIL, 2018). Em virtude disso, a capacidade de regeneração das vermiculitas organofílicas saturadas com o diclofenaco de sódio, utilizando o etanol como agente de dessorção, foi avaliada nesse estudo em três ciclos de adsorção/dessorção, cujos resultados são mostrados na Figura 3.12.

Figura 3.14 – Resultados dos testes de reúso realizados para (a) Ver-C₁₄-100%, (b) Ver-C₁₄-200%, (c) Ver-C₁₆-100%, (d) Ver-C₁₆-200%, (e) Ver-C₁₈-100% e (f) Ver-C₁₈-200%



Fonte: Próprio autor

Os resultados representam a capacidade de reutilização das vermiculitas organofílicas nas condições de equilíbrio, considerando a capacidade máxima de adsorção do fármaco de cada sólido. No último ciclo, cerca de 61,0%; 50,4%; 94,2%; 29,0%; 36,8% e 41,0% das capacidades máximas de adsorção foram mantidas para os híbridos Ver-C₁₄-100%, Ver-C₁₆-100%, Ver-C₁₈-100%, Ver-C₁₄-200%, Ver-C₁₆-200% e Ver-C₁₈-200%, respectivamente.

Essa diminuição da capacidade de adsorção com o aumento do número de ciclos pode ocorrer tanto por perdas do adsorvente durante os processos de adsorção/dessorção e lavagem do material, como pela redução ou bloqueio dos sítios de adsorção durante as etapas de regeneração, considerando que as moléculas de etanol também podem ser adsorvidas nas vermiculitas organofílicas (GHEMIT *et al.*, 2019; LAGALY; DÉKANY, 2005).

3.5 Conclusão

A reação por aquecimento em micro-ondas se mostrou uma rota eficaz para modificação da Ver-Na⁺ com sais de amônio quaternário em tempo reacional de 5 min a 50 °C. A obtenção das vermiculitas organofílicas foi verificada através de diferentes técnicas de caracterização sugerindo que houve a formação de produtos de intercalação, porém nenhuma relação entre a o tamanho da cadeia alquílica dos surfactantes e a afinidade pelo argilomineral foi observada.

A adsorção do diclofenaco nas vermiculitas organofílicas foi influenciada principalmente pelo grau de organofuncionalização dos adsorventes, de modo que os melhores desempenhos foram obtidos para os híbridos Ver-C₁₄-200%, Ver-C₁₆-200% e Ver-C₁₈-200%. Os resultados mostraram que o fármaco foi adsorvido na região interlamelar para todas as vermiculitas organofílicas, sendo que interações eletrostáticas e, possivelmente, as hidrofóbicas são os mecanismos dominantes.

Os ensaios de reuso dos adsorventes sugeriram perda da capacidade adsorviva após três ciclos consecutivos, embora tenha se mantido em patamar acima de 90% para a matriz Ver-C₁₈-100%. O conjunto de resultados indica que as vermiculitas organofílicas obtidas com sais de amônio de cadeia alquílica crescente se comportaram como bons adsorventes para o diclofenaco de sódio nas condições avaliadas no presente estudo.

3.6 Referências

- ABATE, G.; DOS SANTOS, L. B. O.; COLOMBO, S. M.; MASINI, J. C. Removal of fulvic acid from aqueous media by adsorption onto modified vermiculite. **Applied Clay Science**, v. 32, n. 3–4, p. 261–270, 2006. DOI: 10.1016/j.clay.2006.02.004
- ALEXANDRE-FRANCO, M.; ALBARRÁN-LISO, A.; GÓMEZ-SERRANO, V. An identification study of vermiculites and micas: Adsorption of metal ions in aqueous solution. **Fuel Processing Technology**, v. 92, n. 2, p. 200–205, 2011. DOI: 10.1016/j.fuproc.2010.03.005
- AMMANN, L.; BERGAYA, F.; LAGALY, G. Determination of the cation exchange capacity of clays with copper complexes revisited. **Clay Minerals**, v. 40, n. 4, p. 441–453, 2005. DOI: 10.1180/0009855054040182
- BISHOP, J. L.; PIETERS, C. M.; EDWARDS, J. O. Infrared spectroscopic analyses on the nature of water in montmorillonite. **Clays and Clay Minerals**, v. 42, n. 6, p. 702–716, 1994. DOI: 10.1346/CCMN.1994.0420606
- BISWAS, B.; WARR, L. N.; HILDER, E. F.; GOSWAMI, N.; RAHMAN, M. M.; CHURCHMAN, J. G.; VASILEV, K.; PAN, G.; NAIDU, R. Biocompatible functionalisation of nanoclays for improved environmental remediation. **Chemical Society Reviews**, v. 48, n. 14, p. 3740–3770, 2019. DOI: 10.1039/C8CS01019F
- BORS, J.; GORNY, A.; DULTZ, S. Iodide, caesium and strontium adsorption by organophilic vermiculite. **Clay Minerals**, v. 32, n. 1, p. 21–28, 1997. DOI: 10.1180/claymin.1997.032.1.04
- BRIGATTI, M. F.; GALÁN, E.; THENG, B. K. G. Structure and mineralogy of clay minerals. In: BERGAYA, F.; LAGALY, G. (Orgs.). **Handbook of Clay Science**. 2. ed. Amsterdam: Elsevier, Developments in Clay Science, 2013. cap. 2, p. 21–81.
- BRINDLEY, G. W.; ZALBA, P. E.; BETHKE, C. M. Hydrobiotite, a regular 1:1 interstratification of biotite and vermiculite layers. **American Mineralogist**, v. 68, p. 420–425, 1983.
- BRITO, D. F.; SILVA FILHO, E. C.; FONSECA, M. G.; JABER, M. Organophilic bentonites obtained by microwave heating as adsorbents for anionic dyes. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 6, n. 6, p. 7080–7090, 2018. DOI: 10.1016/j.jece.2018.11.006
- BUI, T. X.; KANG, S. Y.; LEE, S. H.; CHOI, H. Organically functionalized mesoporous SBA-15 as sorbents for removal of selected pharmaceuticals from water. **Journal of Hazardous Materials**, v. 193, p. 156–163, 2011. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2011.07.043
- CARVALHO, A. J. P.; DORDIO, A. V.; RAMALHO, J. P. P. A DFT study on the adsorption of benzodiazepines to vermiculite surfaces. *Journal of Molecular Modeling*, v. 20, n. 7, p. 1–8, 2014. DOI: 10.1007/s00894-014-2336-z

COLEMAN, N. T.; LEROUX, F. H.; CADY, J. G. Biotite - Hydrobiotite - Vermiculite in soils. *Nature*, v. 198, n. 4878, p. 409–410, 1963. DOI: 10.1038/198409c0

DING, F.; GAO, M.; SHEN, T.; ZENG, H.; XIANG, Y. Comparative study of organo-vermiculite, organo-montmorillonite and organo-silica nanosheets functionalized by an ether-spacer-containing Gemini surfactant: Congo red adsorption and wettability. **Chemical Engineering Journal**, v. 349, n. May, p. 388–396, 2018. DOI: 10.1016/j.cej.2018.05.095

DOHRMANN, R. Cation exchange capacity methodology I: An efficient model for the detection of incorrect cation exchange capacity and exchangeable cation results. **Applied Clay Science**, v. 34, n. 1–4, p. 31–37, 2006. DOI: 10.1016/j.clay.2005.12.006

DULTZ, S.; AN, J. H.; RIEBE, B. Organic cation exchanged montmorillonite and vermiculite as adsorbents for Cr(VI): Effect of layer charge on adsorption properties. **Applied Clay Science**, v. 67–68, p. 125–133, 2012. DOI: 10.1016/j.clay.2012.05.004

FENG, J.; LIU, M.; FU, L.; ZHANG, K.; XIE, Z.; SHI, D.; MA, X. Enhancement and mechanism of vermiculite thermal expansion modified by sodium ions. **RSC Advances**, v. 10, n. 13, p. 7635–7642, 2020. DOI: 10.1039/d0ra00223b

FONSECA, M. G.; OLIVEIRA, M. M.; ARAKAKI, L. N. H.; ESPINOLA, J. G. P.; AIROLDI, C. Natural vermiculite as an exchanger support for heavy cations in aqueous solution. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 285, n. 1, p. 50–55, 2005. DOI: 10.1016/J.JCIS.2004.11.031

FRANÇA, D. B.; TRIGUEIRO, P.; SILVA FILHO, E. C.; FONSECA, M. G.; JABER, M. Monitoring diclofenac adsorption by organophilic alkylpyridinium bentonites. **Chemosphere**, v. 242, p. 125109, 2020. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2019.125109

GHEMIT, R.; MAKHLOUFI, A.; DJEBRI, N.; FLILISSA, A.; ZERROUAL, L.; BOUTAHALA, M. Adsorptive removal of diclofenac and ibuprofen from aqueous solution by organobentonites: Study in single and binary systems. **Groundwater for Sustainable Development**, v. 8, p. 520–529, 2019. DOI: 10.1016/j.gsd.2019.02.004

HE, H.; MA, Y.; ZHU, J.; YUAN, P.; QING, Y. Organoclays prepared from montmorillonites with different cation exchange capacity and surfactant configuration. **Applied Clay Science**, v. 48, n. 1–2, p. 67–72, 2010. DOI: 10.1016/j.clay.2009.11.024

HEINZ, H. Alkylammonium chains on layered clay mineral surfaces. In: GALIMBERTI, M. (Org.). **Rubber-Clay Nanocomposites** (Science, Technology, and Applications). Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc., 2011. p. 101–125.

HEINZ, H.; VAIA, R. A.; KRISHNAMOORTI, R.; FARMER, B. L. Self-assembly of alkylammonium chains on montmorillonite: Effect of chain length, head group structure, and cation exchange capacity. **Chemistry of Materials**, v. 19, n. 1, p. 59–68, 2007. DOI: 10.1021/cm062019s

HUNDÁKOVÁ, M.; TOKARSKÝ, J.; VALÁŠKOVÁ, M.; SLOBODIAN, P.; PAZDZIORA, E.; KIMMER, D. Structure and antibacterial properties of polyethylene/organo-vermiculite composites. **Solid State Sciences**, v. 48, p. 197–204, 2015. DOI: 10.1016/j.solidstatesciences.2015.08.011

HUO, X.; WU, L.; LIAO, L.; XIA, Z.; WANG, L. The effect of interlayer cations on the expansion of vermiculite. **Powder Technology**, v. 224, p. 241–246, 2012. DOI: 10.1016/j.powtec.2012.02.059

ILIESCU, T.; BAIA, M.; KIEFER, W. FT-Raman, surface-enhanced Raman spectroscopy and theoretical investigations of diclofenac sodium. **Chemical Physics**, v. 298, n. 1–3, p. 167–174, 2004. DOI: 10.1016/j.chemphys.2003.11.018

LAGALY, G.; DÉKANY, I. Adsorption on hydrophobized surfaces: Clusters and self-organization. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 114–115, p. 189–204, 2005. DOI: 10.1016/j.cis.2004.07.015

LIN-VIEN, D.; COLTHUP, N. B.; FATELEY, W. G.; GRASSELLI, J. G. **The handbook of infrared and raman characteristic frequencies of organic molecules**. 1. ed. Londres, Reino Unido: Academic Press, 1991, 503 p.

LIU, S.; WU, P.; YU, L.; LI, L.; GONG, B.; ZHU, N.; DANG, Z.; YANG, C. Preparation and characterization of organo-vermiculite based on phosphatidylcholine and adsorption of two typical antibiotics. **Applied Clay Science**, v. 137, p. 160–167, 2017. DOI: 10.1016/j.clay.2016.12.002

MA, Y.; ZHU, J.; HE, H.; YUAN, P.; SHEN, W.; LIU, D. Infrared investigation of organo-montmorillonites prepared from different surfactants. **Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 76, n. 2, p. 122–129, 2010. DOI: 10.1016/j.saa.2010.02.038

MADEJOVÁ, J. FTIR techniques in clay mineral studies. **Vibrational Spectroscopy**, v. 31, n. 1, p. 1–10, 2003. DOI: 10.1016/S0924-2031(02)00065-6

MADEJOVÁ, J.; JANEK, M.; KOMADEL, P.; HERBERT, H.-J.; MOOG, H. C. FTIR analyses of water in MX-80 bentonite compacted from high salinary salt solution systems. **Applied Clay Science**, v. 20, p. 255–271, 2002.

MAIA, G. S.; ANDRADE, J. R.; SILVA, M. G. C.; VIEIRA, M. G. A. Adsorption of diclofenac sodium onto commercial organoclay: Kinetic, equilibrium and thermodynamic study. **Powder Technology**, v. 345, p. 140–150, 2019. DOI: 10.1016/j.powtec.2018.12.097

MARTINEZ-COSTA, J. I.; LEYVA-RAMOS, R.; PADILLA-ORTEGA, E. Sorption of diclofenac from aqueous solution on an organobentonite and adsorption of cadmium on organobentonite saturated with diclofenac. **Clays and Clay Minerals**, v. 66, n. 6, p. 515–528, 2018. DOI: 10.1346/ccmn.2018.064119

MOMINA; SHAHADAT, M.; ISAMIL, S. Regeneration performance of clay-based adsorbents for the removal of industrial dyes: A review. **RSC Advances**, v. 8, n. 43, p. 24571–24587, 2018. DOI: 10.1039/c8ra04290j

MOORE, D. M.; REYNOLDS, R. C. **X-ray diffraction and the identification and analysis of clay minerals**. 2. ed. New York: Oxford University Press, 1997, 392 p.

MUIAMBO, H. F.; FOCKE, W. W.; ATANASOVA, M.; DER WESTHUIZEN, I. Van; TIEDT, L. R. Thermal properties of sodium-exchanged palabora vermiculite. **Applied Clay Science**, v. 50, n. 1, p. 51–57, 2010.

OLIVEIRA, T. De; GUÉGAN, R.; THIEBAULT, T.; LE, C.; MULLER, F.; TEIXEIRA, V.; GIOVANELA, M.; BOUSSAFIR, M. Adsorption of diclofenac onto organoclays: Effects of surfactant and environmental (pH and temperature) conditions. **Journal of Hazardous Materials**, v. 323, p. 558–566, 2017. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2016.05.001

OLIVEIRA, T.; BOUSSAFIR, M.; FOUGÈRE, L.; DESTANDAU, E.; SUGAHARA, Y.; GUÉGAN, R. Use of a clay mineral and its nonionic and cationic organoclay derivatives for the removal of pharmaceuticals from rural wastewater effluents. **Chemosphere**, v. 259, p. 127480, 2020. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2020.127480

OLIVEIRA, T.; FERNANDEZ, E.; FOUGÈRE, L.; DESTANDAU, E.; BOUSSAFIR, M.; SOHMIYA, M.; SUGAHARA, Y.; GUÉGAN, R. Competitive association of antibiotics with a clay mineral and organoclay derivatives as a control of their lifetimes in the environment. **ACS Omega**, v. 3, n. 11, p. 15332–15342, 2018. DOI: 10.1021/acsomega.8b02049

OLIVEIRA, T.; GUÉGAN, R. Coupled organoclay/micelle action for the adsorption of diclofenac. **Environmental Science and Technology**, v. 50, n. 18, p. 10209–10215, 2016. DOI: 10.1021/acs.est.6b03393

OSMAN, M. A. Organo-vermiculites: Synthesis, structure and properties. Platelike nanoparticles with high aspect ratio. **Journal of Materials Chemistry**, v. 16, n. 29, p. 3007–3013, 2006. DOI: 10.1039/b606036f

PÉREZ-MAQUEDA, L. A.; BALEK, V.; POYATO, J.; PÉREZ-RODRÍQUEZ, J. L.; ŠUBRT, J.; BOUNTSEWA, I. M.; BECKMAN, I. N.; MÁLEK, Z. Study of natural and ion exchanged vermiculite by emanation thermal analysis, TG, DTA and XRD. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 71, n. 3, p. 715–726, 2003. DOI: 10.1023/A:1023353521235

PLACHÁ, D.; MARTYNKOVÁ, G. S.; BACHMATIUK, A.; PEIKERTOVÁ, P.; SEIDLEROVÁ, J.; RÜMMELI, M. H. The influence of pH on organovermiculite structure stability. **Applied Clay Science**, v. 93–94, p. 17–22, 2014. DOI: 10.1016/j.clay.2014.03.008

PLACHÁ, D.; MARTYNKOVA, G. S.; RUMMELI, M. H.; MARTYNKOVÁ, G. S.; RÜMMELI, M. H. Preparation of organovermiculites using HDTMA: Structure and sorptive

properties using naphthalene. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 327, n. 2, p. 341–347, 2008. DOI: 10.1016/J.JCIS.2008.08.026

QUEIROGA, L. N. F.; FRANÇA, D. B.; RODRIGUES, F.; SANTOS, I. M. G.; FONSECA, M. G.; JABER, M. Functionalized bentonites for dye adsorption: Depollution and production of new pigments. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 7, n. 5, p. 103333, 2019. a. DOI: 10.1016/j.jece.2019.103333

QUEIROGA, L. N. F.; PEREIRA, M. B. B.; SILVA, L. S.; SILVA FILHO, E. C.; SANTOS, I. M. G.; FONSECA, M. G.; GEORGELIN, T.; JABER, M. Microwave bentonite silylation for dye removal: Influence of the solvent. **Applied Clay Science**, v. 168, p. 478–487, 2019. b. DOI: 10.1016/j.clay.2018.11.027

RITZ, M.; ZDRÁLKOVÁ, J.; VALÁŠKOVÁ, M. Vibrational spectroscopy of acid treated vermiculites. **Vibrational Spectroscopy**, v. 70, p. 63–69, 2014. DOI: 10.1016/J.VIBSPEC.2013.11.007

SAKHAROV, B. A.; LANSON, B. X-ray Identification of Mixed-Layer Structures: Modelling of Diffraction Effects. In: BERGAYA, F.; LAGALY, G. (Orgs.). **Handbook of Clay Science**. 2. ed. Amsterdam: Elsevier, Developments in Clay Science, 2013. cap. 2.3, p. 51–135.

SANTOS, S. S. G.; PEREIRA, M. B. B.; ALMEIDA, R. K. S.; SOUZA, A. G.; FONSECA, M. G.; JABER, M. Silylation of leached-vermiculites following reaction with imidazole and copper sorption behavior. **Journal of Hazardous Materials**, v. 306, p. 406–418, 2016. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2015.11.042

SILVA, J. C. S.; FRANÇA, D. B.; RODRIGUES, F.; OLIVEIRA, D. M.; TRIGUEIRO, P.; SILVA FILHO, E. C.; FONSECA, M. G. What happens when chitosan meets bentonite under microwave-assisted conditions? Clay-based hybrid nanocomposites for dye adsorption. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 609, p. 125584, 2021. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2020.125584

SLANÝ, M.; JANKOVIČ, Ľ.; MADEJOVÁ, J. Structural characterization of organo-montmorillonites prepared from a series of primary alkylamines salts: Mid-IR and near-IR study. **Applied Clay Science**, v. 176, p. 11–20, 2019. DOI: 10.1016/j.clay.2019.04.016

SMITH, D. W. Ionic hydration enthalpies. **Journal of Chemical Education**, v. 54, n. 9, p. 540–542, 1977. DOI: 10.1021/ed054p540

STYSZKO, K.; NOSEK, K.; MOTAK, M.; BESTER, K. Preliminary selection of clay minerals for the removal of pharmaceuticals, bisphenol A and triclosan in acidic and neutral aqueous solutions. **Comptes Rendus Chimie**, v. 18, n. 10, p. 1134–1142, 2015. DOI: 10.1016/j.crci.2015.05.015

SU, X.; MA, L.; WEI, J.; ZHU, R. Structure and thermal stability of organo-vermiculite. **Applied Clay Science**, v. 132–133, p. 261–266, 2016. DOI: 10.1016/j.clay.2016.06.011

SUN, K.; SHI, Y.; CHEN, H.; WANG, X.; LI, Z. Extending surfactant-modified 2:1 clay minerals for the uptake and removal of diclofenac from water. **Journal of Hazardous Materials**, v. 323, p. 567–574, 2017a. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2016.05.038

SUN, K.; SHI, Y.; WANG, X.; LI, Z. Sorption and retention of diclofenac on zeolite in the presence of cationic surfactant. **Journal of Hazardous Materials**, v. 323, p. 584–592, 2017b. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2016.08.026

SUN, K.; SHI, Y.; WANG, X.; RASMUSSEN, J.; LI, Z.; ZHU, J. Organokaolin for the uptake of pharmaceuticals diclofenac and chloramphenicol from water. **Chemical Engineering Journal**, v. 330, p. 1128–1136, 2017c. DOI: 10.1016/j.cej.2017.08.057

TEPPEN, B. J.; AGGARWAL, V. Thermodynamics of organic cation exchange selectivity in smectites. **Clays and Clay Minerals**, v. 55, n. 2, p. 119–130, 2007. DOI: 10.1346/CCMN.2007.0550201

UGARTE, J. F. O.; SAMPAIO, J. A.; FRANÇA, S. C. A. Vermiculita. In: LUZ, A. B.; LINS, F. A. F. **Rochas e Minerais Industriais**. 2. ed. Rio de Janeiro: CETEM, 2008. cap. 38, p. 865–887.

VAIA, R. A.; TEUKOLSKY, R. K.; GIANNELIS, E. P. Interlayer structure and molecular environment of alkylammonium layered silicates. **Chemistry of Materials**, v. 6, n. 7, p. 1017–1022, 1994. DOI: 10.1021/cm00043a025

VALÁŠKOVÁ, M.; KUPKOVÁ, J.; MARTYNKOVÁ, G. S.; SEIDLEROVÁ, J.; TOMÁŠEK, V.; RITZ, M.; KOČÍ, K.; KLEMM, V.; RAFAJA, D. Comparable study of vermiculites from four commercial deposits prepared with fixed ceria nanoparticles. **Applied Clay Science**, v. 151, p. 164–174, 2018. DOI: 10.1016/j.clay.2017.10.006

VALÁŠKOVÁ, M.; MADEJOVÁ, J.; INAYAT, A.; MATĚJOVÁ, L.; RITZ, M.; MARTAUS, A.; LEŠTINSKÝ, P. Vermiculites from Brazil and Palabora: Structural changes upon heat treatment and influence on the depolymerization of polystyrene. **Applied Clay Science**, v. 192, p. 105639, 2020. DOI: 10.1016/j.clay.2020.105639

WANG, J.; GAO, M.; DING, F.; SHEN, T. Organo-vermiculites modified by heating and gemini pyridinium surfactants: Preparation, characterization and sulfamethoxazole adsorption. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 546, p. 143–152, 2018. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2018.03.014

WU, N.; WU, L.; LIAO, L.; LV, G. Organic intercalation of structure modified vermiculite. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 457, p. 264–271, 2015. DOI: 10.1016/j.jcis.2015.07.031

YANG, S.; HUANG, Z.; LI, C.; LI, W.; YANG, L.; WU, P. Individual and simultaneous adsorption of tetracycline and cadmium by dodecyl dimethyl betaine modified vermiculite. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 602, p. 125171, 2020. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2020.125171

YU, M.; GAO, M.; SHEN, T.; WANG, J. Organo-vermiculites modified by low-dosage Gemini surfactants with different spacers for adsorption toward p-nitrophenol. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 553, p. 601–611, 2018. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2018.05.095

YU, X.; WEI, C.; KE, L.; HU, Y.; XIE, X.; WU, H. Development of organovermiculite-based adsorbent for removing anionic dye from aqueous solution. **Journal of Hazardous Materials**, v. 180, n. 1–3, p. 499–507, 2010. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2010.04.059

ZANG, W.; GAO, M.; SHEN, T.; DING, F.; WANG, J. Facile modification of homoionic-vermiculites by a gemini surfactant: Comparative adsorption exemplified by methyl orange. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 533, p. 99–108, 2017. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2017.08.005

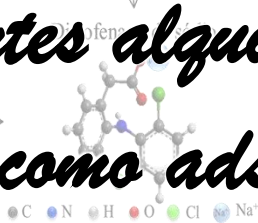
ZHU, R.; ZHU, L.; ZHU, J.; XU, L. Structure of cetyltrimethylammonium intercalated hydrobiotite. **Applied Clay Science**, v. 42, n. 1–2, p. 224–231, 2008.

CAPÍTULO IV

*Magadeitas modificadas com
surfactantes alquilamônio e*

alquilpiridínio como adsorventes para o

*diclofenaco de sódio: Efeito na
natureza do grupo polar*



4.1 Introdução

A magadeíta sódica ($\text{Na}_2\text{Si}_{14}\text{O}_{29} \cdot x\text{H}_2\text{O}$) é um silicato lamelar alcalino amplamente investigado devido a sua facilidade síntese e propriedades físico-químicas, como elevada capacidade de troca catiônica e grupos silanóis superficiais e interlamelares reativos, estabilidade térmica e química, capacidade de intumescimento e interação com espécies orgânicas polares neutras e catiônicas (DOUSTKHAH; IDE, 2020; IDE; OCHI; OGAWA, 2011; SCHWIEGER; LAGALY, 2004) que são atraentes a uma série de aplicações (MOKHTAR *et al.*, 2020a).

Diversos estudos têm explorado tais propriedades do silicato para obtenção de novos materiais adsorventes para poluentes orgânicos e inorgânicos, a exemplo dos corantes (GE *et al.*, 2018a, 2018b; KOOLI *et al.*, 2018; ROYER *et al.*, 2010), metais pesados (ATTAR *et al.*, 2018; BOUDAHRI *et al.*, 2018; OLIVEIRA *et al.*, 2014), CO_2 (VIEIRA *et al.*, 2018; VIEIRA; PASTORE, 2014, 2018), pesticidas (NUNES; MOURA; PRADO, 2011), entre outros. Entretanto, os estudos sobre a adsorção/interação de fármacos em magadeítas ainda são discretos na literatura (FRANÇA *et al.*, 2019; GE *et al.*, 2019a; MOKHTAR *et al.*, 2018, 2020b).

A exemplo, se avaliou o efeito do cátion interlamelar da magadeíta (Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+}) na adsorção de ranitidina, um fármaco amplamente utilizado no tratamento de doenças gastrointestinais, que exibe elevada toxicidade para organismos aquáticos vivos (FRANÇA *et al.*, 2019). O fármaco predominantemente catiônico a pH 6,0 foi prontamente adsorvido entre as lamelas das magadeítas através de reações de troca iônica e ligações de hidrogênio com as moléculas de água interlamelares e grupos silanóis, com melhor desempenho para as amostras contendo sódio ($81,1 \text{ mg g}^{-1}$) e potássio ($81,5 \text{ mg g}^{-1}$).

A intercalação da ampicilina na magadeíta ácida através de ligações de hidrogênio (MOKHTAR *et al.*, 2018, 2020b), e do 5-fluoracil na magadeíta sódica também foram relatadas (GE *et al.*, 2019a). A incorporação do 5-fluoracil na magadeíta ($98,18 \text{ mg g}^{-1}$) foi superior a obtida pela montmorillonita ($87,5 \text{ mg g}^{-1}$) (LIN *et al.*, 2002), um dos argilominerais mais investigados para adsorção de fármacos, e ainda aumentou em cerca de 33,0% após a modificação orgânica do silicato com o surfactante hexadeciltrimetilamônio (GE *et al.*, 2019a), evidenciando a melhor afinidade do fármaco pelo material organofílico.

Embora o enfoque desses trabalhos não tenha sido direcionado para aplicações ambientais, os resultados obtidos demonstram o elevado potencial da magadeíta pura e modificada como novos adsorventes para fármacos.

O melhor desempenho das magadeítas organofílicas, em relação a forma sódica, também foi verificado na adsorção de outros poluentes orgânicos (GE *et al.*, 2019b; KOOLI *et al.*, 2018; PHUEKPHONG; IMWISSET; OGAWA, 2021). A intercalação de surfactantes catiônicos na magadeíta sódica ocorre através de reações de troca iônica e fornece novos sítios para interação com compostos orgânicos aniônicos (KOOLI *et al.*, 2018), apolares (KIM; YATES; HEANEY, 1997) e até mesmo catiônicos (GE *et al.*, 2019b), assim como alguns fármacos frequentemente detectados em ambientes aquáticos.

No entanto, as principais aplicações das magadeítas organofílicas são, ainda, como materiais precursores para reações subsequentes de modificação e obtenção de novos materiais (CHEN *et al.*, 2016; DOUSTKHAH; IDE, 2019; LI; MAO; PLOEHN, 2016; MOURA; BONK; PASTORE, 2012), ou como matrizes pré-expandidas para posterior preparação de compósitos e nanocompósitos poliméricos (LI; MAO; PLOEHN, 2017; MAO *et al.*, 2017; MAO; LI; PLOEHN, 2017).

Neste trabalho, magadeítas organofílicas foram obtidas por reações em MO, com os surfactantes 1-dodecilpiridínio, hexadecilpiridínio e hexadeciltrimetilamônio. As reações assistidas por MO vêm sendo utilizadas para modificação de alguns argilominerais (BRITO *et al.*, 2018; QUEIROGA *et al.*, 2019b, 2019a), porém nenhum trabalho envolvendo a preparação de magadeítas organofílicas foi encontrado até o momento.

Diferente do aquecimento convencional, as reações em micro-ondas são rápidas, reduzindo o tempo reacional de várias horas para apenas alguns minutos, e o aquecimento é homogêneo e seletivo (dependente das propriedades dos reagentes) (LIDSTROM, P.; TIEMEY, J.; WATHEY, B.; WESTMAN *et al.*, 2016).

As magadeítas organofílicas foram utilizadas, também pela primeira vez, como adsorventes para o fármaco diclofenaco de sódio. Dependendo da estrutura química dos surfactantes, diferentes sítios de interação podem ser introduzidos no silicato lamelar, cuja contribuição na adsorção do diclofenaco de sódio será abordada neste estudo.

4.2 Objetivos específicos

- ✓ Avaliar a influência da composição e natureza dos surfactantes catiônicos 1-dodecilpiridíio, hexadecilpiridínio e hexadeciltrimetilamônio na preparação de magadeítas organofílicas por aquecimento em MO.

- ✓ Investigar o desempenho das magadeítas frente a adsorção do diclofenaco de sódio em solução aquosa.
- ✓ Investigar os mecanismos de interação correlacionando-os com as modificações químicas da magadeíta.

4.3. Metodologia experimental

4.3.1. Reagentes

Sílica gel (SiO_2) – alto grau de pureza (Merck Grade 7734), tamanho de poro 60 Å, 70-230 mesh (Sigma-Aldrich). Todos os demais reagentes utilizados foram descritos nos itens 2.3.1 e 3.3.1, e utilizados sem etapa de purificação prévia.

4.3.2 Síntese da magadeíta sódica

A magadeíta sódica (Mag-Na^+) foi obtida por reação hidrotermal em condições alcalinas, conforme metodologia descrita na literatura (FRANÇA *et al.*, 2019; OLIVEIRA *et al.*, 2014). Inicialmente, a sílica gel foi tratada com solução de HCl $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ para eliminação de possíveis impurezas, lavada com água deionizada e seca a 100°C para remoção de água fisicamente adsorvidas na superfície da sílica.

A síntese foi realizada pela reação entre a sílica gel (10,00 g) e uma solução de solução de NaOH $0,95 \text{ mol L}^{-1}$ (37,5 mL). Antes do tratamento térmico, a dispersão foi mantida sob agitação magnética por 40 min, e em seguida foi adicionada a uma autoclave de teflon, inserida em um recipiente de aço inoxidável e tratada a 150°C durante 72 h. O sólido obtido foi filtrado, lavado com 100,0 mL de solução de hidróxido de sódio a $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e em seguida lavado com água deionizada para remoção do excesso de hidróxido de sódio até atingir pH 7,0. Logo após, o material foi seco em estufa por 48 h a 50°C .

4.3.3 Preparação das magadeítas organofílicas

As magadeítas organofílicas foram obtidas a partir da reação em micro-ondas entre a Mag-Na^+ (3,0 g) e os surfactantes C_{12}pyCl , C_{16}pyCl e C_{16}Br em concentrações iguais a 100% e 200% da CTC, seguindo o procedimento descrito no item 2.3.3. A CTC da Mag-Na^+ , $192,6 \text{ cmol}_{(+)} \text{ kg}^{-1}$, foi calculada com base na fórmula química da magadeíta sódica

($\text{Na}_2\text{Si}_{14}\text{O}_{29} \cdot 7,5\text{H}_2\text{O}$)⁹, cujo valor foi próximo ao relatado na literatura (IDE; OCHI; OGAWA, 2011).

4.3.4 Ensaios de adsorção e dessorção do diclofenaco

Os estudos de adsorção foram realizados conforme a metodologia experimental descrita no item 2.3.2, nas condições listadas na Tabela 4.1. Os ensaios de pH foram realizados nas mesmas condições para a amostra Mag- Na^+ , para fins de controle.

Tabela 4.1 - Condições experimentais adotadas nos ensaios de adsorção do diclofenaco de sódio pelas magadeítas organofílicas

Parâmetro avaliado	Condições experimentais			
	pH	m (mg)	t (min)	Ci (mg L ⁻¹)
pH	6,0; 8,0 e 10,0	25	1440	10
Dosagem do adsorvente	Fixo*	25, 50, 75 e 100	1440	10
Tempo	Fixo*	Fixo*	1-60	10
Concentração do fármaco	Fixo*	Fixo*	Fixo*	10, 50, 100, 150, 200, 250, 300, 350, 400, 450 e 500

* Refere-se a condição ótima encontrada para cada adsorvente.

Fonte: Próprio autor

Os testes de regeneração dos adsorventes foram realizados em 3 ciclos de adsorção/dessorção de acordo com a metodologia descrita na seção 3.3.5.

4.3.5 Caracterizações

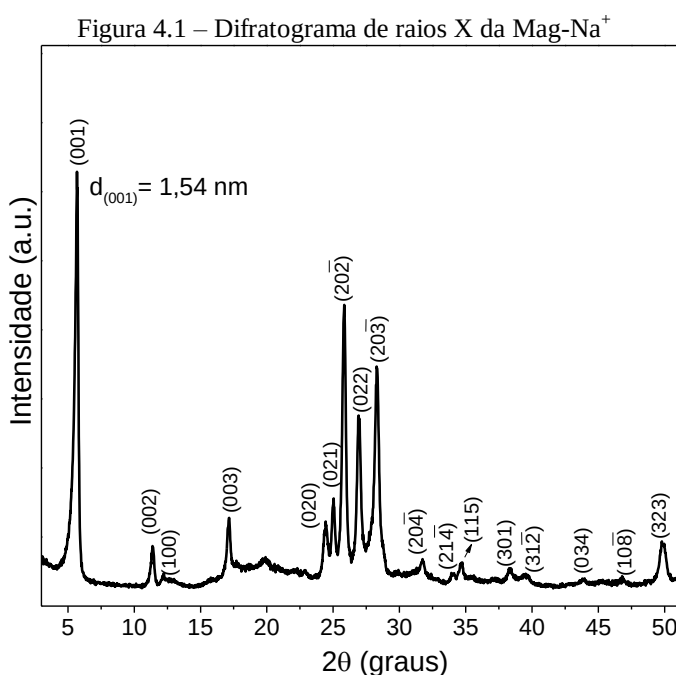
A Mag- Na^+ e os derivados organofílicos foram caracterizados por difratometria de raios X em baixo ângulo (1,0-7,0°), de acordo com as condições descritas no item 3.3.6. A análise elementar de C e N e espectroscopia de absorção na região do infravermelho e microscopia eletrônica de varredura foram realizadas conforme descrito no item 2.3.6.

⁹ A quantidade de água foi calculada a partir dos dados de análise termogravimétrica da Mag- Na^+ (cálculos não apresentados).

4.4 Resultados e discussão

4.4.1 Difratometria de raios X

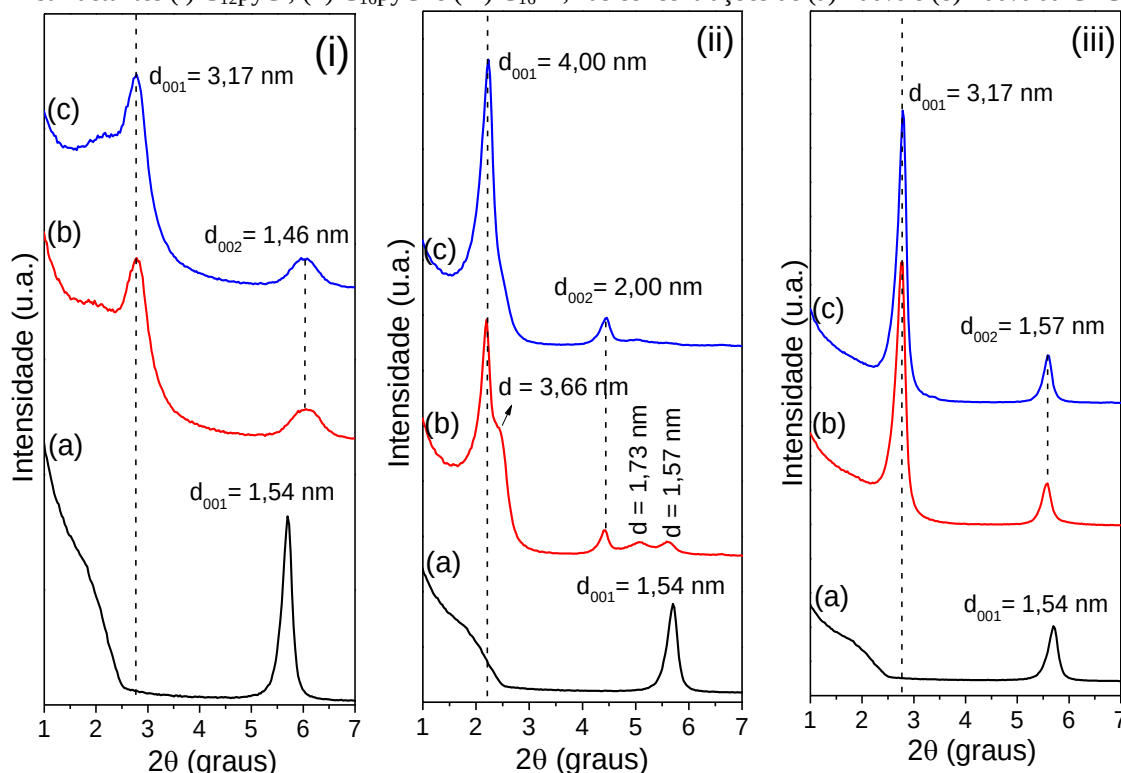
Os difratogramas de raios X da magadeítas sódica e dos derivados organofílicos obtidos com os sais $C_{12}pyCl$, $C_{16}pyCl$ e $C_{16}Br$ são mostrados nas Figuras 4.1 e 4.2. Os picos de difração da $Mag-Na^+$ (Figura 4.1) foram indexados de acordo com carta cristalográfica ICDD 00-042-1350, e reflexões relacionadas a impurezas de outras fases não foram detectadas. A $Mag-Na^+$ exibiu ainda um espaçamento basal d_{001} característico de 1,54 nm, similar ao relatado na literatura (FRANÇA *et al.*, 2019; OLIVEIRA *et al.*, 2014).



Fonte: Próprio autor

Após a reação com os surfactantes $C_{12}pyCl$ e $C_{16}Br$ (Figura 4.2i e iii), as amostras de $C_{12}py^+$ - e C_{16}^+ -magadeítas obtidas exibiram distâncias basais iguais 3,17 nm, superiores a da $Mag-Na^+$, além de reflexões de segunda ordem em 1,46 nm e 1,57 nm, respectivamente (KOOLI *et al.*, 2006; KOOLI; YAN, 2009). Esses valores não foram alterados com o aumento da concentração dos surfactantes, assim como descrito para outras magadeítas organofílicas (KOOLI *et al.*, 2006; MOURA; PASTORE, 2014).

Figura 4.2 - Difrátogramas de raios X da (a) Mag- Na^+ e das magadeítas organofílicas preparadas com os surfactantes (i) C_{12}pyCl , (ii) C_{16}pyCl e (iii) C_{16}Br , nas concentrações de (a) 100% e (b) 200% da CTC



Fonte: Próprio autor

Para as magadeítas modificadas com o C_{16}pyCl , elevados valores de d_{001} (4,00 nm) e d_{002} (2,00 nm) foram observados (Figura 4.2ii). No entanto, a amostra Mag- C_{16}py -100% ainda exibiu a reflexão original da Mag- Na^+ ($d \sim 1,57$ nm), além de outras com distâncias basais iguais a 3,66 nm e 1,73 nm, indicando que o surfactante não foi uniformemente distribuído na região interlamelar (BRENN; SCHWIEGER; WUTTIG, 1999). A ausência desses picos com o aumento da concentração do surfactante indica que todas as lamelas da magadeíta foram preenchidas pelo cátion orgânico (BRENN; SCHWIEGER; WUTTIG, 1999; KOOLI *et al.*, 2006).

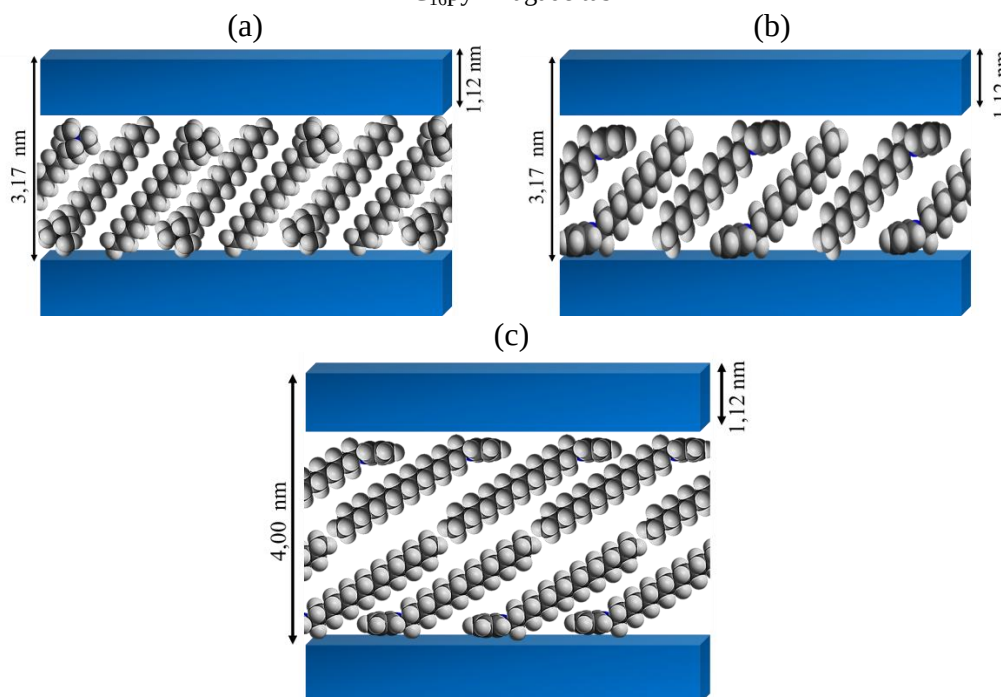
Considerando o tamanho dos cátions C_{12}py^+ (2,27 nm) (LUO; SASAKI; HIRAJIMA, 2018), C_{16}^+ (2,20~2,30 nm) (KOOLI; YAN, 2009) e C_{16}py^+ (2,78 nm) (LUO; SASAKI; HIRAJIMA, 2018), uma relação entre os valores de d_{001} das magadeítas organofílicas e o comprimento da cadeia dos surfactantes pode ser observada. Para as amostras preparadas com o C_{12}pyCl e C_{16}Br , as distâncias interlamelares ($d_{001}-1,12^*$) iguais a 2,05 nm concordam com a intercalação dos surfactantes em um arranjo de monocamada tipo parafina inclinadas em relação ao plano das lamelas (KOOLI *et al.*, 2006; MOURA; PASTORE, 2014). Em

*Espessura da lamela da magadeíta (IDE *et al.*, 2018).

contrapartida, o elevado valor de d_{001} das $C_{16}py^+$ -magadeítas (4,00 nm) foi associado à disposição do surfactante em um arranjo interlamelar em bicamadas tipo parafina, com inclinação de cerca de 35° relação ao plano das lamelas (BRENN; SCHWIEGER; WUTTIG, 1999; LAGALY; BENEKE, 1975).

Um esquema representativo do arranjo adotado pelos surfactante na região interlamelar da magadeíta é mostrado na Figura 4.3. Os resultados obtidos para as C_{16}^+ - e $C_{16}py^+$ -magadeítas foram bastante similares aos encontrados na literatura, conforme os dados listados na Tabela 4.2.

Figura 4.3 – Disposição interlamelar dos surfactantes nas (a) C_{16}^+ -magadeítas, (b) $C_{12}py^+$ -magadeítas e (c) $C_{16}py^+$ -magadeítas



Fonte: Próprio autor

Tabela 4.2 - Valores de espaçamento basal e condições experimentais utilizadas na preparação de magadeítas organofílicas de acordo com a literatura

Surfactante	Condições experimentais	δ_i^{**} (mmol/g)	d (nm)	Referência
C ₁₂ pyCl	60 °C/2 dias*	-	4,08 nm	Kikuta, Ohta e Takagi (2002)
C ₁₂ pyCl	-	-	3,48	Lagaly e Beneke (1975)
C ₁₂ pyCl	60 °C/5 dias*	4,99	4,96	Mao <i>et al.</i> (2017)
C ₁₂ pyCl	MW (50 °C)/5 min	1,93	3,17	Presente estudo
		3,85	3,17	
C ₁₆ Br	80 °C/48 h*	-	3,19	Sassi <i>et al.</i> (2005)
C ₁₆ Br	60 °C/24 h*	2,22	3,13	Poosimma <i>et al.</i> (2018)
C ₁₆ Br	-	~ 1,56	2,95	Kim, Yates e Heaney (1997)
C ₁₆ Br	5 dias	1,16	3,10	Li, Mao e Ploehn (2016)
C ₁₆ Br	~9 h/Temperatura ambiente	1,12	3,10	Kooli <i>et al.</i> (2018)
C ₁₆ Br	MW (50 °C)/5 min	1,93	3,17	Presente estudo
		3,85	3,17	
C ₁₆ pyCl	Temperatura ambiente/3 dias	5,59	3,93	Brenn, Schwieger e Wuttig (1999)
C ₁₆ pyCl	-	~ 1,56	3,70	Kim, Yates e Heaney (1997)
C ₁₆ pyCl	MO (50 °C)/5 min	1,93	4,00	Presente estudo
		3,85	4,00	

*Metodologia convencional (métodos sem aquecimento ou com aquecimento em chapa ou banho termostaticado); **Quantidade de surfactante em mmol por grama de Mag-Na⁺ utilizada na obtenção das magadeítas organofílicas.

4.4.2 Análise elementar de C e N

Os dados de análise elementar de C e N obtidos para as magadeítas organofílicas estão resumidos na Tabela 4.3. Os percentuais de C e N das amostras aumentaram com a concentração inicial dos surfactantes, em acordo com os resultados encontradas na literatura (BRENN; SCHWIEGER; WUTTIG, 1999; KOOLI *et al.*, 2018; MOURA; PASTORE, 2014). No entanto, os teores dos cátions orgânicos intercalados foram inferiores a CTC teórica da Mag-Na⁺ (192,6 cmol(+) kg⁻¹ ou 1,93 mmol g⁻¹), em todas as magadeítas organofílicas, o que sugere que a interação do silicato com os surfactantes ocorreu, principalmente, pelo mecanismo de troca iônica (KOOLI *et al.*, 2018), ou ainda, que nem todos os cátions de sódio da Mag-Na⁺ são trocáveis.

Tabela 4.3 – Resultados obtidos por análise elementar de C e N das magadeítas organofílicas

Amostra	C		N		α_i^*	α_f^*
	%	mmol g ⁻¹	%	mmol g ⁻¹	(CTC/%)	
Mag-C ₁₂ py-100%	20,05	16,71	1,53	1,09	100	56,59
Mag-C ₁₆ py-100%	27,72	23,10	1,68	1,20		62,31
Mag-C ₁₆ -100%	25,38	21,15	1,69	1,21		62,82
Mag-C ₁₂ py-200%	20,87	17,40	1,62	1,15	200	59,71
Mag-C ₁₆ py-200%	33,37	27,81	1,99	1,42		73,73
Mag-C ₁₆ -200%	27,05	22,54	1,85	1,32		68,54

* α_i e α_f representam a quantidade de surfactante adicionado e incorporado, respectivamente, ambos em relação a CTC.

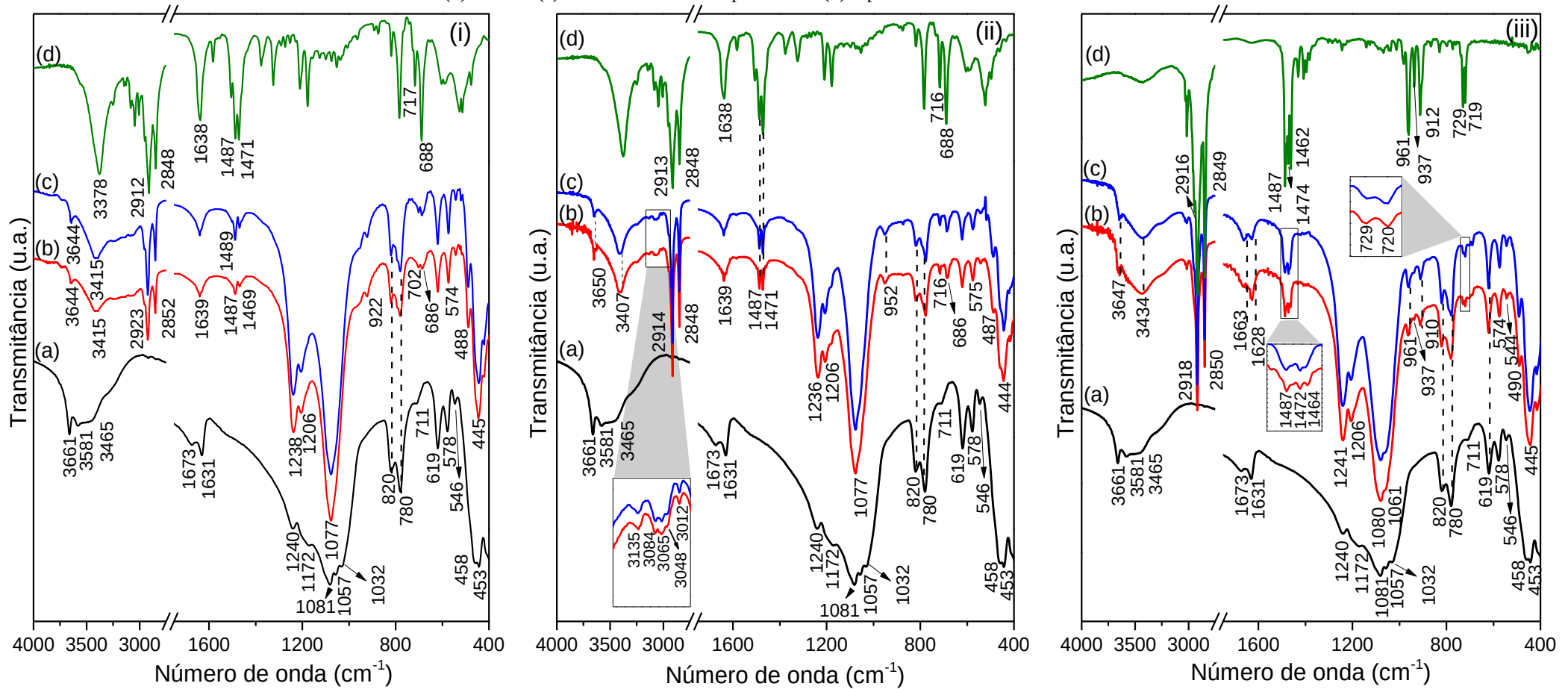
Fonte: Próprio autor

Contudo, a quantidade máxima do cátion C₁₆⁺ incorporado na magadeíta (1,32 mmol g⁻¹) foi superior a obtida para uma amostra de C₁₆⁺-magadeíta sintetizada pelo método convencional (~9 h), 1,03 mmol g⁻¹, com quantidade inicial do surfactante de 9,61 mmol g⁻¹ (KOOLI *et al.*, 2006). Ou seja, a quantidade de surfactante utilizada foi cerca de ~5,0 e 2,5 vezes maior que a utilizada no presente estudo para as concentrações de 100 e 200% da CTC, respectivamente.

4.4.3 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho

Os espectros de infravermelho da Mag-Na⁺, magadeítas organofílicas e dos respectivos surfactantes foram obtidos para acompanhar alterações a curto alcance da magadeíta sódica. O espectro da Mag-Na⁺, Figura 4.4a, exibiu bandas em 3661 cm⁻¹, 3581 cm⁻¹ e 3465 cm⁻¹ referentes ao estiramento das ligações O-H dos grupos silanóis e das moléculas de água (EYPERT-BLAISON *et al.*, 2001b; HUANG; JIANG; SCHWIEGER, 1999) e duas bandas em 1673 cm⁻¹ e 1631 cm⁻¹ características dos modos de deformação de moléculas de H₂O unidas por ligações de hidrogênio e de hidratação dos íons Na⁺, respectivamente (EYPERT-BLAISON *et al.*, 2001b; HUANG; JIANG; SCHWIEGER, 1999; SUPERTI *et al.*, 2007).

Figura 4.4 - Espectros de infravermelho da (a) Mag- Na^+ e das magadeítas organofílicas obtidas com os surfactantes (i) C_{12}pyCl , (ii) C_{16}pyCl e (iii) C_{16}Br nas proporções de (b) 100% e (c) 200% da CTC. Os espectros em (d) representam os surfactantes livres



Fonte: Próprio autor

Tabela 4.4 - Principais absorções observadas nos espectros de infravermelho das magadeítas organofílicas e dos surfactantes livres

Posição (cm ⁻¹)									Atribuição	Referência
C ₁₂ pyCl	Mag-C ₁₂ py-100%	Mag-C ₁₂ py-200%	C ₁₆ pyCl	Mag-C ₁₆ py-100%	Mag-C ₁₆ py-200%	C ₁₆ Br	Mag-C ₁₆ -100%	Mag-C ₁₆ -200%		
3150-3000	3150-3000	3150-3000	3150-3000	3150-3000	3150-3000				$\nu(\text{CH}_{\text{aromático}})$	Lin-Vien <i>et al.</i> (1991)
2912	2923	2923	2913	2914	2914	2916	2918	2918	$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$	Lin-Vien <i>et al.</i>
2848	2852	2852	2848	2848	2848	2849	2850	2850	$\nu_{\text{s}}(\text{CH}_2)$	(1991);
1487	1487	1489	1487	1487	1487	1487	1487	1487	δCH_3	Slaný,
1471	1469	1469	1471	1471	1471	1474	1472	1472	δCH_2	Jankovič e Madejová (2019)
						1462	1464	1464		
						961	961	961	R-N ⁺ (CH ₃) ₃	Lin-Vien <i>et al.</i> (1991)
						937	937	937		
						912	910	910		
						729	729	729	δCH_2	Ma <i>et al.</i> (2010);
717	702	702	716	716	716	719	720	720		Madejová <i>et al.</i> (2020)
688	686	686	688	686	686				$\delta(\text{anel piridínico})$	Lin-Vien <i>et al.</i> (1991)

Fonte: Próprio autor

As absorções em 1240 cm^{-1} e 1172 cm^{-1} correspondem aos modos de estiramento antissimétrico de grupos siloxano Si-O-Si, e em 1081 cm^{-1} , 1057 cm^{-1} e 1032 cm^{-1} às vibrações de estiramento dos grupos Si-O⁻ terminais (EYPERT-BLAISON *et al.*, 2001a; HUANG; JIANG; SCHWIEGER, 1999). O estiramento simétrico dos grupos Si-O-Si foram relacionadas as bandas em 820 cm^{-1} , 780 cm^{-1} e 711 cm^{-1} , enquanto na região abaixo de 700 cm^{-1} as absorções observadas foram referentes aos modos de deformação Si-O-Si e O-Si-O (EYPERT-BLAISON *et al.*, 2001a).

As principais bandas relacionadas à estrutura orgânica dos surfactantes observados nos espectros de infravermelho das magadeítas organofílicas (Figura 4.4i,ii e ii(b-d)) estão sumarizadas na Tabela 4.4. A variação da posição das bandas de $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$ e $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_2)$ do surfactante C₁₂pyCl (2912 cm^{-1} e 2848 cm^{-1}) para regiões de altas frequências nas respectivas magadeítas organofílicas (2923 cm^{-1} e 2852 cm^{-1}), sugere que os mesmos adotaram uma conformação desordenada na região interlamelar da magadeíta (CHEN *et al.*, 2005; SLANÝ; JANKOVIČ; MADEJOVÁ, 2019).

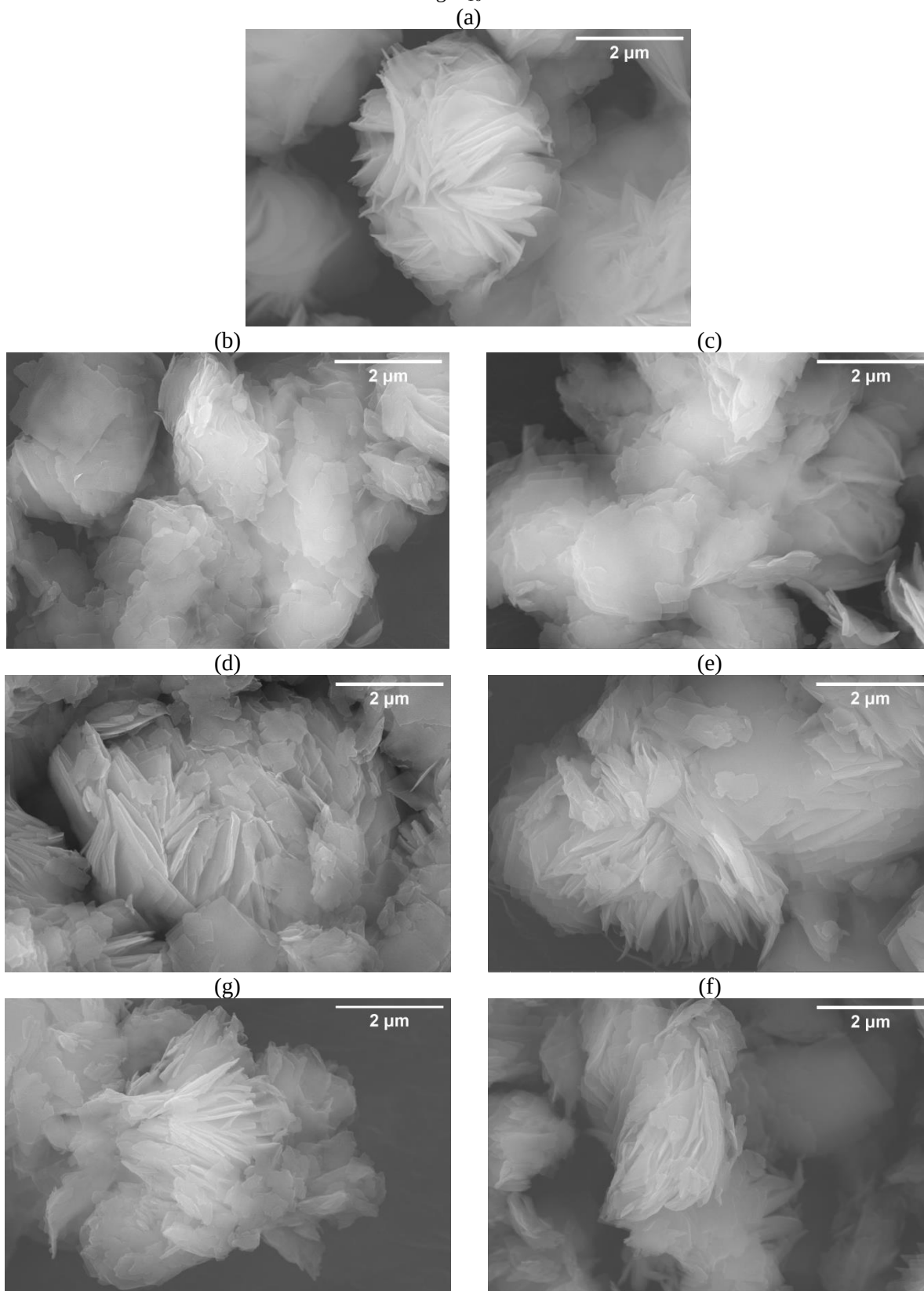
Para amostras obtidas com o C₁₆pyCl e C₁₆Br, no entanto, essas bandas foram observadas em absorções muito próximas a dos surfactantes livres, indicando que o arranjo ordenado dos cátions orgânicos foi mantido após a intercalação (SLANÝ; JANKOVIČ; MADEJOVÁ, 2019). Em particular, a presença das bandas em 729 cm^{-1} e 720 cm^{-1} nas C₁₆⁺-magadeítas também é indicativo da conformação ordenada do surfactante (FLACH; GERICKE; MENDELSON, 1997; MA *et al.*, 2010).

4.4.4 Microscopia eletrônica de varredura

As imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) da magadeíta sódica e das amostras organofílicas são mostradas na Figura 4.5. A Mag-Na⁺ exibiu uma morfologia esférica semelhante a rosetas, típica do silicato (OLIVEIRA *et al.*, 2014), conforme ilustrado na Figura 4.5a. Após a reação com os surfactantes a morfologia foi alterada, e as magadeítas organofílicas exibiram partículas em forma de placas.

A mudança na morfologia da magadeíta devido a reação com surfactantes também foi relatada em outros trabalhos (KOOLI *et al.*, 2006, 2018)

Figura 4.5 – Imagens obtidas por MEV da (a) Mag- Na^+ e das amostras organofílicas (b) Mag- C_{12}py -100%, (c) Mag- C_{12}py -200%, (d) Mag- C_{16}py -100%, (e) Mag- C_{16}py -200%, (f) Mag- C_{16}py -200%, (g) Mag- C_{16} -100% e (h) Mag- C_{16} -200%



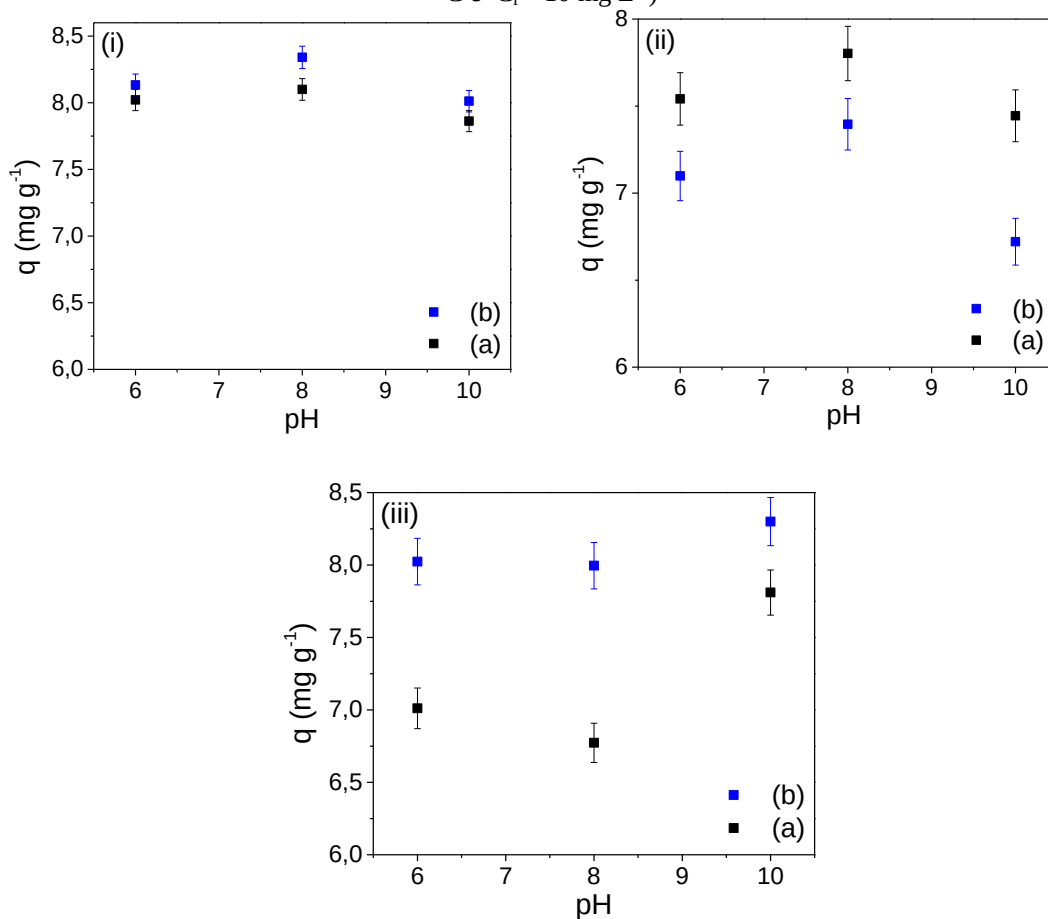
Fonte: Próprio autor

4.4.5 Adsorção do diclofenaco de sódio

4.4.5.1. Efeito do pH

Os resultados dos ensaios do efeito do pH na remoção do diclofenaco pelas magadeítas organofílicas estão apresentados na Figura 4.6, e demonstraram que adsorção foi influenciada pelo pH. Enquanto as alquilpiridínio-magadeítas obtiveram melhor desempenho em pH 8,0, a maior capacidade de adsorção das C_{16}^+ -magadeítas foi observada em pH 10,0. A influência do pH na adsorção do diclofenaco de sódio também foi descrita para algumas argilas organofílicas (MARTINEZ-COSTA; LEYVA-RAMOS; PADILLA-ORTEGA, 2018; OLIVEIRA *et al.*, 2017; SUN *et al.*, 2017c). Nas condições de pH estudadas, a Mag- Na^+ não exibiu adsorveu o diclofenaco.

Figura 4.6 - Efeito do pH na adsorção do diclofenaco de sódio pelas magadeítas organofílicas preparadas com os surfactantes (i) $C_{12}pyCl$, (ii) $C_{16}pyCl$ e (iii) $C_{16}Br$, nas concentrações de (a) 100% e (b) 200% da CTC (24 h, 25 °C e $C_i = 10 \text{ mg L}^{-1}$)



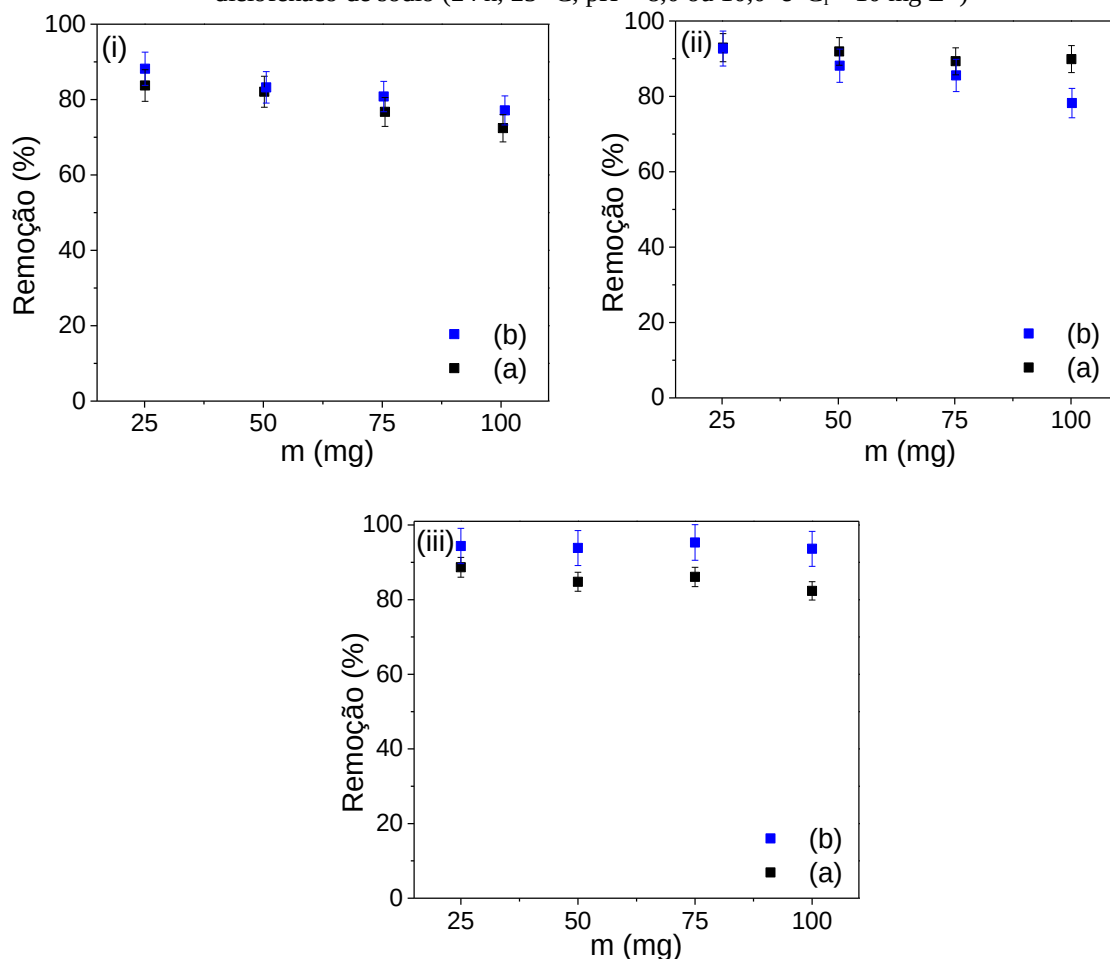
Fonte: Próprio autor

De acordo com a literatura, como o diclofenaco é um fármaco predominantemente aniônico em $\text{pH} \geq 6,0$, a mudança na quantidade adsorvida com a variação do pH pode ocorrer por dois motivos: (1) pela alteração da carga superficial específica dos adsorventes (BRITO *et al.*, 2018); ou (2) devido a mudanças nos valores de coeficiente de partição octanol-água (LogK_{ow}) do fármaco (BUI *et al.*, 2011; MARTINEZ-COSTA; LEYVA-RAMOS; PADILLA-ORTEGA, 2018), cujas magnitudes podem ser relacionadas as interações eletrostáticas e hidrofóbicas, respectivamente, comumente descritas na adsorção de fármacos aniônicos por adsorventes similares (GUÉGAN *et al.*, 2020; MARTINEZ-COSTA; LEYVA-RAMOS; PADILLA-ORTEGA, 2018).

4.4.5.1. Efeito da dosagem do adsorvente

O estudo do efeito da dosagem dos adsorventes na remoção do fármaco em solução foi conduzido nas condições ótimas de pH obtidas para cada magadeíta organofílica, e resultados são mostrados na Figura 4.7. Geralmente o percentual de remoção de um determinado poluente aumenta com a massa e conteúdo orgânico do adsorvente (BRITO *et al.*, 2018; GHEMIT *et al.*, 2019). Neste estudo, os elevados percentuais de remoção observados com apenas 25 mg dos adsorventes (83~94,4%) indicam a alta disponibilidade de sítios de adsorção das magadeítas organofílicas nas condições empregadas.

Figura 4.7 - Efeito da variação da massa das magadeítas organofílicas preparadas com os surfactantes (i) $C_{12}pyCl$, (ii) $C_{16}pyCl$ e (iii) $C_{16}Br$, nas concentrações de (a) 100% e (b) 200% da CTC na remoção do diclofenaco de sódio (24 h, 25 °C, pH = 8,0 ou 10,0 e $C_i = 10 \text{ mg L}^{-1}$)

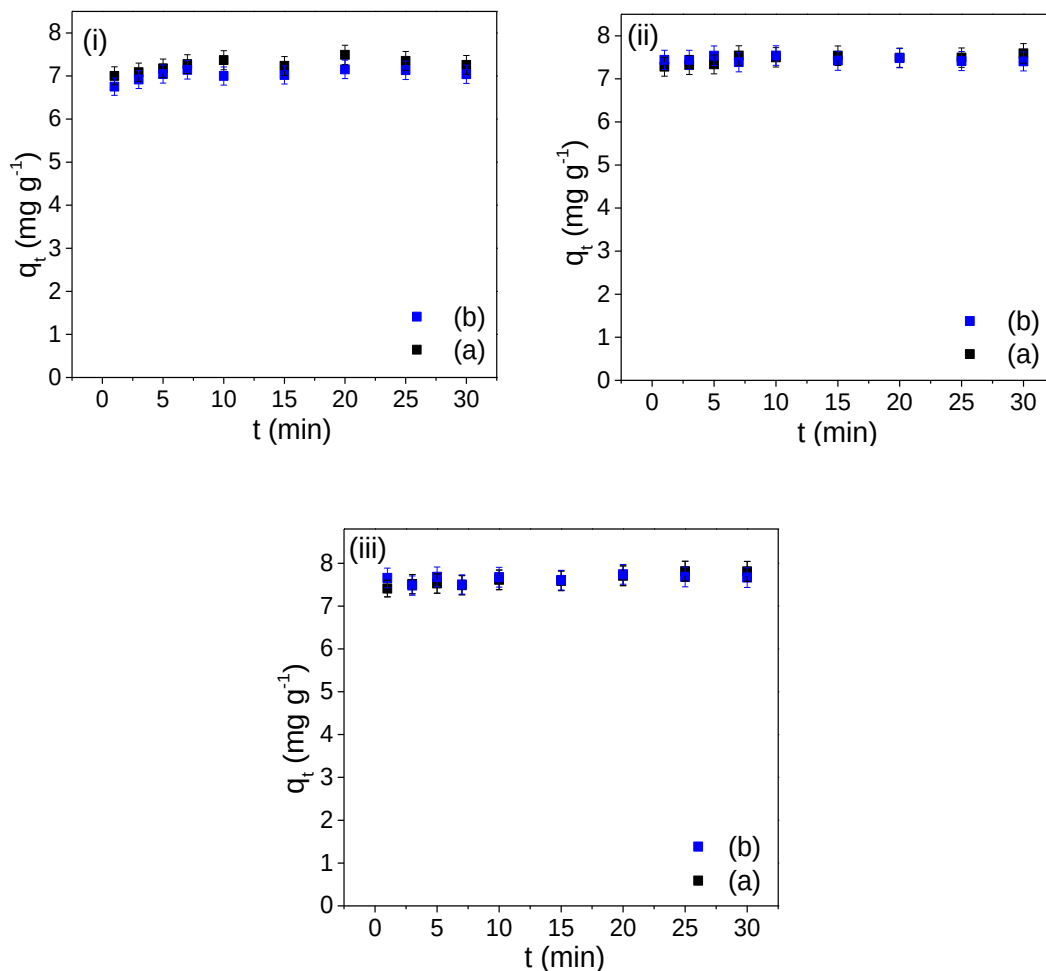


Fonte: Próprio autor

4.4.5.2. Cinética de adsorção

Os resultados obtidos no estudo cinético de adsorção do diclofenaco de sódio nas magadeítas organofílicas estão representados na Figura 4.8. O fármaco foi rapidamente adsorvido nas amostras organofílicas, com adsorção máxima observada desde o primeiro minuto de interação.

Figura 4.8 – Efeito do tempo na adsorção do diclofenaco de sódio pelas magadeítas organofílicas preparadas com os surfactantes (i) $C_{12}pyCl$, (ii) $C_{16}pyCl$ e (iii) $C_{16}Br$, nas concentrações de (a) 100% e (b) 200% da CTC a 25 °C



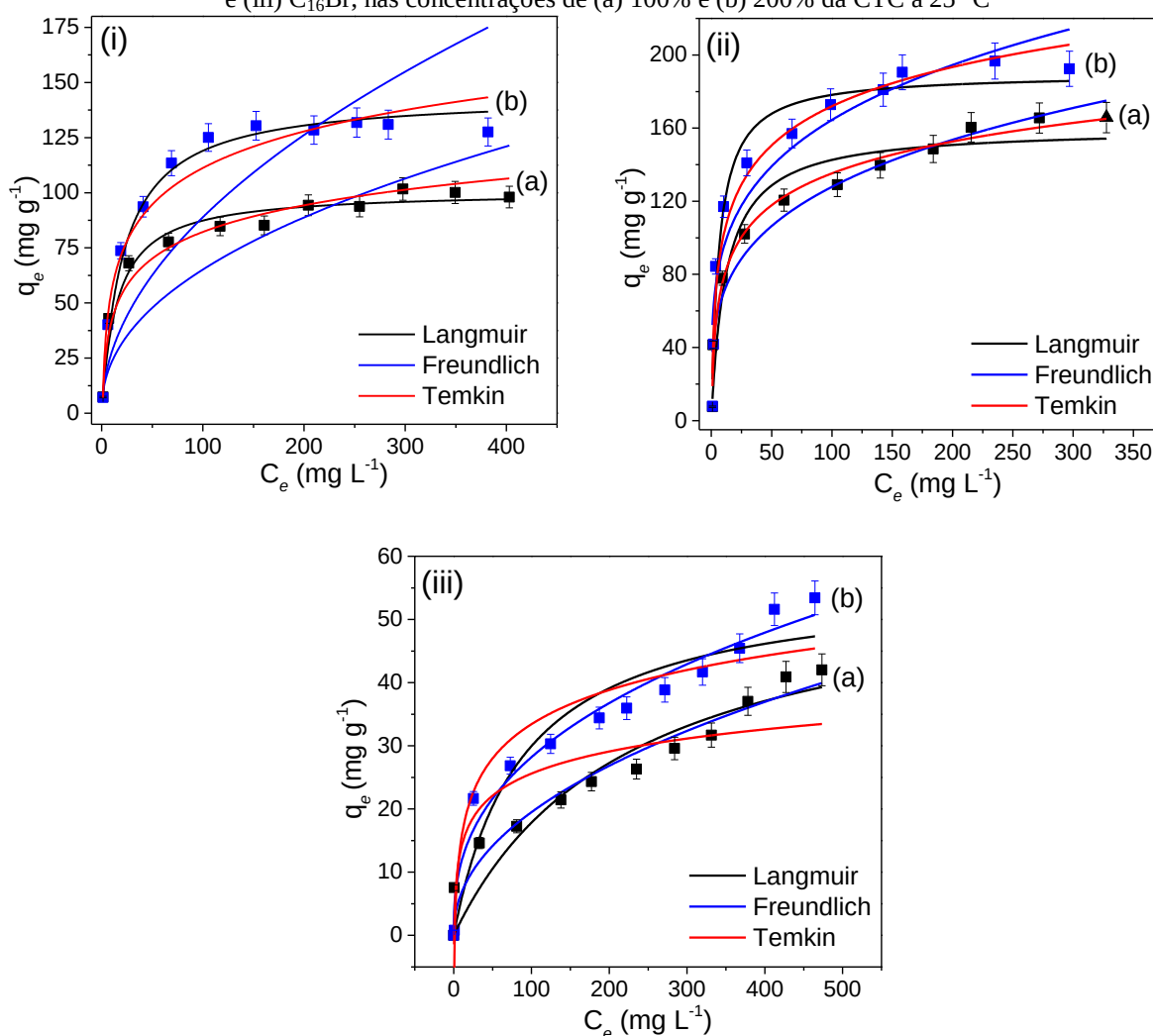
Fonte: Próprio autor

Esse resultado foi similar ao relatado para uma montmorillonita modificada com o octadeciltrimetilamônio (KARAMAN *et al.*, 2012) e melhor que o obtido para outras argilas organofílicas encontradas na literatura, cujos tempos de equilíbrio ocorreram em torno de 20 min (GHEMIT *et al.*, 2019) e 500 min (MAIA *et al.*, 2019), demonstrando o elevado potencial das magadeítas organofílicas desse estudo. Nas condições empregadas ($C_i = 10\ mg\ L^{-1}$, 25 mg e 25 °C), as quantidades de fármaco adsorvido em todas as magadeítas organofílicas foram similares ($7,0\sim 7,8\ mg\ g^{-1}$). A partir desses resultados, o tempo de 5 min foi adotado nos demais ensaios de adsorção.

4.4.5.3 Isotermas de adsorção

Os diferentes desempenhos das magadeítas organofílicas frente a adsorção do diclofenaco de sódio foram verificados nas isotermas de adsorção, representadas na Figura 4.9. As capacidades máximas de adsorção do diclofenaco de sódio foram correspondentes a $99,93 \text{ mg g}^{-1}$, $129,82 \text{ mg g}^{-1}$, $165,62 \text{ mg g}^{-1}$, $193,22 \text{ mg g}^{-1}$, $42,02 \text{ mg g}^{-1}$ e $53,43 \text{ mg g}^{-1}$ para os sólidos Mag- C_{12}py -100%, Mag- C_{12}py -200%, Mag- C_{16}py -100%, Mag- C_{16}py -200%, Mag- C_{16} -100% e Mag- C_{16} -200%, respectivamente, e mostram o melhor desempenho das magadeítas modificadas com os cátions alquilpiridínicos.

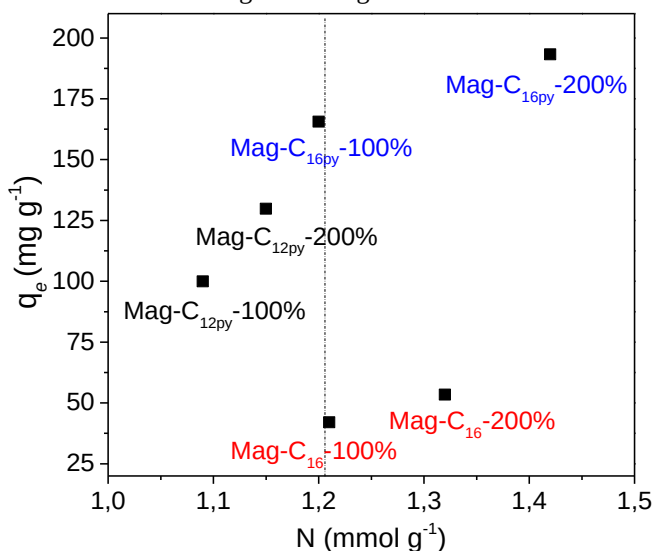
Figura 4.9 - Isotermas e adsorção e ajuste dos dados aos modelos de Langmuir, Freundlich e Temkin para adsorção do diclofenaco pelas magadeítas organofílicas preparadas com os surfactantes (i) C_{12}pyCl , (ii) C_{16}pyCl e (iii) C_{16}Br , nas concentrações de (a) 100% e (b) 200% da CTC a 25°C



Fonte: Próprio autor

Esses resultados sugerem que a natureza do grupo polar dos surfactantes (íon piridínio ou trimetilamônio) desempenhou um papel importante na adsorção do fármaco. Uma análise baseada na relação entre as quantidades de fármaco adsorvido e o grau de modificação das magadeítas organofílicas (em mmol de N por g de material) (Figura 4.10) mostrou que as C_{16}^+ -magadeítas exibiram desempenhos de adsorção inferiores mesmo quando o conteúdo orgânico foi similar ou superior ao das alquilpiridínio-magadeítas.

Figura 4.10 – Relação entre as capacidades de adsorção do diclofenaco de sódio e os conteúdos orgânicos das magadeítas organofílicas.



Fonte: Próprio autor

Ao contrário do $C_{16}Br$, os surfactantes $C_{12}pyCl$ e $C_{16}pyCl$ nas magadeítas organofílicas podem interagir com o diclofenaco através de interações π - π . A contribuição dessas interações tem sido frequentemente descritas no mecanismo de adsorção de diversos fármacos por montmorillonitas modificadas com o surfactante benzildimetiltetradecilamônio (OLIVEIRA *et al.*, 2017, 2018, 2020; OLIVEIRA; GUÉGAN, 2016). Para as magadeítas organofílicas derivadas dos cátions $C_{16}py^+$, no entanto, o melhor desempenho de adsorção do fármaco também pode ainda estar relacionado ao valor de d_{001} (4,00 nm) superior ao das outras amostras ($d_{001} = 3,17$ nm), e arranjo interlamelar dos surfactantes em bicamadas tipo parafina.

Finalmente, entre as alquilpiridínio-magadeítas, o aumento na adsorção do fármaco foi proporcional ao conteúdo orgânico, assim como relatado na literatura para montmorillonitas organofílicas (GHEMIT *et al.*, 2019; OLIVEIRA; GUÉGAN, 2016; SUN *et al.*, 2017a).

O ajuste não-linear dos dados experimentais as equações dos modelos de adsorção de Langmuir, Freundlich e Temkin foi realizado, e os parâmetros obtidos estão listados na Tabela 4.5. De acordo com os valores de R^2 e DP, os dados de adsorção das alquilpiridínio-magadeítas e C₁₆-magadeítas foram melhor ajustados aos modelos de Temkin e Freundlich, respectivamente.

Tabela 4.5 - Parâmetros de adsorção do diclofenaco pelas magadeítas organofílicas a 25 °C, de acordo com os modelos de Langmuir, Freundlich e Temkin

Modelos de Langmuir, Freundlich e Temkin					
Langmuir					
Amostra	q_e (exp) (mg g ⁻¹)	$q_{máx}$ (mg g ⁻¹)	K_L (10 ⁻² L mg ⁻¹)	R ²	DP (mg g ⁻¹)
Mag-C ₁₂ py-100%	99,93 ± 4,90	100,76 ± 4,21	6,52 ± 0,73	0,9847	2,15
Mag-C ₁₂ py-200%	129,82 ± 5,20	144,41 ± 5,67	4,68 ± 0,43	0,9897	1,83
Mag-C ₁₆ py-100%	165,62 ± 4,96	160,02 ± 7,05	8,18 ± 2,32	0,9367	13,23
Mag-C ₁₆ py-200%	193,22 ± 3,86	189,85 ± 5,68	15,264 ± 2,75	0,9661	11,93
Mag-C ₁₆ -100%	42,02 ± 2,10	57,93± 10,01	0,45 ± 0,17	0,9090	3,92
Mag-C ₁₆ -200%	53,43 ± 2,67	56,28 ± 5,30	1,137 ± 0,40	0,9305	4,57
Freundlich					
Amostra	n	K_f (mg g ⁻¹)(mg L ⁻¹) ^{-1/n}	R ²	DP (mg g ⁻¹)	
Mag-C ₁₂ py-100%	2,24 ± 0,24	8,32 ± 1,91	0,8819	5,99	
Mag-C ₁₂ py-200%	1,97 ± 0,21	8,67 ± 2,17	0,8465	7,07	
Mag-C ₁₆ py-100%	3,77 ± 0,41	37,76 ± 5,48	0,9476	12,04	
Mag-C ₁₆ py-200%	4,13 ± 0,62	53,95 ± 9,36	0,8926	21,23	
Mag-C ₁₆ -100%	2,16 ± 0,25	0,25± 0,70	0,9591	2,63	
Mag-C ₁₆ -200%	2,61 ± 0,26	4,84 ± 1,04	0,9733	2,84	
Temkin					
Amostra	b_T (J mol ⁻¹)	A_T (L mg ⁻¹)	R ²	DP (mg g ⁻¹)	
Mag-C ₁₂ py-100%	142,20 ± 4,25	1,12 ± 0,04	0,9912	1,64	
Mag-C ₁₂ py-200%	103,57 ± 2,90	1,04 ± 0,03	0,9923	1,58	
Mag-C ₁₆ py-100%	98,53 ± 4,23	2,16 ± 0,46	0,9820	7,05	
Mag-C ₁₆ py-200%	80,16 ± 4,41	2,61 ± 0,68	0,9707	11,08	
Mag-C ₁₆ -100%	490,81 ± 98,60	1,60 ± 1,77	0,7955	5,88	
Mag-C ₁₆ -200%	317,22 ± 32,54	0,72 ± 0,35	0,9306	4,58	

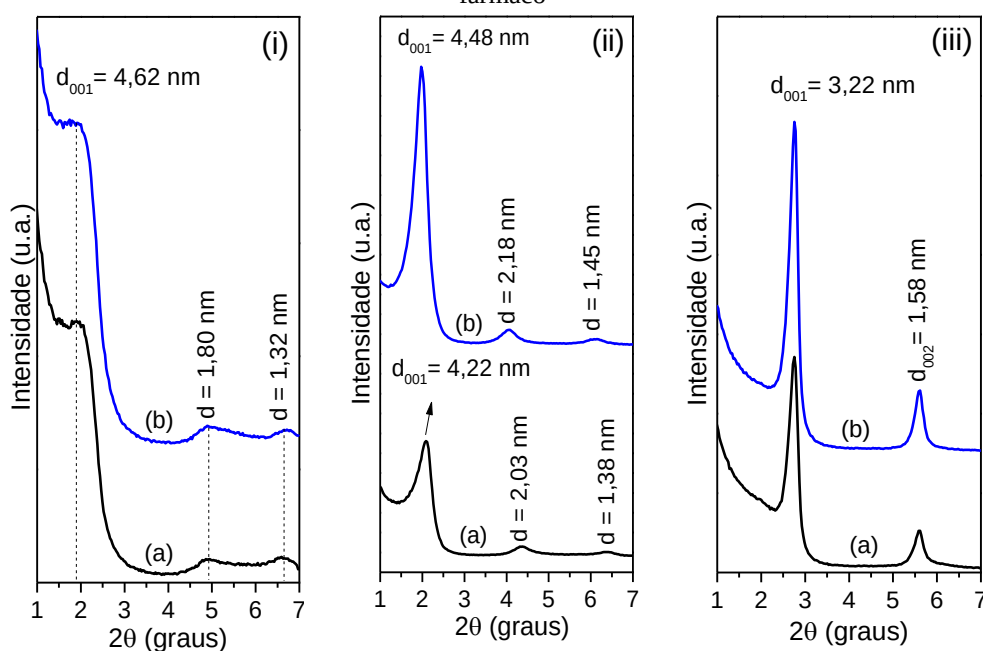
Fonte: Próprio autor

4.4.5.4 Caracterização dos híbridos magadeítas organofílicas/fármaco

A caracterização dos adsorventes saturados com o fármaco é fundamental para o entendimento dos principais mecanismos de interação envolvidos na adsorção (MARTINEZ-COSTA; LEYVA-RAMOS; PADILLA-ORTEGA, 2018; SUN *et al.*, 2017b). Os difratogramas de raios X das amostras contendo fármaco são apresentados na Figura 4.11. Observou-se que após a interação com o diclofenaco, as amostras de $C_{12}py^+$ e $C_{16}py^+$ -magadeítas apresentaram distâncias basais iguais a 4,62 nm e 4,48 nm (Figura 4.10i e ii), cujos valores são superiores aos d_{001} iniciais em cerca de 1,45 nm e 0,48 nm, respectivamente.

Considerando a dimensão molecular do diclofenaco (1,0 nm de comprimento, 0,5 nm de largura e 0,4 nm de altura) (SUN *et al.*, 2017a), a adsorção do fármaco na região interlamelar pode ser proposta. Um resultado semelhante foi relatado para uma magadeíta organofílica adsorvida com o fármaco 5-fluoracil (GE *et al.*, 2019a). Para as C_{16}^+ -magadeítas (Figura 4.9iii), no entanto, os valores de d_{001} observados após a interação com o fármaco foram muito próximos ao das amostras de partida, provavelmente devido a menor capacidade de adsorção do poluente em relação às outras magadeítas organofílicas.

Figura 4.11 - Difratogramas de raios X das magadeítas organofílicas preparadas com os surfactantes (i) $C_{12}pyCl$, (ii) $C_{16}pyCl$ e (iii) $C_{16}Br$, nas concentrações de (a) 100% e (b) 200% da CTC, organofílicas saturadas com do fármaco

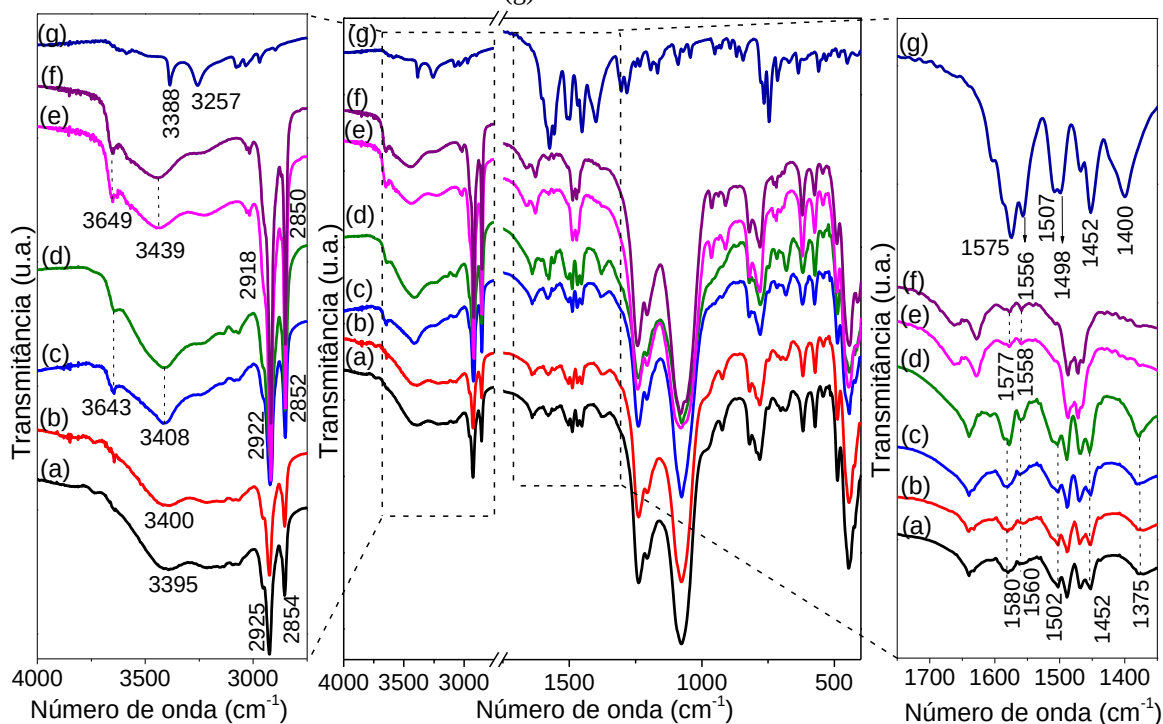


Fonte: Próprio autor

Os espectros de infravermelho das alquilpiridínio-magadeítas obtidas após os ensaios de adsorção, Figura 4.12, exibiram bandas relacionadas a estrutura orgânica do diclofenaco de sódico em 1580 cm^{-1} $\nu_{as}(\text{-COO}^-)$, 1560 cm^{-1} $\nu(\text{anel aromático})$, 1502 cm^{-1} ($\delta(\text{C-N-H}) + \delta(\text{C-H})_{\text{aromático}}$), 1452 cm^{-1} ($\nu(\text{C-N}) + \delta(\text{C-H})_{\text{aromático}}$) e 1375 cm^{-1} $\nu_s(\text{-COO}^-)$ (ILIESCU; BAIA; KIEFER, 2004; LIN-VIEN *et al.*, 1991). O deslocamento dos modos de estiramento do grupo carboxilato em relação às absorções do fármaco livre (1574 cm^{-1} e 1400 cm^{-1}) indica a participação desse grupo no mecanismo de adsorção, por meio de interações eletrostáticas (MARTINEZ-COSTA; LEYVA-RAMOS; PADILLA-ORTEGA, 2018; SUN *et al.*, 2017b).

Em acordo com os difratogramas de raios X, as absorções das bandas de $\nu_{as}(\text{CH}_2)$ e $\nu_s(\text{CH}_2)$ nas C_{16}Py^+ -magadeítas em números de onda superiores ao das amostras de partida sugerem que a interação com o fármaco provocou uma desorganização das cadeias alquílicas dos surfactantes intercalados (OLIVEIRA *et al.*, 2017; SLANÝ; JANKOVIČ; MADEJOVÁ, 2019).

Figura 4.12 – Espectros de infravermelho dos híbridos (a) Mag- C_{12}py -100%, (b) Mag- C_{12}py -200% (c) Mag- C_{16}py -100%, (d) Mag- C_{16}py -100%, (e) Mag- C_{16} -100% e (f) Mag- C_{16} -200% saturados com o diclofenaco de sódio e do (g) diclofenaco de sódio livre

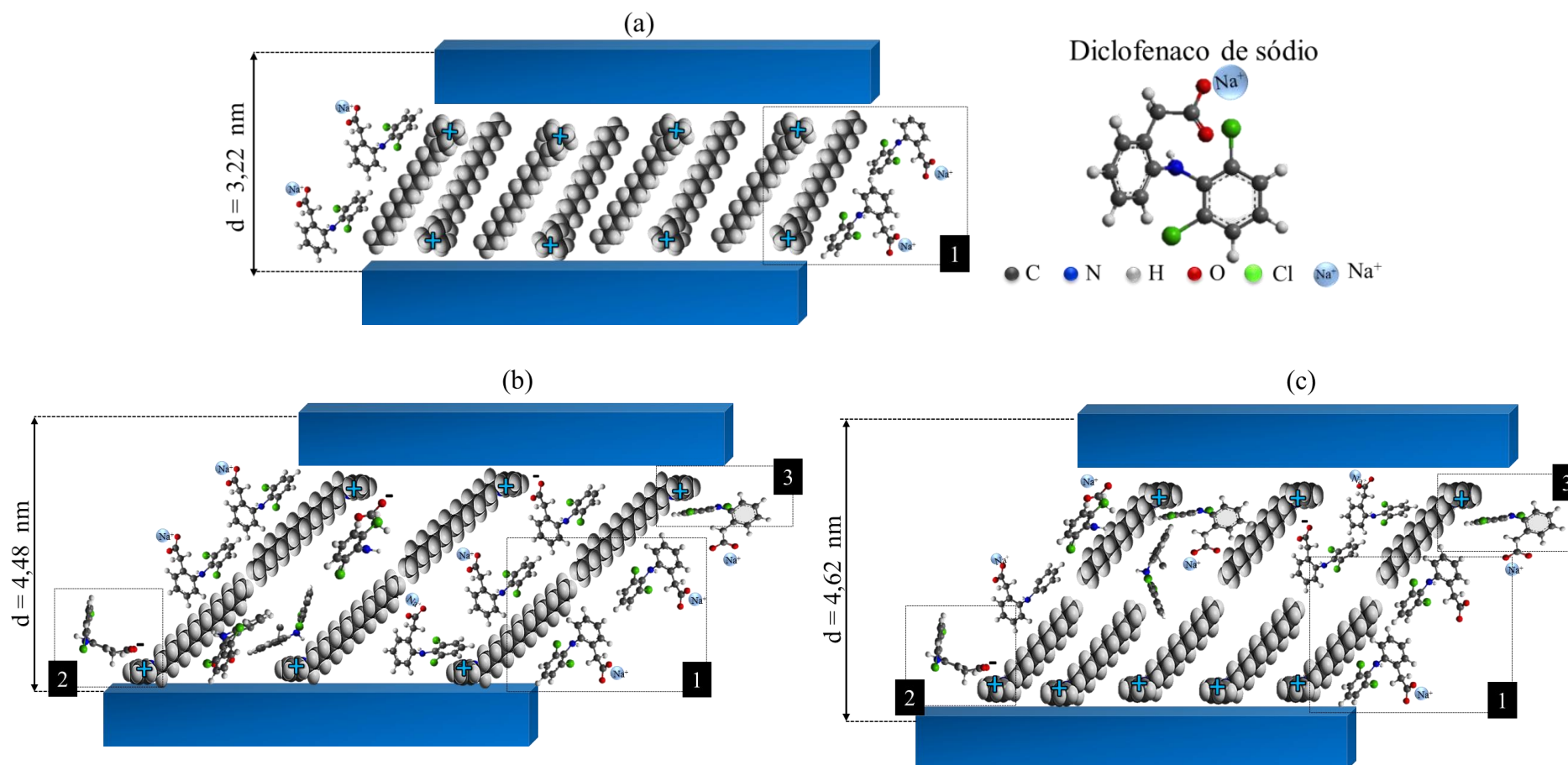


Fonte: Próprio autor

Entretanto, para as C_{16}^{+} -magadeítas apenas as bandas em 1577 cm^{-1} e 1558 cm^{-1} foram observadas, cujas intensidades foram relativamente baixas devido ao menor desempenho de adsorção do fármaco, em relação às outras amostras. Já a alteração na posição das bandas em relação as absorções do fármaco livre foi inferior 4 cm^{-1} . Variações nas bandas de estiramento antissimétrico e simétrico da ligação C-H também não foram observadas. Para essas amostras, as interações hidrofóbicas (interação entre a cadeia alquílica do sal e os grupos do fármaco), frequentemente propostas em argilas organofílicas (MARTINEZ-COSTA; LEYVA-RAMOS; PADILLA-ORTEGA, 2018; OLIVEIRA *et al.*, 2017; OLIVEIRA; GUÉGAN, 2016), podem ter sido o principal mecanismo envolvido na adsorção do fármaco C_{16}^{+} -magadeítas.

A partir dos resultados, a adsorção do diclofenaco de sódio nas alquilpiridínio-magadeítas através de interações eletrostáticas, π - π e hidrofóbicas foi proposta, assim com nas C_{16}^{+} -magadeítas por meio de interações hidrofóbicas, conforme ilustrado na Figura 4.13.

Figura 4.13 – Proposta de mecanismo de adsorção do diclofenaco de sódio nas (a) C_{16}^{+} -magadeítas, (b) $C_{16}py^{+}$ -magadeítas e (c) $C_{12}py^{+}$ -magadeítas através de interações (1) hidrofóbicas, (2) eletrostáticas e (3) π - π



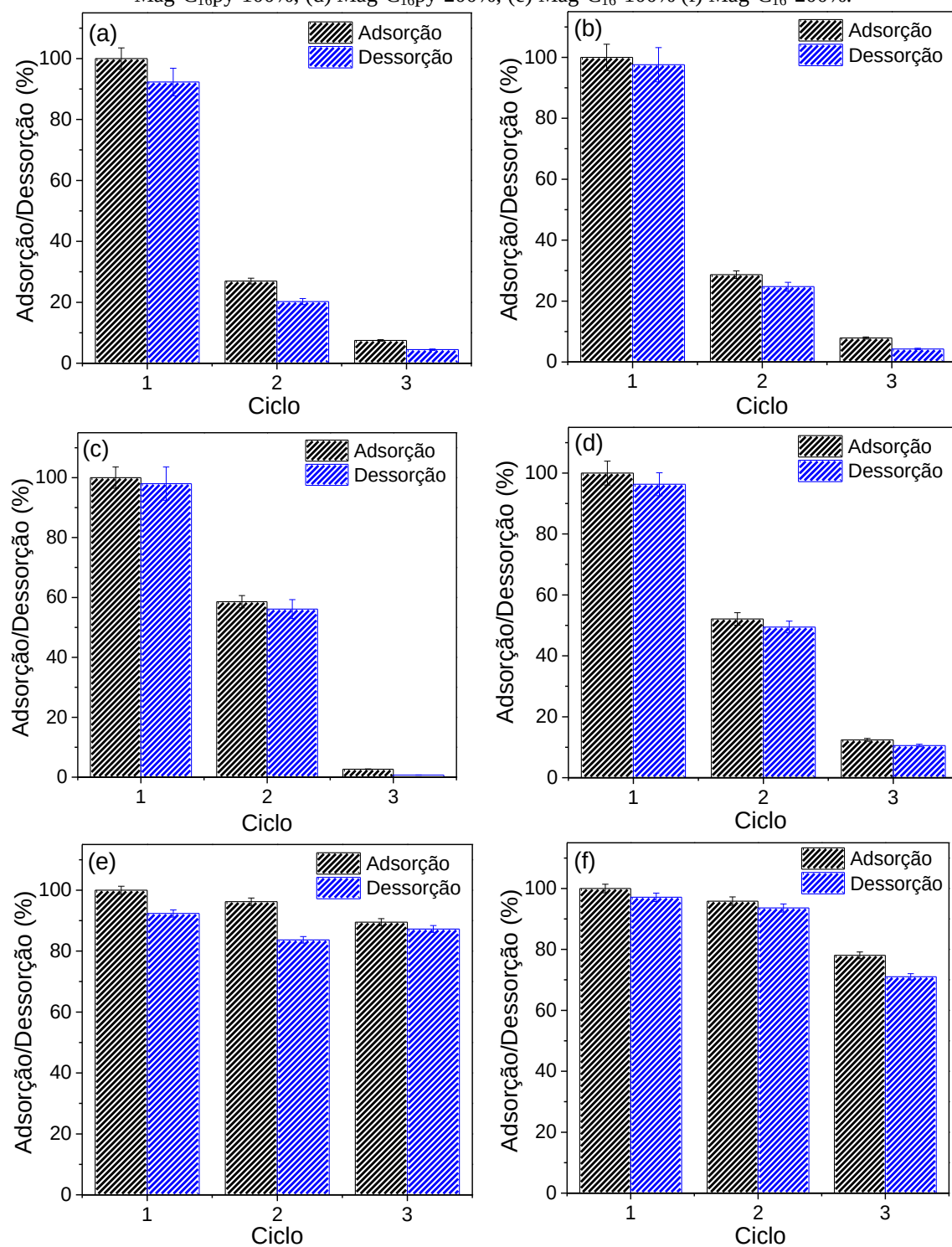
Fonte: Próprio autor

4.4.6 Reutilização dos adsorventes

A reutilização das magadeítas organofílicas também foi avaliada, utilizando o álcool etílico como agente de dessorção do fármaco, cujos resultados estão apresentados na Figura 4.13. Os ensaios mostraram que as $C_{12}py^+$ -magadeítas perderam cerca de 70% da capacidade de adsorção do fármaco após o primeiro ciclo de dessorção, enquanto para as amostras Mag- $C_{16}py$ -100% e Mag- $C_{16}py$ -200% esses valores foram em torno de 40% e 50%, respectivamente. Esse resultado pode estar relacionado a diminuição dos sítios de interação devido a adsorção interlamelar do álcool (DÖRING; LAGALY, 1993) durante a etapa de dessorção do fármaco. No terceiro ciclo de adsorção as amostras permaneceram com menos de 15% da capacidade de adsorção inicial.

Para as C_{16}^+ -magadeítas, no entanto, cerca de 95,0% das capacidades de adsorção foram mantidas no segundo ciclo de adsorção, e 89,5% e 78,0% no terceiro para os sólidos Mag- C_{16} -100% e Mag- C_{16} -200%, respectivamente. Apesar de as quantidades de diclofenaco adsorvido por essas amostras tenham sido inferior a das alquilpiridínio-magadeítas, a maior capacidade de reutilização pode estar relacionada a adsorção do diclofenaco por interações hidrofóbicas fracas, provavelmente na superfície externa do material, como indicaram os resultados de DRX e FTIR.

Figura 4.14 - Resultados dos testes de reúso realizados para (a) Mag-C₁₂py-100%, (b) Mag-C₁₂py-200%, (c) Mag-C₁₆py-100%, (d) Mag-C₁₆py-200%, (e) Mag-C₁₆-100% (f) Mag-C₁₆-200%.



Fonte: Próprio autor

4.5 Conclusão

Magadeítas organofílicas com diferentes propriedades foram obtidas pela rota de aquecimento por micro-ondas em 5 min a 50 °C, como demonstrado pelos resultados de DRX, FTIR e análise elementar de C e N. O comprimento da cadeia dos cátions orgânicos teve uma maior influência nos valores de d_{001} das magadeítas organofílicas, e consequentemente nos arranjos adotados pelos surfactantes intercalados.

O efeito da natureza dos surfactantes foi claramente demonstrado nas isotermas de adsorção pelos desempenhos superiores das alquilpiridínio-magadeítas em relação aquelas obtidas com o $C_{16}Br$, que foi relacionado a contribuição das interações π - π que são inexistentes nas C_{16}^+ -magadeítas. Além dessas, as interações eletrostáticas e hidrofóbicas também atuaram no mecanismo de adsorção do diclofenaco de sódio. Para as C_{16}^+ -magadeítas, os resultados demonstraram que adsorção do fármaco ocorreu, principalmente, por meio de interações hidrofóbicas. Esses resultados corroboram que os ensaios de reúso que demonstraram que as C_{16}^+ -magadeítas mantiveram praticamente a sua capacidade adsorptivas após três ciclos de adsorção.

4.6 Referências

- ATTAR, K.; BOUAZZA, D.; MILOUDI, H.; TAYEB, A.; BOOS, A.; SASTRE, A. M.; DEMEY, H. Cadmium removal by a low-cost magadiite-based material: Characterization and sorption applications. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 6, n. 4, p. 5351–5360, 2018. DOI: 10.1016/j.jece.2018.08.014
- BOUDAHRI, M.; BOUAZZA, D.; ADJDIR, M.; MILOUDI, H.; ABDELKADER, N.; TAYEB, A. Remediation of copper ions from aqueous solution using hybrid magadiite: kinetics, isotherm and mechanism of removal. **Research on Chemical Intermediates**, v. 44, n. 10, p. 6105–6117, 2018. DOI: 10.1007/s11164-018-3478-x
- BRENN, U.; SCHWIEGER, W.; WUTTIG, K. Rearrangement of cationic surfactants in magadiite. **Colloid and Polymer Science**, v. 277, n. 4, p. 394–399, 1999. DOI: 10.1007/s003960050398
- BRITO, D. F.; SILVA FILHO, E. C.; FONSECA, M. G.; JABER, M. Organophilic bentonites obtained by microwave heating as adsorbents for anionic dyes. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 6, n. 6, p. 7080–7090, 2018. DOI: 10.1016/j.jece.2018.11.006

BUI, T. X.; KANG, S. Y.; LEE, S. H.; CHOI, H. Organically functionalized mesoporous SBA-15 as sorbents for removal of selected pharmaceuticals from water. **Journal of Hazardous Materials**, v. 193, p. 156–163, 2011. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2011.07.043

CHEN, B.; ZHU, L.; ZHU, J.; XING, B. Configurations of the bentonite-sorbed myristylpyridinium cation and their influences on the uptake of organic compounds. **Environmental Science and Technology**, v. 39, n. 16, p. 6093–6100, 2005. DOI: 10.1021/es0502674

CHEN, Y.; YAO, B.; ZOU, Y.; YAN, Y. Intercalation of Tb(III) into magadiite and characterization of Tb-intercalated magadiites. **Clay Minerals**, v. 51, n. 4, p. 697–706, 2016. DOI: 10.1180/claymin.2016.051.4.11

DÖRING, J.; LAGALY, G. Adsorption of alkylamines by a crystalline silicic acid. **Clay Minerals**, v. 28, n. 1, p. 39–48, 1993. DOI: 10.1180/claymin.1993.028.1.05

DOUSTKHAH, E.; IDE, Y. Bursting exfoliation of a microporous layered silicate to three-dimensionally meso-microporous nanosheets for improved molecular recognition. **ACS Applied Nano Materials**, v. 2, n. 12, p. 7513–7520, 2019. DOI: 10.1021/acsanm.9b01508

DOUSTKHAH, E.; IDE, Y. Microporous layered silicates: old but new microporous materials. **New Journal of Chemistry**, v. 44, p. 9957–9968, 2020. DOI: 10.1039/c9nj06222j

EYPERT-BLAISON, C.; HUMBERT, B.; MICHOT, L. J.; PELLETIER, M.; SAUZÉAT, E.; VILLIÉRAS, F. Structural role of hydration water in Na- and H-magadiite: A spectroscopic study. **Chemistry of Materials**, v. 13, n. 12, p. 4439–4446, 2001. a. DOI: 10.1021/cm001205+

EYPERT-BLAISON, C.; SAUZÉAT, E.; PELLETIER, M.; MICHOT, L. J.; VILLIÉRAS, F.; HUMBERT, B. Hydration mechanisms and swelling behavior of Na-magadiite. **Chemistry of Materials**, v. 13, n. 5, p. 1480–1486, 2001. b. DOI: 10.1021/cm001130+

FLACH, C. R.; GERICKE, A.; MENDELSON, R. Quantitative determination of molecular chain tilt angles in monolayer films at the air/water interface: Infrared reflection/absorption spectroscopy of behenic acid methyl ester. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 101, n. 1, p. 58–65, 1997. DOI: 10.1021/jp962288d

FRANÇA, D. B.; TORRES, S. M.; FILHO, E. C. S.; FONSECA, M. G.; JABER, M. Understanding the interactions between ranitidine and magadiite: Influence of the interlayer cation. **Chemosphere**, v. 222, p. 980–990, 2019. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2019.01.154

GE, M.; CAO, L.; DU, M.; HU, G.; JAHANGIR ALAM, S. M. M. Competitive adsorption analyses of a pure magadiite and a new silylated magadiite on methylene blue and phenol from related aqueous solution. **Materials Chemistry and Physics**, v. 217, p. 393–402, 2018. a. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2018.02.052

GE, M.; CAO, L.; DU, M.; HU, G.; JAHANGIR ALAM, S. M. M. Adsorptive characterization of a pure magadiite and an organic modified magadiite on removal of methylene blue from related aqueous solution. **Materials Chemistry and Physics**, v. 217, 2017, p. 533–540, 2018. b. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2018.02.052

GE, M.; TANG, W.; DU, M.; LIANG, G.; HU, G.; JAHANGIR ALAM, S. M. Research on 5-fluorouracil as a drug carrier materials with its in vitro release properties on organic modified magadiite. **European Journal of Pharmaceutical Sciences**, v. 130, 2018, p. 44–53, 2019. a. DOI: 10.1016/j.ejps.2019.01.017

GE, M.; XI, Z.; ZHU, C.; LIANG, G.; YANG, Y.; HU, G.; JAMAL, L.; S.M., J. A. Adsorption Process and Properties Analyses of a Pure Magadiite and a Modified Magadiite on Rhodamine-B from an Aqueous Solution. **Processes**, v. 7, n. 9, p. 565, 2019. b. DOI: 10.3390/pr7090565

GHEMIT, R.; MAKHLOUFI, A.; DJEBRI, N.; FLILISSA, A.; ZERROUAL, L.; BOUTAHALA, M. Adsorptive removal of diclofenac and ibuprofen from aqueous solution by organobentonites: Study in single and binary systems. **Groundwater for Sustainable Development**, v. 8, p. 520–529, 2019. DOI: 10.1016/j.gsd.2019.02.004

GUÉGAN, R.; DE OLIVEIRA, T.; LE GLEUHER, J.; SUGAHARA, Y. Tuning down the environmental interests of organoclays for emerging pollutants: Pharmaceuticals in presence of electrolytes. **Chemosphere**, v. 239, 2020. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2019.124730

HUANG, Y.; JIANG, Z.; SCHWIEGER, W. Vibrational spectroscopic studies of layered silicates. *Chemistry of materials*, v. 11, p. 1210–1217, 1999. DOI: 10.1021/cm980403m

IDE, Y.; OCHI, N.; OGAWA, M. Effective and selective adsorption of Zn^{2+} from seawater on a layered silicate. **Angewandte Chemie**, v. 123, n. 3, p. 680–682, 2011. DOI: 10.1002/ange.201002322

IDE, Y.; TOMINAKA, S.; KONO, H.; RAM, R.; MACHIDA, A.; TSUNOJI, N. Zeolitic intralayer microchannels of magadiite, a natural layered silicate, to boost green organic synthesis. *Chemical Science*, v. 9, n. 46, p. 8637–8643, 2018. DOI: 10.1039/c8sc03712d

ILIESCU, T.; BAIA, M.; KIEFER, W. FT-Raman, surface-enhanced Raman spectroscopy and theoretical investigations of diclofenac sodium. **Chemical Physics**, v. 298, n. 1–3, p. 167–174, 2004. DOI: 10.1016/j.chemphys.2003.11.018

KARAMAN, R.; KHAMIS, M.; QURIED, M.; HALABIEH, R.; MAKHARZEH, I.; MANASSRA, A.; ABBADI, J.; QTAIT, A.; BUFO, S. A.; NASSER, A.; NIR, S.; BUFOD, S. A.; NASSER, A.; NIR, S. Removal of diclofenac potassium from wastewater using clay-micelle complex. **Environmental Technology**, v. 33, n. 11, p. 1279–1287, 2012. DOI: 10.1080/09593330.2011.619582

KIKUTA, K.; OHTA, K.; TAKAGI, K. Synthesis of transparent magadiite-silica hybrid monoliths. **Chemistry of Materials**, v. 14, n. 7, p. 3123–3127, 2002. DOI: 10.1021/cm011721f

KIM, C. S.; YATES, D. M.; HEANEY, P. J. The layered sodium silicate magadiite: An analog to smectite for benzene sorption from water. **Clays and Clay Minerals**, v. 45, n. 6, p. 881–885, 1997. DOI: 10.1346/CCMN.1997.0450612

KOOLI, F.; LIU, Y.; ABOUDI, M.; RAKASS, S.; HASSANI, H.; IBRAHIM, S.; AL-FAZE, R. Application of organo-magadiites for the removal of eosin dye from aqueous

solutions: Thermal treatment and regeneration. **Molecules**, v. 23, n. 9, p. 2280, 2018. DOI: 10.3390/molecules23092280

KOOLI, F.; MIANHUI, L.; ALSHAHATEET, S. F.; CHEN, F.; YINGHUI, Z. Characterization and thermal stability properties of intercalated Na-magadiite with cetyltrimethylammonium (C16TMA) surfactants. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 67, n. 5–6, p. 926–931, 2006. DOI: 10.1016/j.jpcs.2006.01.005

KOOLI, F.; YAN, L. Thermal stable cetyltrimethylammonium-magadiites: Influence of the surfactant solution type. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 113, p. 1947–1952, 2009.

LAGALY, G.; BENEKE, K. Magadiite and H-Magadiite: I. Sodium magadiite and some of its derivatives. **American Mineralogist**, v. 60, p. 642–649, 1975.

LI, S.; MAO, Y.; PLOEHN, H. J. Interlayer functionalization of magadiite with sulfur-containing organosilanes. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 506, p. 320–330, 2016. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2016.06.043

LI, S.; MAO, Y.; PLOEHN, H. J. Mechanical reinforcement in magadiite/styrene-butadiene rubber composites. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 134, n. 18, p. 26–29, 2017. DOI: 10.1002/app.44763

LIDSTROM, P.; TIEMEY, J.; WATHEY, B.; WESTMAN, J.; DE LA HOZ, A.; DÍAZ-ORTIZ, A.; PRIETO, P. Microwave-assisted green organic synthesis. In: STEFANIDIS, G.; STANKIEWICZ, A. (Orgs.). **Alternative Energy Sources for Green Chemistry**. Cambridge, Reino Unido: Royal Society of Chemistry, 2016. cap 1, p. 1–33.

LIN-VIEN, D.; COLTHUP, N. B.; FATELEY, W. G.; GRASSELLI, J. G. **The handbook of infrared and raman characteristic frequencies of organic molecules**. 1. ed. Londres, Reino Unido: Academic Press, 1991, 503 p.

LIN, F. H.; LEE, Y. H.; JIAN, C. H.; WONG, J. M.; SHIEH, M. J.; WANG, C. Y. A study of purified montmorillonite intercalated with 5-fluorouracil as drug carrier. **Biomaterials**, v. 23, n. 9, p. 1981–1987, 2002. DOI: 10.1016/S0142-9612(01)00325-8

LUO, W.; SASAKI, K.; HIRAJIMA, T. Influence of the pre-dispersion of montmorillonite on organic modification and the adsorption of perchlorate and methyl red anions. **Applied Clay Science**, v. 154, n. May 2017, p. 1–9, 2018. DOI: 10.1016/j.clay.2017.12.032

MA, Y.; ZHU, J.; HE, H.; YUAN, P.; SHEN, W.; LIU, D. Infrared investigation of organo-montmorillonites prepared from different surfactants. **Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 76, n. 2, p. 122–129, 2010. DOI: 10.1016/j.saa.2010.02.038

MADEJOVÁ, J.; JANKOVIČ; SLANÝ, M.; HRONSKÝ, V. Conformation heterogeneity of alkylammonium surfactants self-assembled on montmorillonite: Effect of head-group structure and temperature. **Applied Surface Science**, v. 503, p. 144125, 2020. DOI: 10.1016/j.apsusc.2019.144125

- MAIA, G. S.; ANDRADE, J. R.; SILVA, M. G. C.; VIEIRA, M. G. A. Adsorption of diclofenac sodium onto commercial organoclay: Kinetic, equilibrium and thermodynamic study. **Powder Technology**, v. 345, p. 140–150, 2019. DOI: 10.1016/j.powtec.2018.12.097
- MAO, Y.; LI, S.; FANG, R. L.; PLOEHN, H. J. Magadiite/styrene-butadiene rubber composites for tire tread applications: Effects of varying layer spacing and alternate inorganic fillers. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 134, n. 18, p. 1–13, 2017. DOI: 10.1002/app.44764
- MAO, Y.; LI, S.; PLOEHN, H. J. The role of interlayer grafting on the mechanical properties of magadiite/styrene-butadiene rubber composites. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 134, n. 27, p. 1–11, 2017. DOI: 10.1002/app.45025
- MARTINEZ-COSTA, J. I.; LEYVA-RAMOS, R.; PADILLA-ORTEGA, E. Sorption of diclofenac from aqueous solution on an organobentonite and adsorption of cadmium on organobentonite saturated with diclofenac. **Clays and Clay Minerals**, v. 66, n. 6, p. 515–528, 2018. DOI: 10.1346/ccmn.2018.064119
- MOKHTAR, A.; ABDELKRIM, S.; HACHEMAOUI, M.; ADJDIR, M.; ZAHRAOUI, M.; BOUKOUSSA, B. Layered silicate magadiite and its composites for pollutants removal and antimicrobial properties: A review. *Applied Clay Science*, v. 198, p. 105823, 2020a. DOI: 10.1016/j.clay.2020.105823
- MOKHTAR, A.; BENNABI, F.; ABDELKRIM, S.; SARDI, A.; BOUKOUSSA, B.; SOUNA, A.; BENGUEDDACH, A.; SASSI, M. Evaluation of intercalated layered materials as an antimicrobial and drug delivery system: a comparative study. **Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry**, v. 96, n. 3–4, p. 353–364, 2020b. DOI: 10.1007/s10847-020-00978-z
- MOKHTAR, A.; DJELAD, A.; ADJDIR, M.; ZAHRAOUI, M.; BENGUEDDACH, A.; SASSI, M. Intercalation of hydrophilic antibiotic into the interlayer space of the layered silicate magadiite. **Journal of Molecular Structure**, v. 1171, p. 190–195, 2018. DOI: 10.1016/j.molstruc.2018.06.014
- MOURA, H. M.; BONK, F. A.; PASTORE, H. E. Pillaring cetyltrimethylammonium-magadiite: a stepwise method to mesoporous materials with controlled pores sizes and distribution. **European Journal of Mineralogy**, v. 24, n. May, p. 903–912, 2012. DOI: 10.1127/0935-1221/2012/0024-2226
- MOURA, H. M.; PASTORE, H. O. Functionalized mesoporous solids based on magadiite and [Al]-magadiite. **Dalton Transactions**, v. 43, n. 27, p. 10471–10483, 2014. DOI: 10.1039/c3dt53571a
- NUNES, A. R.; MOURA, A. O.; PRADO, A. G. S. Calorimetric aspects of adsorption of pesticides 2,4-D, diuron and atrazine on a magadiite surface. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 106, p. 445–452, 2011. DOI: 10.1007/s10973-011-1333-z
- OLIVEIRA, T.; GUÉGAN, R.; THIEBAULT, T.; LE, C.; MULLER, F.; TEIXEIRA, V.; GIOVANELA, M.; BOUSSAFIR, M. Adsorption of diclofenac onto organoclays: Effects of

surfactant and environmental (pH and temperature) conditions. **Journal of Hazardous Materials**, v. 323, p. 558–566, 2017. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2016.05.001

OLIVEIRA, M. M.; FERNANDES, M. M.; FONSECA, M. G.; FILHO, E. C. S.; SOUZA, A. G.; GASLAIN, F.; JABER, M. Direct grafting of ethylene sulfide onto silicic acid magadiite. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 196, p. 292–299, 2014. DOI: 10.1016/j.micromeso.2014.05.010

OLIVEIRA, T.; BOUSSAFIR, M.; FOUGÈRE, L.; DESTANDAU, E.; SUGAHARA, Y.; GUÉGAN, R. Use of a clay mineral and its nonionic and cationic organoclay derivatives for the removal of pharmaceuticals from rural wastewater effluents. **Chemosphere**, v. 259, p. 127480, 2020. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2020.127480

OLIVEIRA, T.; FERNANDEZ, E.; FOUGÈRE, L.; DESTANDAU, E.; BOUSSAFIR, M.; SOHMIYA, M.; SUGAHARA, Y.; GUÉGAN, R. Competitive association of antibiotics with a clay mineral and organoclay derivatives as a control of their lifetimes in the environment. **ACS Omega**, v. 3, n. 11, p. 15332–15342, 2018. DOI: 10.1021/acsomega.8b02049

OLIVEIRA, T.; GUÉGAN, R. Coupled organoclay/micelle action for the adsorption of diclofenac. **Environmental Science and Technology**, v. 50, n. 18, p. 10209–10215, 2016. DOI: 10.1021/acs.est.6b03393

PHUEKPHONG, A. F.; IMWISET, K. J.; OGAWA, M. Adsorption of triclosan onto organically modified-magadiite and bentonite. **Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials**, v. 1, p. 3, 2021. DOI: 10.1007/s10904-021-01919-0

POOSIMMA, P.; ONTAM, A.; INTACHAI, S.; KHAORAPAPONG, N.; OGAWA, M. Control of the optical properties of cadmium selenide nanoparticles using magadiite. **Dalton Transactions**, v. 47, n. 3, p. 807–813, 2018. DOI: 10.1039/c7dt03297h

QUEIROGA, L. N. F.; FRANÇA, D. B.; RODRIGUES, F.; SANTOS, I. M. G.; FONSECA, M. G.; JABER, M. Functionalized bentonites for dye adsorption: Depollution and production of new pigments. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 7, n. 5, p. 103333, 2019. a. DOI: 10.1016/j.jece.2019.103333

QUEIROGA, L. N. F.; PEREIRA, M. B. B.; SILVA, L. S.; SILVA FILHO, E. C.; SANTOS, I. M. G.; FONSECA, M. G.; GEORGELIN, T.; JABER, M. Microwave bentonite silylation for dye removal: Influence of the solvent. **Applied Clay Science**, v. 168, p. 478–487, 2019. b. DOI: 10.1016/j.clay.2018.11.027

ROYER, B.; CARDOSO, N. F.; LIMA, E. C.; MACEDO, T. R.; AIROLDI, C. Sodic and acidic crystalline lamellar magadiite adsorbents for the removal of methylene blue from aqueous solutions: Kinetic and equilibrium studies. **Separation Science and Technology**, v. 45, n. 1, p. 129–141, 2010. DOI: 10.1080/01496390903256257

SASSI, M.; MIEHÉ-BRENDLÉ, J.; PATARIN, J.; BENGUEDDACH, A. Na-magadiite prepared in a water/alcohol medium: synthesis, characterization and use as a host material to prepare alkyltrimethylammonium- and Si-pillared derivatives. **Clay Minerals**, v. 40, n. 3, p. 369–378, 2005. DOI: 10.1180/0009855054030179

SCHWIEGER, W.; LAGALY, G. Alkali silicates and crystalline silicic acids. In: AUERBACH, S. M.; CARRADO, K. A.; DUTTA, P. K. (Orgs.). **Handbook of layered materials**. New York: Marcel Dekker Inc, 2004. cap. 11, p. 541–629.

SLANÝ, M.; JANKOVIČ, Ľ.; MADEJOVÁ, J. Structural characterization of organo-montmorillonites prepared from a series of primary alkylamines salts: Mid-IR and near-IR study. **Applied Clay Science**, v. 176, p. 11–20, 2019. DOI: 10.1016/j.clay.2019.04.016

SUN, K.; SHI, Y.; CHEN, H.; WANG, X.; LI, Z. Extending surfactant-modified 2:1 clay minerals for the uptake and removal of diclofenac from water. **Journal of Hazardous Materials**, v. 323, p. 567–574, 2017a. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2016.05.038

SUN, K.; SHI, Y.; WANG, X.; LI, Z. Sorption and retention of diclofenac on zeolite in the presence of cationic surfactant. **Journal of Hazardous Materials**, v. 323, p. 584–592, 2017b. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2016.08.026

SUN, K.; SHI, Y.; WANG, X.; RASMUSSEN, J.; LI, Z.; ZHU, J. Organokaolin for the uptake of pharmaceuticals diclofenac and chloramphenicol from water. **Chemical Engineering Journal**, v. 330, p. 1128–1136, 2017c. DOI: 10.1016/j.cej.2017.08.057

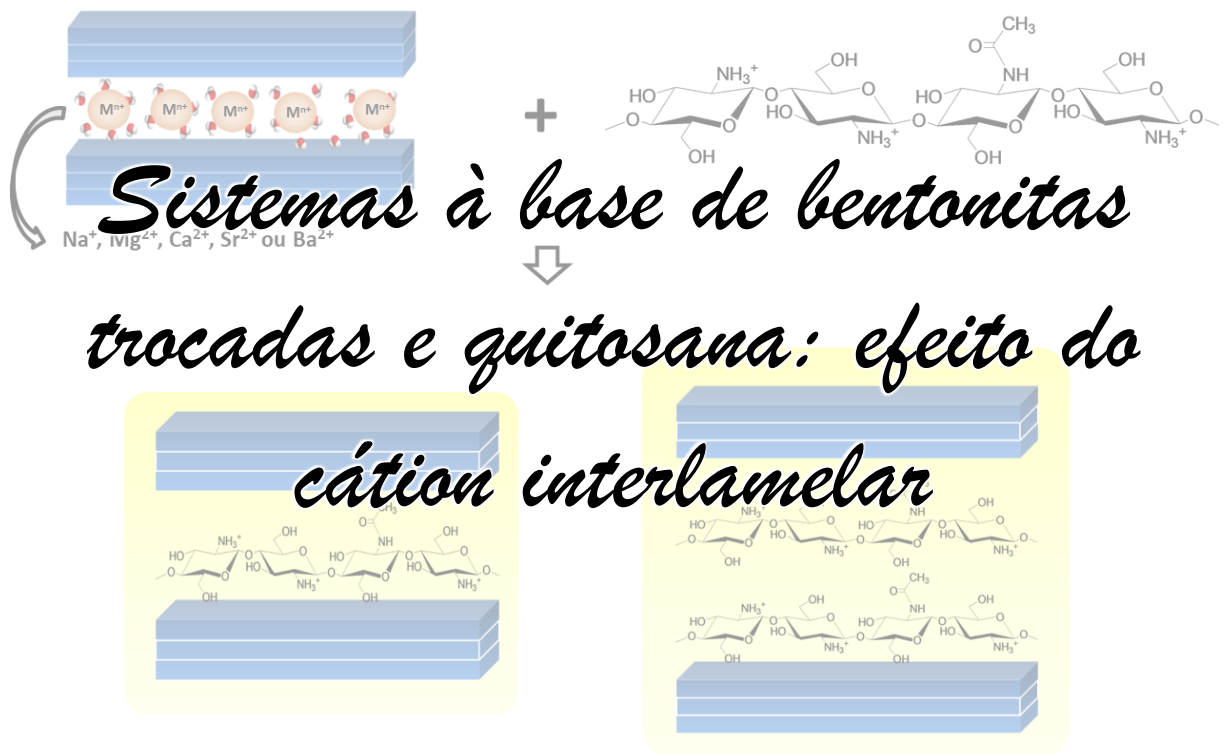
SUPERTI, G. B.; OLIVEIRA, E. C.; PASTORE, H. O.; BORDO, A.; BISIO, C.; MARCHESE, L. Aluminum magadiite: An acid solid layered material. **Chemistry of Materials**, v. 19, p. 4300–4315, 2007.

VIEIRA, R. B.; MOURA, P. A. S.; VILARRASA-GARCÍA, E.; AZEVEDO, D. C. S.; PASTORE, H. O. Polyamine-grafted magadiite: High CO₂ Selectivity at capture from CO₂/N₂ and CO₂/CH₄ mixtures. **Journal of CO₂ Utilization**, v. 23, p. 29–41, 2018. DOI: 10.1016/j.jcou.2017.11.004

VIEIRA, R. B.; PASTORE, H. O. Polyethylenimine-magadiite layered silicate sorbent for CO₂ capture. **Environmental Science and Technology**, v. 48, p. 2472–2480, 2014.

VIEIRA, R. B.; PASTORE, H. O. Soft-Pillared@Magadiite: Influence of the interlayer space and amine type on CO₂ adsorption. **Dalton Transactions**, v. 47, n. 9, p. 3102–3111, 2018. DOI: 10.1039/c7dt03732e

CAPÍTULO V



5.1 Introdução

A compreensão da relação entre estrutura e propriedades de materiais obtidos da interação entre argilominerais e biopolímeros é de fundamental importância do ponto de vista aplicativo, a partir da qual torna-se possível a maximização do efeito sinérgico para uma determinada característica desejada. Dentro dessa classe, os bionanocompósitos se destacam por apresentar vários tipos de estruturas e propriedades ajustáveis que tem possibilitado sua utilização em diversos campos de aplicação (ALCÂNTARA; DARDER, 2018; ARANDA *et al.*, 2012; DAS *et al.*, 2013).

Esses sistemas são obtidos quando ocorre a intercalação do biopolímero ou ainda quando há a separação completa das camadas individuais do argilomineral na matriz polimérica, formando estruturas de fases intercalada e esfoliada, respectivamente (BERGAYA; LAGALY, 2013a). Sob essa perspectiva, a montmorillonita (Mt) tem sido um dos argilominerais mais utilizados para obtenção de bionanocompósitos devido as suas propriedades de intumescimento e facilidade expansão de suas lamelas em água, que são utilizadas como estratégia para obtenção desses materiais (BENSALEM *et al.*, 2017; DARDER; COLILLA; RUIZ-HITZKY, 2003; YAO *et al.*, 2010).

Além disso, esse argilomineral já foi descrito na preparação de bionanocompósitos com biopolímeros de natureza catiônica (DARDER; COLILLA; RUIZ-HITZKY, 2005; LI *et al.*, 2019), não-iônica (CAROSIO *et al.*, 2015; DEMIRCAN; ILK; ZHANG, 2017) e até mesmo aniônica (DAS *et al.*, 2013), os quais foram destinados as mais diversas aplicações. Todavia biopolímeros catiônicos como a quitosana (Qui) oferecem a vantagem da facilidade de interação com a montmorillonita, que é promovida pela atração eletrostática entre os grupos -NH_3^+ do polissacarídeo e as camadas negativamente carregadas do argilomineral (CELIS *et al.*, 2012; DARDER; COLILLA; RUIZ-HITZKY, 2003, 2005; WANG *et al.*, 2005; YAO *et al.*, 2010).

Aliado a isso, sabe-se que a Qui é um dos biopolímeros mais abundante da natureza, e os grupos funcionais estruturais como a hidroxila e amina (-OH e -NH_2) desempenham um papel importante nas aplicações dos bionanocompósitos, que está associada às diferentes possibilidades de interação com outras espécies (LEPOITEVIN *et al.*, 2014; LIU *et al.*, 2018; MARDANI *et al.*, 2018).

A funcionalidade desses sistemas tem sido explorada em áreas ambientais na adsorção de poluentes orgânicos e inorgânicos (MOUSSOUT *et al.*, 2018b; PEREIRA *et al.*, 2017; SILVA *et al.*, 2021), catalíticas (BENUCCI *et al.*, 2018; KAUSHAL *et al.*, 2018; LIU *et al.*, 2018; MARDANI *et al.*, 2018; ZENG *et al.*, 2016) e biológicas (AMBROGI *et al.*, 2017; HAN *et al.*, 2010; MERINO *et al.*, 2018; SANDRI *et al.*, 2014), além de campos como agricultura (MERINO *et al.*, 2018; SARKAR; SINGH, 2017) e farmácia (AMBROGI *et al.*, 2017; ONNAINTY *et al.*, 2016; SALCEDO *et al.*, 2014; SANDRI *et al.*, 2014).

O crescente interesse é motivado pelas propriedades exibidas por esses materiais, de modo que diversos estudos têm sido realizados com o objetivo avaliar os fatores que podem influenciar no desempenho e formação do bionanocompósito, entre os quais o grau de desacetilação e massa molecular da Qui (HU *et al.*, 2016; LERTSUTTHIWONG; NOOMUN; KHUNTHON, 2012), carga lamelar e CTC da Mt (KOUTSOPOULOU *et al.*, 2020), além de fatores experimentais como proporção Mt/Qui (BENSALEM *et al.*, 2017; DARDER; COLILLA; RUIZ-HITZKY, 2003, 2005), temperatura e pH (CELIS *et al.*, 2012; HU *et al.*, 2016).

Diversos trabalhos tem mostrado que a natureza do cátion interlamelar desempenha um papel importante na afinidade da montmorillonita por determinadas espécies, como proteínas (LEPOITEVIN *et al.*, 2014), fármacos (CAVALCANTI *et al.*, 2019), surfactantes (GAMMOUDI; FRINI-SRASRA; SRASRA, 2012; WU; LIAO; LV, 2015) e polímeros (AIT-AKBOUR *et al.*, 2015), cuja contribuição foi dependente dos mecanismos de interação envolvidos.

A compreensão da influência do cátion interlamelar é um fator importante uma vez que novos sítios de interação podem ser introduzidos e ainda devido a abundância desses minerais na natureza. A Mt, por exemplo, é um dos principais argilominerais constituintes das bentonitas (Bent), uma argila que pode ser naturalmente sódica e/ou cálcica (AN; DULTZ, 2007; BRITO *et al.*, 2018; CAGLAR *et al.*, 2009; CELIS *et al.*, 2012) ou ainda magnésica (PAZ; ANGÉLICA; NEVES, 2012), dependendo da região onde é encontrada.

Portanto, diferentes cátions interlamelares podem originar materiais com diferentes características e estruturas de modo que, dependendo da aplicação, a compreensão de como ocorre essa relação pode fornecer uma melhor direção para síntese dos bionanocompósitos com a quitosana.

5.2 Objetivos específicos

- ✓ Obter materiais híbridos de Bent/Qui através da rota de aquecimento por micro-ondas.
- ✓ Investigar a influência do cátion interlamelar (Na^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} e Ba^{2+}) da bentonita na formação de bionanocompósitos com a Qui.

5.3 Metodologia experimental

5.3.1 Materiais

- ✓ Cloreto de potássio (KCl), 99%, Sigma-Aldrich;
- ✓ Cloreto de magnésio hexahidratado ($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), 99%, Nuclear;
- ✓ Cloreto de cálcio dihidratado ($\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), 93%, Sigma-Aldrich;
- ✓ Cloreto de estrôncio hexahidratado ($\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), 99%, Loba Chemie;
- ✓ Cloreto de bário dihidratado ($\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), 99%, Loba Chemie;
- ✓ Quitosana de massa molecular média (grau de desacetilação 80%), Sigma-Aldrich;
- ✓ Ácido acético, 99,8%, NEON;

Os demais materiais utilizados foram descritos no item 2.3.1

5.3.2 Beneficiamento da bentonita

Inicialmente foi realizado um processo de beneficiamento da bentonita para remoção do quartzo, que foi realizado pelo método de sifonamento (BERGAYA; LAGALY, 2013b). Esse processo é possível devido a excelente capacidade de intumescimento da Bent- Na^+ em água, tornando possível a separação entre as fases. Desse modo, a argila foi homogeneizada em água destilada sob agitação magnética por 2 h seguido por uma etapa de centrifugação a 5000 rpm por 1 h. A parte superior, contendo a bentonita foi removida e a mais densa contendo quartzo foi descartada, sendo as amostras posteriormente secas em estufa, desaglomeradas e peneiradas em peneira 200 mesh.

5.3.3 Obtenção das bentonitas trocadas com Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} e Ba^{2+}

As reações de troca iônica em solução aquosa foram realizadas a partir da dispersão de uma amostra de 25 g da Bent- Na^+ em soluções 1 mol L^{-1} de MgCl_2 , CaCl_2 , SrCl_2 e BaCl_2 segundo método estabelecido na literatura (HAOUZI *et al.*, 2004; KHARROUBI *et al.*, 2012). As suspensões permaneceram sob agitação por 96 h a 25 °C, sendo o procedimento repetido por mais duas vezes. Os sólidos obtidos foram lavados com água destilada até teste de cloreto negativo e, finalmente foram secos em estufa a 50 °C por 48 h.

5.3.4 Preparação dos híbridos Bent/Qui

As reações foram realizadas por aquecimento em micro-ondas de acordo com metodologia descrita na literatura (SILVA *et al.*, 2021), utilizando uma quantidade de Qui correspondente a 500% da capacidade de troca catiônica da Bent- Na^+ . As soluções de Qui foram preparadas pela dissolução do biopolímero em uma solução de ácido acético 1% (v/v), cujo pH foi ajustado para 5,5 com uma solução de NaOH 10 mol L^{-1} .

A argila passou inicialmente por uma etapa de pré-expansão em água destilada (50 mL) por aquecimento a 60 °C durante 10 minutos em um reator hidrotermal de micro-ondas IS-TEC modelo RMW-1 (1100 W e 2,45 GHz). Na sequência, a solução de Qui foi adicionada a dispersão de argila e o sistema foi levado novamente ao micro-ondas, a 60 °C por 30 minutos. Os sólidos obtidos foram separados por centrifugação a 5000 rpm, lavados com água destilada e secos a 50 °C em estufa.

5.3.5 Ensaios de adsorção do diclofenaco

Testes preliminares de adsorção do diclofenaco de sódio pelos híbridos de Bent/Qui foram realizados, no qual o efeito do pH (6,0; 8,0 e 10,0) foi avaliado. Nos experimentos, 50 mg dos sólidos foram dispersos em 20 mL de solução do fármaco a 100 mg L^{-1} , sob agitação por 24 h. Após esse período, os sólidos foram separados por centrifugação e a concentração de fármaco no equilíbrio foi determinada por espectroscopia de absorção molecular na região do UV-Vis, nas condições descritas no item 2.3.4. A quantidade de fármaco adsorvido foi calculada conforme a Eq. 2.1, descrita no item 2.3.4.

5.3.6 Caracterizações

As bentonitas trocadas e os híbridos obtidos após as reações com a Qui foram caracterizadas por difratometria de raios X (DRX) e espectroscopia de infravermelho, nas condições descritas anteriormente no item 2.3.6. Os difratogramas das amostras a 30 °C e 200 °C foram obtidos no mesmo equipamento a uma taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹, utilizando um acessório de câmara quente acoplado, com porta amostra de cerâmica mulita (Al₂O₃-SiO₂)

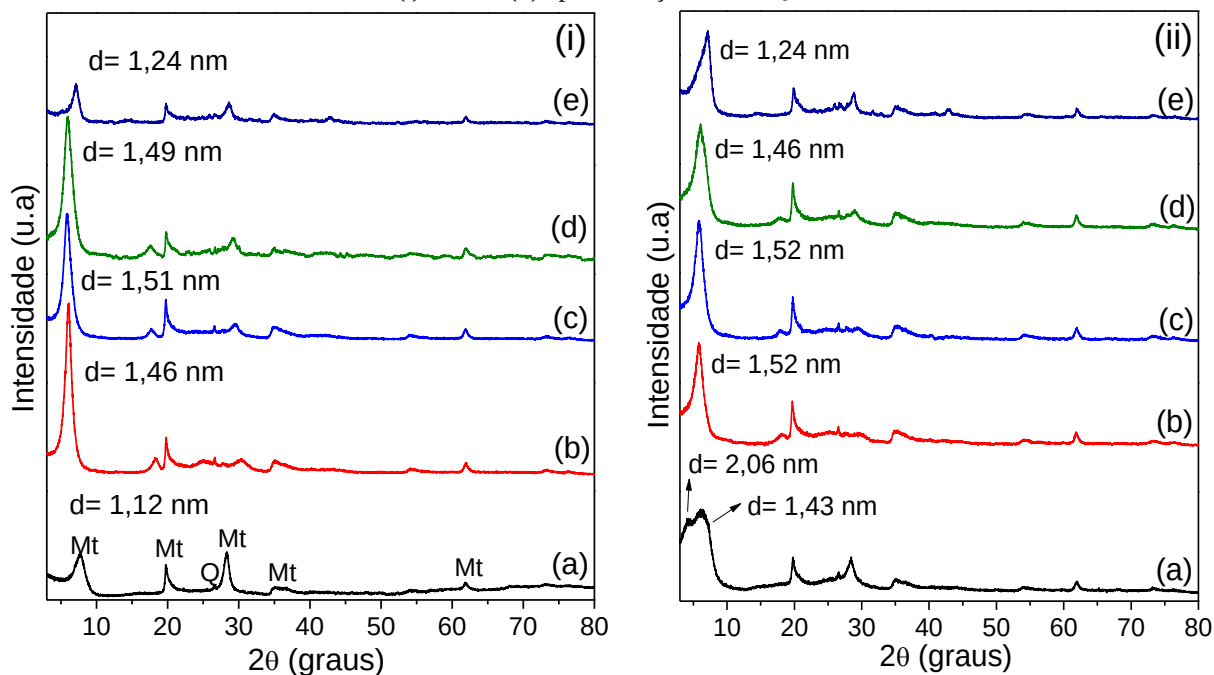
As análises termogravimétricas foram realizadas em um equipamento DTG-60H da Shimadzu em cadinhos de alumina e sob atmosfera de nitrogênio com fluxo de 10 mL min⁻¹, no intervalo de temperatura de 30-900 °C com taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹.

5.4 Resultados e discussão

5.4.1 Difratometria de raios X

O difratograma de raios X da Bent-Na⁺ está apresentado na Figura 5.1i e mostrou que a argila é constituída principalmente pela montmorillonita sódica (Mt-Na⁺) (ficha ICDD 00.029.1498), assim como discutido no item 2.4.1. O processo de beneficiamento promoveu a redução do pico referente a fase do quartzo em $2\theta = 26,9^\circ$ (ficha ICDD 00.058.2036), além da remoção de outras impurezas inicialmente presentes, como mostrado na FiguraA1 (Apêndice B).

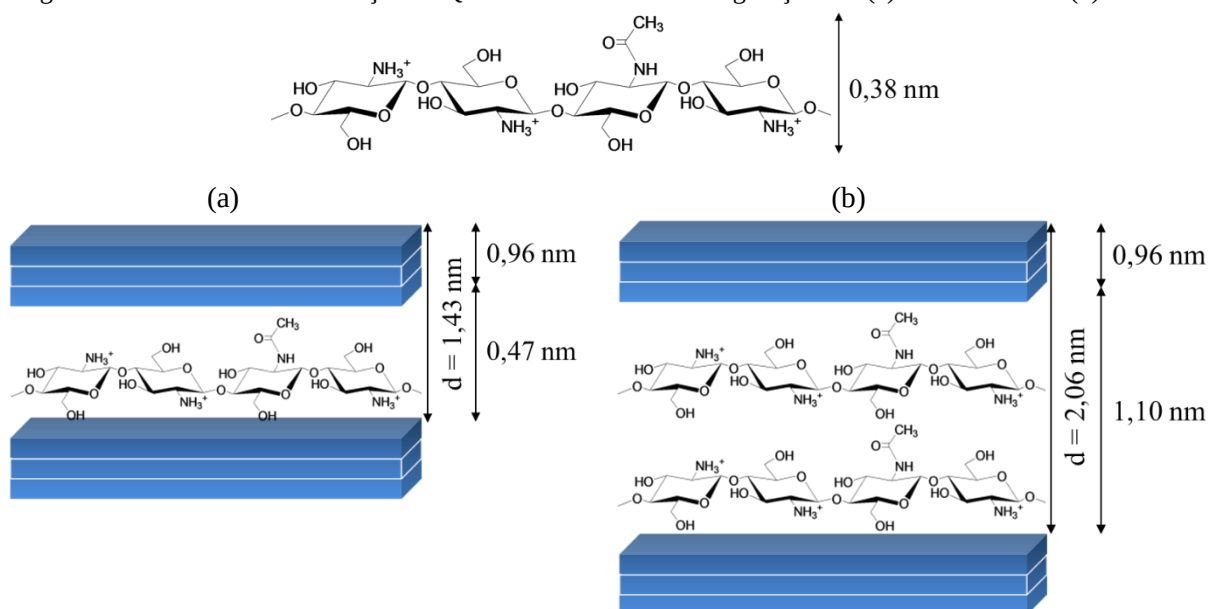
Figura 5.1 - Difratomogramas de raios X das bentonitas trocadas com (a) Na^+ , (b) Mg^{2+} , (c) Ca^{2+} , (d) Sr^{2+} e (e) Ba^{2+} (i) antes e (ii) após a reação com a Qui



Fonte: Próprio autor

Após a troca iônica, as distâncias basais corresponderam a 1,46 nm, 1,51 nm, 1,49 nm e 1,24 nm para Bent- Mg^{2+} , Bent- Ca^{2+} , Bent- Sr^{2+} e Bent- Ba^{2+} , respectivamente, e foram maiores do que o valor observado para Bent- Na^+ (1,12 nm), em acordo com outros trabalhos (ABRAMOVA; LAPIDES; YARIV, 2007; CAVALCANTI *et al.*, 2019; KHARROUBI *et al.*, 2012), sendo a diferença entre os valores geralmente associada aos diferentes graus de hidratação do íons na região interlamelar.

Após a reação com a Qui, os valores de espaçamento basal variaram entre 1,43 nm e 2,06 nm para Bent- Na^+ /Qui e foram concordantes com a intercalação do biopolímero em configurações de monocamada e bicamada, respectivamente, com base no valor da espessura do polissacarídeo ($\sim 0,38$ nm) e da lamela da Mt ($\sim 0,96$ nm) (AN; DULTZ, 2007; DARDER; COLILLA; RUIZ-HITZKY, 2003; MONVISADE; SIRIPHANNON, 2009), como ilustrado na Figura 5.2. Esse resultado foi comparado com as distâncias basais de alguns bionanocompósitos encontrados na literatura e foi similar aos obtidos por Darder, Colilla e Ruiz-Hitzky (2003), e Monvisade e Siriphannon (2009), assim como por Silva *et al.* (2021), obtidos pela metodologia convencional e por aquecimento em micro-ondas, respectivamente, como mostrado na Tabela 5.1.

Figura 5.2 – Modelo de intercalação da Qui em Bent- Na^+ nas configurações de (a) monocamada e (b) bicamada

Fonte: Próprio autor

Tabela 5.1 - Valores de espaçamento basal d_{001} de alguns bionanocompósitos e características das argilas e Qui utilizadas em alguns trabalhos

Argila	CTC ($\text{cmol}(+) \text{ kg}^{-1}$)	GD (%)	MM* (g mol^{-1})	qi (%)	t (h)	d_{001} (nm)	Referência
Mt- Na^+	76,4	75,0	Alta	500	48	2,04	Darder, Colilla e Ruiz-Hitzky (2003, 2005)
				200		2,00 e 1,34	
Mt- $\text{Ca}^{2+}, \text{Na}^+$	76,4	80,0	Baixa	500	24	1,50	Celis <i>et al.</i> (2012)
Mt- $\text{Ca}^{2+}, \text{Na}^+$	82,0	74,0	Alta	500	48	2,35 e 1,52	An e Dultz (2007)
Mt- Na^+	100	82,5	Baixa	820	24	2,21 e 1,36	Monvisade e Siriphannon (2009)
Mt- Na^+	81,0	80,0	Baixa		72	1,77	Hu <i>et al.</i> (2016)
			Média			1,80	
	86,5	80,0	Média	575	48	1,54	Bensalem <i>et al.</i> (2017)
Mt	90	86	Alta	490	6	1,42	Li <i>et al.</i> (2019)
Mt _(SAZ-1)	129,3	>75,0	Alta	1000	48	1,89 e 1,63	Koutsopoulou <i>et al.</i> (2020)
Mt _(SWV-2)	75,9					2,12	
Bent- Na^+	74,64	80	Média	300	0,5**	1,95 e 1,54	Silva <i>et al.</i> (2021)
Bent- Na^+	74,64	80	Média	500	0,5**	2,06 e 1,43	Presente estudo

*Massa molar da quitosana: alta (342 500 g/mol), média (190 000-310 000 g/mol) e baixa (50 000-190 000 g/mol);

**Reação em micro-ondas a 50 °C.

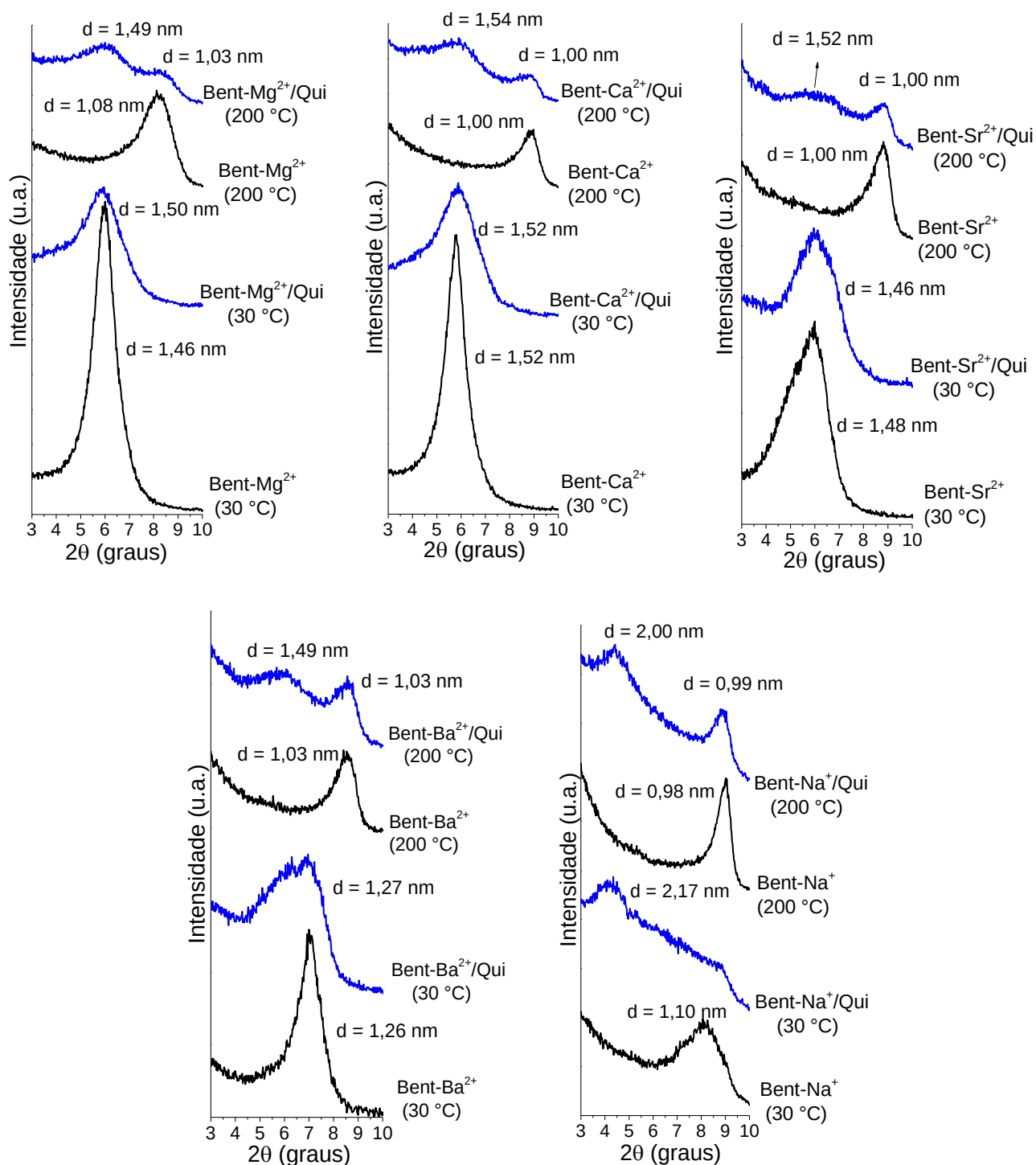
Para os outros sólidos, as distâncias basais foram iguais a 1,52 nm para Bent- Mg^{2+} /Qui e Bent- Ca^{2+} /Qui, 1,46 nm para Bent- Sr^{2+} /Qui e 1,24 nm para Bent- Ba^{2+} /Qui. Com

exceção do híbrido Bent-Ba²⁺/Qui, o espaço disponível entre as lamelas foi suficiente acomodar as cadeias do polissacarídeo em um arranjo de monocamada (AN; DULTZ, 2007; DARDER; COLILLA; RUIZ-HITZKY, 2003; MONVISADE; SIRIPHANNON, 2009).

Como os valores de d_{001} foram muito próximos ao das matrizes iniciais, as amostras foram analisadas por DRX a 200 °C, para uma melhor avaliação e compreensão dos resultados, uma vez que o início da degradação térmica da Qui intercalada ocorre nessa faixa de temperatura (BENSALEM *et al.*, 2017; DARDER; COLILLA; RUIZ-HITZKY, 2003; SALCEDO *et al.*, 2014). Essa análise também foi realizada para Bent-Na⁺ e Bent- Na⁺/Qui para fins de comparação.

Os difratogramas de raios X, apresentados na Figura 5.3, mostraram que, a 200 °C as bentonitas trocadas com os íons Na⁺, Mg²⁺, Ca²⁺, Sr²⁺ e Ba²⁺ exibiram valores de espaçamentos basais em torno de 0,98-1,08 nm, inferiores aos observados para as amostras a 30 °C, entre 1,10-1,52 nm, devido a eliminação das moléculas de água interlamelares (CELIS *et al.*, 2012). Além disso, para as bentonitas trocadas com os cátions de metais alcalino terrosos houve uma diminuição da cristalinidade devido a desidratação.

Figura 5.3 - Difratoogramas de raios X obtidos a 30 °C e 200 °C para as bentonitas trocadas e híbridos resultantes da reação com Qui



Fonte: Próprio autor

Para os híbridos obtidos pela reação com a Qui, duas distâncias basais na faixa de 1,49-1,54 nm e 1,03-1,00 nm foram observadas nos difratogramas das amostras Bent-Mg²⁺/Qui, Bent-Ca²⁺/Qui, Bent-Sr²⁺/Qui e Bent-Ba²⁺/Qui, obtidos a 200 °C, que podem ser atribuídas a intercalação do biopolímero em um arranjo interlamelar de monocamada e a presença de algumas lamelas nas quais não houve intercalação, respectivamente, assim como relatado por Celis *et al.*, (2012). Para o híbrido Bent-Na⁺/Qui, o elevado valor de $d_{001} = 2,00$ nm foi mantido a 200 °C, enquanto o pico de difração com distância basal de 0,99 nm também está relacionado a presença de lamelas ocupadas apenas pelos íons Na⁺.

Esses resultados mostram que a natureza do cátion interlamelar influencia no arranjo adotado pelo polissacarídeo na região entre as lamelas da Mt, e desse modo bionanocompósitos com diferentes características podem ser obtidos. Todavia, a diferença entre os valores de d_{001} dos bionanocompósitos pode ainda estar relacionada a diferentes quantidades de Qui intercalada no argilomineral. Como a hidratação dos cátions afeta as propriedades de intumescimento, dispersão e difusão dos cátions, a quantidade incorporada e a capacidade de intercalação da Qui irão depender do íon interlamelar e do tipo de interação existente entre as espécies (MADEJOVÁ *et al.*, 2002; SALLES *et al.*, 2015; WU; LIAO; LV, 2015).

Dessa maneira, considerando que a intercalação do biopolímero policatiônico ocorre principalmente através da troca iônica com os cátions interlamelares da montmorillonita, o alto valor de espaçamento basal observado para Bent-Na⁺/Qui pode ser explicado pela elevada capacidade difusão/mobilidade dos íons Na⁺, de acordo com estudos de simulação molecular, que é consequência da sua menor energia de hidratação (- 409 kJ mol⁻¹) em relação aos cátions de metais alcalinos terrosos (GREATHOUSE *et al.*, 2016; ZHANG *et al.*, 2014, 2016).

5.4.2 Análise termogravimétrica (TG/DTG)

A análise termogravimétrica foi inicialmente realizada para avaliar a eficiência de troca dos cátions interlamelares, em função do conteúdo de água, e para verificar a incorporação da Qui nas bentonitas. As curvas TG/DTG das bentonitas trocadas, Qui e dos híbridos Bent/Qui são mostrados na FiguraA 2 (Apêndice B) e os eventos e percentuais de perda de massa estão sumarizados na Tabela 5.2.

Tabela 5.2 - Resumo dos eventos de perda de massa e intervalos de temperatura das bentonitas iniciais, da Qui e dos híbridos Bent/Qui

Sólido	Evento	Perda de massa (%)	T (°C)	T _{máx} (°C)	Perda de massa total (%)
Bent-Na ⁺	I	6,66	30-200	64	11,31
	II	4,61	200-900	655	
Bent-Mg ²⁺	I	14,85	30-240	73	19,16
	II	4,64	200-900	660	
Bent-Ca ²⁺	I	14,70	30-200	73	18,73
	II	4,04	200-900	658	
Bent-Sr ²⁺	I	14,30	30-200	71	18,25
	II	3,95	200-900	668	
Bent-Ba ²⁺	I	9,55	30-200	68	13,40
	II	3,85	200-900	656	
Qui	I	9,37	30-168	120	53,20
	II	43,83	168-900	242	
Bent-Na ⁺ /Qui	I	10,26	30-190	64	23,10
	II	5,36	190-450	265	
	III	7,47	450-900	627	
Bent-Mg ²⁺ /Qui	I	11,14	30-190	67	23,45
	II	5,91	190-450	265	
	III	6,40	450-900	627	
Bent-Ca ²⁺ /Qui	I	11,84	30-190	70	24,48
	II	5,53	190-450	265	
	III	7,10	450-900	627	
Bent- Sr ²⁺ /Qui	I	10,80	30-190	68	20,71
	II	4,42	190-450	265	
	III	5,48	450-900	627	
Bent- Ba ²⁺ /Qui	I	10,62	30-190	68	20,45
	II	4,10	190-450	265	
	III	5,74	450-900	627	

Para as bentonitas trocadas, as perdas de massa observadas no intervalo de temperatura entre 30-200 °C mostram a influência dos íons interlamelares nos conteúdos de água das amostras (AIT-AKBOUR *et al.*, 2015; CAGLAR *et al.*, 2009; WU; LIAO; LV, 2015). Nessa etapa, os percentuais de perda de massa observados para Bent-Na⁺, Bent-Mg²⁺, Bent-Ca²⁺, Bent-Sr²⁺ e Bent-Ba²⁺, iguais a 6,66%, 14,85%, 14,70%, 14,30% e 9,55%, respectivamente, mostraram uma relação com as energias de hidratação de cada cátion ($|\Delta H_{\text{Hid}}|$), cujos valores são 409 kJ mol⁻¹, 1921 kJ mol⁻¹, 1577 kJ mol⁻¹, 1443 kJ mol⁻¹ e 1305 kJ mol⁻¹ para os cátions Na⁺, Mg²⁺, Ca²⁺, Sr²⁺, Ba²⁺ (SMITH, 1977), respectivamente. Acima de 200 °C, as perdas de massa foram referentes à condensação dos grupos silanóis (CAGLAR *et al.*, 2009; WU; LIAO; LV, 2015).

A Qui exibiu duas etapas de decomposição térmica, sendo a primeira (30-168 °C) associada a eliminação das moléculas de água adsorvidas, e a segunda (168-900 °C) a degradação/desacetilação do biopolímero (BENSALEM *et al.*, 2017; WANG *et al.*, 2005).

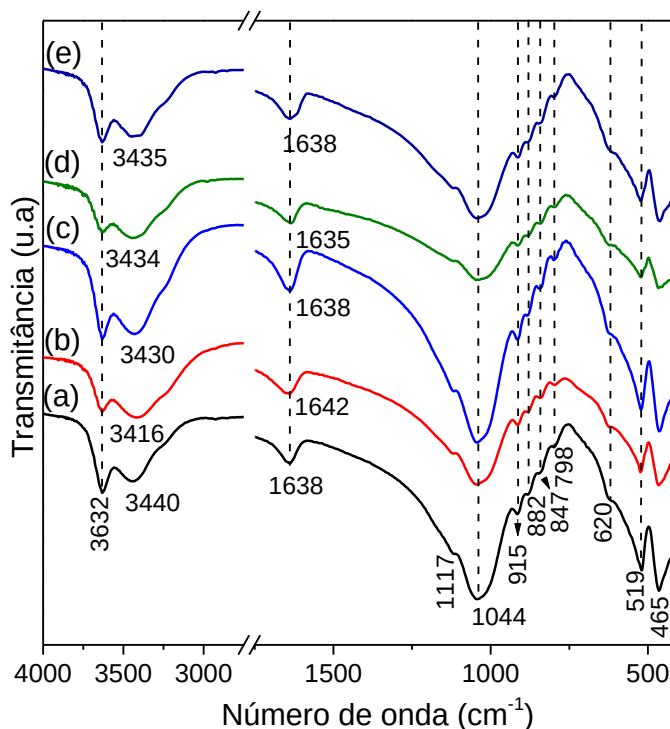
A incorporação do biopolímero nos híbridos Bent/Qui foi verificada através dos valores de perda de massa total dos sólidos, que foram superiores aos das matrizes iniciais. Além disso, os híbridos apresentaram três eventos de decomposição térmica, que foram observados nos intervalos de temperatura em torno de 30-190 °C, 190-450 °C e 450-900 °C. A primeira etapa de perda de massa foi relacionada à eliminação de moléculas de água adsorvidas na superfície dos híbridos (DARDER; COLILLA; RUIZ-HITZKY, 2003; TOPCU *et al.*, 2018).

Nos híbridos Bent-Na⁺/Qui e Bent-Ba²⁺/Qui os percentuais de perda de massa foram superiores aos das matrizes iniciais e indicam um aumento da capacidade de retenção de água promovido pela incorporação da Qui, em acordo com a literatura (DARDER; COLILLA; RUIZ-HITZKY, 2003). A degradação das cadeias orgânicas do biopolímero incorporado nas bentonitas foi observada em torno de 190-450 °C, e o último evento foi associado à condensação dos grupos silanóis (BENSALEM *et al.*, 2017; DARDER; COLILLA; RUIZ-HITZKY, 2003; TOPCU *et al.*, 2018).

5.4.3 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho

Os espectros de infravermelho das bentonitas trocadas são mostrados da Figura 5.4, nos quais as mudanças observadas ocorrem principalmente na região das vibrações de estiramento e deformação das moléculas de água, devido a variação do cátion interlamelar (Na⁺, Mg²⁺, Ca²⁺, Sr²⁺ e Ba²⁺). As mudanças nas frequências de absorção dessas bandas estão relacionadas a força da ligação de hidrogênio entre as moléculas de água, cuja magnitude é influenciada pelo poder de polarização e energias de hidratação dos cátions interlamelares (BISHOP; PIETERS; EDWARDS, 1994; MADEJOVÁ, 2003; MADEJOVÁ *et al.*, 2002).

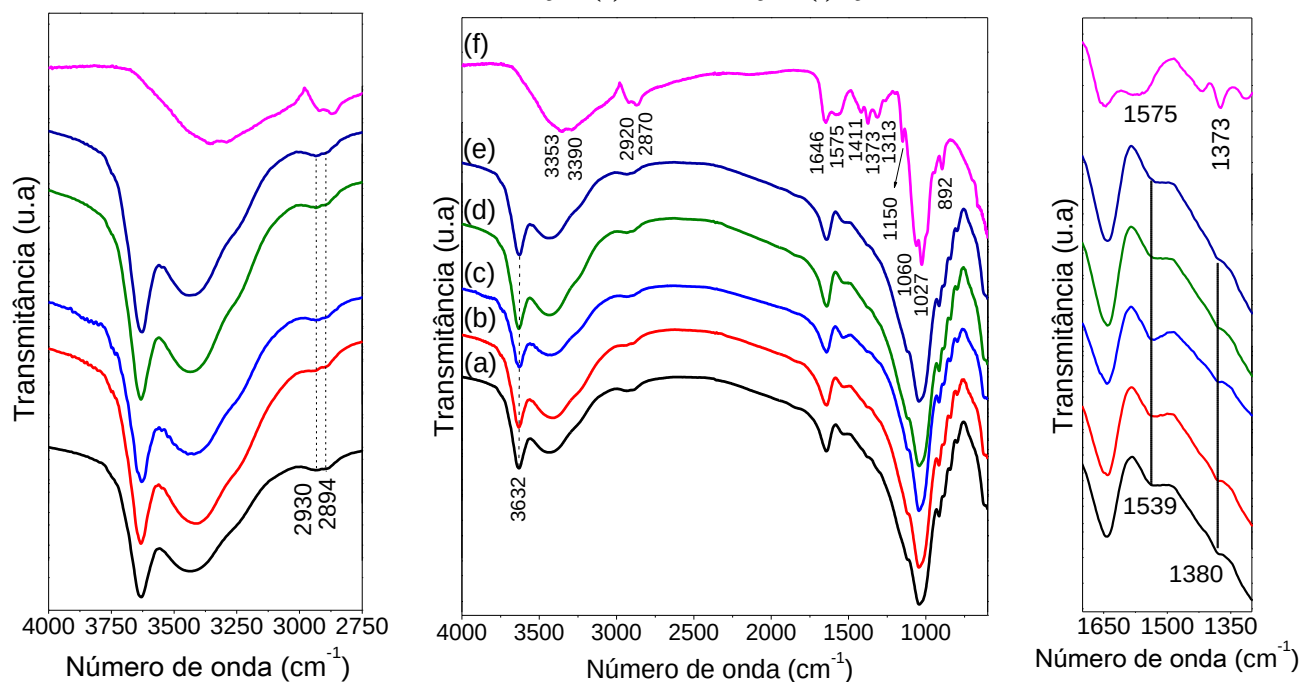
Figura 5.4 - Espectros de infravermelho das bentonitas trocadas com os cátions de (a) Na^+ , (b) Mg^{2+} , (c) Ca^{2+} , (d) Sr^{2+} e (e) Ba^{2+}



As bandas referentes a estrutura do filossilicato não mostraram variação com a mudança do cátion interlamelar, sendo e as absorções na faixa de $915\text{--}847\text{ cm}^{-1}$ relacionadas as vibrações δAlMOH ($\text{M} = \text{Al}, \text{Fe}$ ou Mg), em 798 cm^{-1} e 620 cm^{-1} , atribuídas as vibrações Si-O e, Al-O e Si-O , respectivamente, e em 519 cm^{-1} ($\delta\text{Al-O-Si}$) e 465 cm^{-1} ($\delta\text{Si-O-Si}$) (MADEJOVÁ, 2003; MADEJOVÁ; KOMADEL, 2001; TYAGI; CHUDASAMA; JASRA, 2006).

Os espectros de infravermelho da Qui e dos biohíbridos são exibidos na Figura 5.5. O biopolímero apresenta bandas em 3353 cm^{-1} e 3290 cm^{-1} que são atribuídas ao estiramento das ligações O-H e N-H , respectivamente, e em 2920 cm^{-1} e 2870 cm^{-1} relacionadas ao estiramento C-H dos grupos CH_2 e CH_3 (BRANCA *et al.*, 2016; MOUSSOUT *et al.*, 2018a). As absorções características dos grupos amida I ($\nu\text{C=O}$), II ($\nu\text{C-N}$) e $\delta(\text{C-N-H})$ no plano) e III são observadas em 1646 cm^{-1} , 1575 cm^{-1} e 1313 cm^{-1} , sendo a banda em 1575 cm^{-1} também atribuída a deformação do grupo $-\text{NH}_2$ (BRANCA *et al.*, 2016; DARDER; COLILLA; RUIZ-HITZKY, 2003; WANG *et al.*, 2005). Outras bandas em torno de 1411 cm^{-1} e 1373 cm^{-1} são atribuídas a deformação do grupo $-\text{CH}_3$ e em 1150 cm^{-1} , 1060 cm^{-1} e 1027 cm^{-1} referentes ao estiramento da ligação C-O dos grupos COH , COC e CH_2OH (MOUSSOUT *et al.*, 2018a; PALUSZKIEWICZ *et al.*, 2011).

Figura 5.5 - Espectros de infravermelho dos sólidos (a) Bent- Na^+ /Qui, (b) Bent- Mg^{2+} /Qui, (c) Bent- Ca^{2+} /Qui, (d) Bent- Sr^{2+} /Qui, (e) Bent- Ba^{2+} /Qui e (f) Qui



Nos espectros de infravermelho dos materiais híbridos é possível observar bandas associadas ao estiramento da ligação C-H em 2930 cm^{-1} e 2894 cm^{-1} , e uma absorção em cerca de 1530 cm^{-1} referente a vibração de deformação dos grupos amino protonados ($-\text{NH}_3^+$) que interagem com as camadas negativamente carregadas da Mt (DARDER; COLILLA; RUIZ-HITZKY, 2003; WANG *et al.*, 2005).

5.4.4 Adsorção do diclofenaco de sódio

Os ensaios de adsorção do diclofenaco pelos híbridos Bent/Qui foram realizados em pH 6,0; 8,0 e 10,0. No entanto, nas condições empregadas, as amostras não adsorveram o fármaco, uma vez que as concentrações do diclofenaco no equilíbrios foram muito próximas as iniciais.

5.5 Conclusão

Bentonitas trocadas foram obtidas a partir da reação de troca iônica da Bent- Na^+ com metais alcalino-terrosos (Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} e Ba^{2+}), e tanto a matriz inicial quanto as trocadas foram utilizadas para obtenção de sistemas à base de Qui sob aquecimento por micro-ondas.

A incorporação do biopolímero nas bentonitas e formação de bionanocompósitos foi observada para todos os híbridos de Bent/Qui. Os resultados mostraram que o arranjo interlamelar da Qui nos bionanocompósitos foi influenciado pela natureza do cátion interlamelar, formando configurações de monocamada nas bentonitas trocadas com as cátions divalentes; e mono- e bicamada no híbrido resultante da reação com a Bent- Na^+ . Os híbridos Bent/Qui não adsorveram o diclofenaco de sódio, entretanto, outras caracterizações são necessárias para que haja uma melhor interpretação dos resultados e compreensão das propriedades finais de cada sistema.

5.6 Referências

- ABRAMOVA, E.; LAPIDES, I.; YARIV, S. Thermo-XRD investigation of monoionic montmorillonites mechanochemically treated with urea. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 90, n. 1, p. 99–106, 2007.
- AIT-AKBOUR, R.; BOUSTINGORRY, P.; LEROUX, F.; LEISING, F.; TAVIOT-GUÉHO, C. Adsorption of polyCarboxylate poly(ethylene glycol) (PCP) esters on montmorillonite (Mmt): Effect of exchangeable cations (Na^+ , Mg^{2+} and Ca^{2+}) and PCP molecular structure. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 437, p. 227–234, 2015. DOI: 10.1016/j.jcis.2014.09.027
- ALCÂNTARA, A. C. S.; DARDER, M. Building up functional bionanocomposites from the assembly of clays and biopolymers. **Chemical Record**, v. 18, p. 1–18, 2018. DOI: 10.1002/tcr.201700076
- AMBROGI, V.; PIETRELLA, D.; NOCCHETTI, M.; CASAGRANDE, S.; MORETTI, V.; DE MARCO, S.; RICCI, M. Montmorillonite–chitosan–chlorhexidine composite films with antibiofilm activity and improved cytotoxicity for wound dressing. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 491, p. 265–272, 2017. DOI: 10.1016/j.jcis.2016.12.058
- AN, J. H.; DULTZ, S. Adsorption of tannic acid on chitosan-montmorillonite as a function of pH and surface charge properties. **Applied Clay Science**, v. 36, n. 4, p. 256–264, 2007. DOI: 10.1016/j.clay.2006.11.001
- ARANDA, P.; FERNANDES, F. M.; WICKLEIN, B.; RUIZ-HITZKY, E.; HILL, J. P.; ARIGA, K. Bioinspired Materials Chemistry I: Organic-Inorganic Nanocomposites. In:

SWIEGERS, G. F. (Ed.). **Bioinspiration and Biomimicry in Chemistry: Reverse-Engineering Nature**. 1. ed. Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons, Inc, 2012. cap. 5, p. 121–138.

BENSALEM, S.; HAMDI, B.; DEL CONFETTO, S.; IGUER-OUADA, M.; CHAMAYOU, A.; BALARD, H.; CALVET, R. Characterization of chitosan/montmorillonite bionanocomposites by inverse gas chromatography. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 516, p. 336–344, 2017. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2016.12.051

BENUCCI, I.; LIBURDI, K.; CACCIOTTI, 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. DOI: 10.1016/j.foodhyd.2017.08.005

BERGAYA, F.; LAGALY, G. General introduction: Clays, clay minerals, and clay science. In: BERGAYA, F.; LAGALY, G. (Orgs.). **Handbook of Clay Science**. 2. ed. Amsterdam: Elsevier, Developments in Clay Science, 2013. cap. 1, p. 1-19.

BERGAYA, F.; LAGALY, G. Purification of Natural Clays. In: BERGAYA, F.; LAGALY, G. (Orgs.). **Handbook of Clay Science**. 2. ed. Amsterdam: Elsevier, 2013. cap 7.1, p. 213–221.

BISHOP, J. L.; PIETERS, C. M.; EDWARDS, J. O. Infrared spectroscopic analyses on the nature of water in montmorillonite. **Clays and Clay Minerals**, v. 42, n. 6, p. 702–716, 1994. DOI: 10.1346/CCMN.1994.0420606

BRANCA, C.; D'ANGELO, G.; CRUPI, C.; KHOUZAMI, 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. DOI: 10.1016/j.polymer.2016.07.086

BRITO, D. F.; SILVA FILHO, E. C.; FONSECA, M. G.; JABER, M. Organophilic bentonites obtained by microwave heating as adsorbents for anionic dyes. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 6, n. 6, p. 7080–7090, 2018. DOI: 10.1016/j.jece.2018.11.006

CAGLAR, B.; AFSIN, B.; TABAK, A.; EREN, E. Characterization of the cation-exchanged bentonites by XRPD, ATR, DTA/TG analyses and BET measurement. **Chemical Engineering Journal**, v. 149, n. 1–3, p. 242–248, 2009. DOI: 10.1016/j.cej.2008.10.028

CAROSIO, F.; KOCHUMALAYIL, J.; TORINO, P.; SITE, A.; MICHEL, V. T. Oriented clay nanopaper from biobased components - Mechanisms for superior fire protection properties. **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 7, p. 5847–5856, 2015. DOI: 10.1021/am509058h

CAVALCANTI, G. R. S.; FONSECA, M. G.; DA SILVA FILHO, E. C.; JABER, M. Thiabendazole/bentonites hybrids as controlled release systems. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 176, p. 249–255, 2019. DOI: 10.1016/j.colsurfb.2018.12.030

CELIS, R.; ADELINO, M. A.; HERMOSÍN, M. C.; CORNEJO, J. 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. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2011.12.074

DARDER, M.; COLILLA, M.; RUIZ-HITZKY, E. Biopolymer-clay nanocomposites based on chitosan intercalated in montmorillonite. **Chemistry of Materials**, v. 15, n. 20, p. 3774–3780, 2003. DOI: 10.1021/cm0343047

DARDER, M.; COLILLA, M.; RUIZ-HITZKY, E. Chitosan-clay nanocomposites: Application as electrochemical sensors. **Applied Clay Science**, v. 28, n. 1–4, p. 199–208, 2005. DOI: 10.1016/j.clay.2004.02.009

DAS, P.; SCHIPMANN, S.; MALHO, J.; ZHU, B.; KLEMRADT, U.; WALTHER, A. Facile access to large-Scale, self-assembled, nacre-inspired, high- performance materials with tunable nanoscale periodicities. **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 5, p. 3738–3747, 2013. DOI: 10.1021/am400350q

DEMIRCAN, D.; ILK, S.; ZHANG, B. Cellulose-organic montmorillonite nanocomposites as biomacromolecular quorum-sensing inhibitor. **Biomacromolecules**, v. 18, p. 3439–3446, 2017. DOI: 10.1021/acs.biomac.7b01116

GAMMOUDI, S.; FRINI-SRASRA, N.; SRASRA, E. Influence of exchangeable cation of smectite on HDTMA adsorption: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. **Applied Clay Science**, v. 69, p. 99–107, 2012. DOI: 10.1016/j.clay.2011.11.011

GREATHOUSE, J. A.; CYGAN, R. T.; FREDRICH, J. T.; JERAULD, G. R. Molecular dynamics simulation of diffusion and electrical conductivity in montmorillonite interlayers. **The Journal of Physical Chemistry C**, n. 120, p. 1640–1649, 2016. DOI: 10.1021/acs.jpcc.5b10851

HAN, Y. S.; LEE, S. H.; CHOI, K. H.; PARK, I. Preparation and characterization of chitosan-clay nanocomposites with antimicrobial activity. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 71, n. 4, p. 464–467, 2010. DOI: 10.1016/j.jpcs.2009.12.012

HAOUZI, A.; KHARROUBI, M.; BELARBI, H.; DEVAUTOUR-VINOT, S. Activation energy for dc conductivity in dehydrated alkali metal-exchanged montmorillonites : experimental results and model. **Applied Clay Science**, v. 27, p. 67–74, 2004. DOI: 10.1016/j.clay.2003.12.024

HU, C.; DENG, Y.; HU, H.; DUAN, Y.; ZHAI, K. Adsorption and intercalation of low and medium molar mass chitosans on/in the sodium montmorillonite. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 92, p. 1191–1196, 2016. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2016.08.007

KAUSHAL, J.; SEEMA; SINGH, G.; ARYA, S. K. Immobilization of catalase onto chitosan and chitosan–bentonite complex: A comparative study. **Biotechnology Reports**, v. 18, p. e00258, 2018. DOI: 10.1016/j.btre.2018.e00258

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 C**, v. 116, n. 28, p. 14970–14978, 2012. DOI: 10.1021/jp303963r

KOUTSOPOULOU, E.; KOUTSELAS, I.; CHRISTIDIS, G. E.; PAPAGIANNOPOULOS, A. Effect of layer charge and charge distribution on the formation of chitosan-smectite bionanocomposites. **Applied Clay Science**, v. 190, p. 105583, 2020. DOI: 10.1016/j.clay.2020.105583

LEPOITEVIN, M.; JABER, M.; GUÉGAN, R.; JANOT, J.-M. M.; DEJARDIN, P.; HENN, F.; BALME, S. BSA and lysozyme adsorption on homoionic montmorillonite: Influence of the interlayer cation. **Applied Clay Science**, v. 95, p. 396–402, 2014. DOI: 10.1016/j.clay.2014.05.003

LERTSUTTHIWONG, P.; NOOMUN, K.; KHUNTHON, S. Influence of chitosan characteristics on the properties of biopolymeric chitosan-montmorillonite. **Progress in Natural Science: Materials International**, v. 22, n. 5, p. 502–508, 2012. DOI: 10.1016/j.pnsc.2012.07.008

LI, J.; CAI, J.; ZHONG, L.; CHENG, H.; WANG, H.; MA, Q. Adsorption of reactive red 136 onto chitosan/montmorillonite intercalated composite from aqueous solution. **Applied Clay Science**, v. 167, p. 9–22, 2019. DOI: 10.1016/J.CLAY.2018.10.003

LIU, Q.; XU, M.; ZHAO, J.; YANG, Z.; QI, C.; ZENG, M.; XIA, R.; CAO, X.; WANG, B. Microstructure and catalytic performances of chitosan intercalated montmorillonite supported palladium (0) and copper (II) catalysts for Sonogashira reactions. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 113, p. 1308–1315, 2018. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2018.03.066

MADEJOVÁ, J. FTIR techniques in clay mineral studies. **Vibrational Spectroscopy**, v. 31, n. 1, p. 1–10, 2003. DOI: 10.1016/S0924-2031(02)00065-6

MADEJOVÁ, J.; JANEK, M.; KOMADEL, P.; HERBERT, H.-J.; MOOG, H. C. FTIR analyses of water in MX-80 bentonite compacted from high salinary salt solution systems. **Applied Clay Science**, v. 20, p. 255–271, 2002.

MADEJOVÁ, J.; KOMADEL, P. Baseline studies of the clay minerals society source clays: Infrared methods. **Clays and Clay Minerals**, v. 49, n. 5, p. 410–432, 2001.

MARDANI, T.; KHIABANI, M. S.; MOKARRAM, R. R.; HAMISHEHKAR, H. Immobilization of α -amylase on chitosan-montmorillonite nanocomposite beads. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 120, p. 354–360, 2018. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2018.08.065

MERINO, D.; MANSILLA, A. Y.; CASALONGUÉ, C. A.; ALVAREZ, V. A. Preparation, characterization, and in vitro testing of nanoclay antimicrobial activities and elicitor capacity. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 66, n. 12, p. 3101–3109, 2018. DOI: 10.1021/acs.jafc.8b00049

MONVISADE, P.; SIRIPHANNON, P. Chitosan intercalated montmorillonite: Preparation, characterization and cationic dye adsorption. **Applied Clay Science**, v. 42, n. 3–4, p. 427–431, 2009. DOI: 10.1016/j.clay.2008.04.013

MOUSSOUT, H.; AHLAFI, H.; AAZZA, M.; AMECHROUQ, A. Bentonite/chitosan nanocomposite: Preparation, characterization and kinetic study of its thermal degradation. **Thermochimica Acta**, v. 659, p. 191–202, 2018a. DOI: 10.1016/j.tca.2017.11.015

MOUSSOUT, H.; AHLAFI, H.; AAZZA, M.; EL AKILI, C. 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, 2018b. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2017.11.018

ONNAINTY, R.; ONIDA, B.; PÁEZ, P.; LONGHI, M.; BARRESI, A.; GRANERO, G. Targeted chitosan-based bionanocomposites for controlled oral mucosal delivery of chlorhexidine. **International Journal of Pharmaceutics**, v. 509, n. 1–2, p. 408–418, 2016. DOI: 10.1016/j.ijpharm.2016.06.011

PALUSZKIEWICZ, C.; STODOLAK, E.; HASIK, M.; BLAZEWICZ, M. FT-IR study of montmorillonite-chitosan nanocomposite materials. **Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 79, n. 4, p. 784–788, 2011. DOI: 10.1016/j.saa.2010.08.053

PAZ, S. P. A.; ANGÉLICA, R. S.; NEVES, R. F. Mg-bentonite in the Parnaíba Paleozoic Basin, northern Brazil. **Clays and Clay Minerals**, v. 60, n. 3, p. 265–277, 2012. DOI: 10.1346/CCMN.2012.0600304

PEREIRA, F. A. R.; SOUSA, K. S.; 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. DOI: 10.1016/j.jece.2017.06.032

SALCEDO, I.; SANDRI, G.; AGUZZI, C.; BONFERONI, C.; CEREZO, P.; SÁNCHEZ-ESPEJO, R.; VISERAS, C. Intestinal permeability of oxytetracycline from chitosan-montmorillonite nanocomposites. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 117, p. 441–448, 2014. DOI: 10.1016/j.colsurfb.2013.11.009

SALLES, F.; DOUILLARD, J.; BILDSTEIN, O.; GHAZI, S. El; PRÉLOT, B.; ZAJAC, J.; DAMME, H. Van. Diffusion of interlayer cations in swelling clays as a function of water content: Case of montmorillonites saturated with alkali cations. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 119, p. 10370–10378, 2015. DOI: 10.1021/jp512986d

SANDRI, G.; BONFERONI, M. C.; FERRARI, F.; ROSSI, S.; AGUZZI, C.; MORI, M.; GRISOLI, P.; CEREZO, P.; TENCI, M.; VISERAS, C.; CARAMELLA, C. Montmorillonite-chitosan-silver sulfadiazine nanocomposites for topical treatment of chronic skin lesions: In vitro biocompatibility, antibacterial efficacy and gap closure cell motility properties. **Carbohydrate Polymers**, v. 102, n. 1, p. 970–977, 2014. DOI: 10.1016/j.carbpol.2013.10.029

SARKAR, D. J.; SINGH, A. Base triggered release of insecticide from bentonite reinforced citric acid crosslinked carboxymethyl cellulose hydrogel composites. **Carbohydrate Polymers**, v. 156, p. 303–311, 2017. DOI: 10.1016/j.carbpol.2016.09.045

SILVA, J. C. S.; FRANÇA, D. B.; RODRIGUES, F.; OLIVEIRA, D. M.; TRIGUEIRO, P.; SILVA FILHO, E. C.; FONSECA, M. G. What happens when chitosan meets bentonite under microwave-assisted conditions? Clay-based hybrid nanocomposites for dye adsorption.

Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, v. 609, p. 125584, 2021. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2020.125584

SMITH, D. W. Ionic hydration enthalpies. **Journal of Chemical Education**, v. 54, n. 9, p. 540–542, 1977. DOI: 10.1021/ed054p540

TOPCU, C.; CAGLAR, B.; ONDER, A.; COLDUR, F.; CAGLAR, S.; GUNER, E. K.; CUBUK, O.; TABAK, A. Structural characterization of chitosan-smectite nanocomposite and its application in the development of a novel potentiometric monohydrogen phosphate-selective sensor. **Materials Research Bulletin**, v. 98, p. 288–299, 2018. DOI: 10.1016/j.materresbull.2017.09.068

TYAGI, B.; CHUDASAMA, C. D.; JASRA, R. V. Determination of structural modification in acid activated montmorillonite clay by FT-IR spectroscopy. **Spectrochimica Acta Part A**, v. 64, p. 273–278, 2006. DOI: 10.1016/j.saa.2005.07.018

WANG, S. F.; SHEN, L.; TONG, Y. J.; CHEN, L.; PHANG, I. Y.; LIM, P. Q.; LIU, T. X. Biopolymer chitosan/montmorillonite nanocomposites: Preparation and characterization. **Polymer Degradation and Stability**, v. 90, n. 1, p. 123–131, 2005. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2005.03.001

WU, L.; LIAO, L.; LV, G. Influence of interlayer cations on organic intercalation of montmorillonite. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 454, p. 1–7, 2015. DOI: 10.1016/j.jcis.2015.04.021

YAO, H. Bin; TAN, Z. H.; FANG, H. Y.; YU, S. H. Artificial nacre-like bionanocomposite films from the self-assembly of chitosan-montmorillonite hybrid building blocks. **Angewandte Chemie - International Edition**, v. 49, n. 52, p. 10127–10131, 2010. DOI: 10.1002/anie.201004748

ZENG, M.; WANG, Y.; LIU, Q.; YUAN, X.; ZUO, S.; FENG, R.; YANG, J.; WANG, B.; QI, C.; LIN, Y. Encaging palladium nanoparticles in chitosan modified montmorillonite for efficient, recyclable catalysts. **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 8, n. 48, p. 33157–33164, 2016. DOI: 10.1021/acsami.6b09895

ZHANG, L.; LU, X.; LIU, X.; ZHOU, J.; ZHOU, H. Hydration and mobility of interlayer ions of (Nax, Cay) - montmorillonite: A molecular dynamics study. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 118, p. 29811–29821, 2014. DOI: 10.1021/jp508427c

ZHANG, X.; YI, H.; ZHAO, Y.; MIN, F.; SONG, S. Study on the differences of Na- and Ca-montmorillonites in crystalline swelling regime through molecular dynamics simulation. **Advanced Powder Technology**, v. 27, n. 2, p. 779–785, 2016. DOI: 10.1016/j.appt.2016.03.005

CAPÍTULO VI

Considerações finais e perspectivas

6.1 Considerações finais

Neste trabalho, novos adsorventes para o diclofenaco de sódio foram obtidos através da reação em micro-ondas durante 5 min a 50 °C com silicatos lamelares com diferentes capacidades de troca catiônica (Bent- Na^+ , Ver- Na^+ e Mag- Na^+) e sais de amônio.

Os valores de CTC determinados para Bent e Ver foram de 74,6 $\text{cmol}_{(+)} \text{kg}^{-1}$ e 66,42 $\text{cmol}_{(+)} \text{kg}^{-1}$, respectivamente, enquanto o valor calculado para Mag- Na^+ foi de 192,6 $\text{cmol}_{(+)} \text{kg}^{-1}$. A variação da disposição interlamelar dos cátions orgânicos na Bent- Na^+ , com o aumento da concentração e comprimento da cadeia, como observado nos resultados de difratometria de raios X, é característico de argilominerais com baixa carga lamelar, enquanto os arranjos tipo parafina verificados para as vermiculitas e magadeítas organofílicas indicam o contrário. De fato, esse último arranjo é típico de silicatos com alta carga lamelar.

Entre as amostras modificadas com o mesmo sal de amônio, essa relação também foi observada no grau de organofilização. As alquilpiridíio-magadeítas exibiram teores orgânicos superiores a das respectivas bentonitas organofílicas, assim como a incorporação do C_{16}Br foi maior Mag- Na^+ , quando comparada com os valores obtidos para as C_{16}^+ -vermiculitas, mostrando o efeito da CTC na modificação.

Essas diferenças entre as amostras organofílicas preparadas, associadas a outros fatores, refletiram na capacidade de adsorção do diclofenaco. As alquilpiridínio-magadeítas obtiveram melhores desempenhos de adsorção em comparação as alquilpiridínio-bentonitas, no entanto a capacidade de adsorção do fármaco na Ver- C_{16} -200% foi superior a da Mag- C_{16} -200% em torno de 53,4%, mesmo com o conteúdo orgânico sendo inferior.

De fato, os resultados obtidos por espectroscopia de infravermelho indicaram que nas C_{16}^+ -magadeítas o fármaco foi adsorvido principalmente por interações hidrofóbicas na superfície externa, ao passo que para todas as vermiculitas organofílicas, além dessas, as interações eletrostáticas e intercalação do diclofenaco também foram observadas. Esses resultados mostram a relação entre diferentes fatores na capacidade de adsorção do diclofenaco pelos sólidos organofílicos.

Além disso, os híbridos Bent/Qui também foram obtidos através de por micro-ondas em tempos reacionais de 30 min a 50 °C, cujos resultados demonstraram a influência dos cátions mono- e divalentes no arranjo interlamelar do biopolímero. Apesar de ainda preliminares, esses resultados podem fornecer um melhor direcionamento para preparação de

bionanocompósitos de Bent/Qui, considerando que a argila pode ser encontrada nas formas sódica, cálcica, magnésica ou, ainda, policatiônica.

6.2 Perspectivas

Diante dos resultados apresentados, para trabalhos futuros sugere-se:

- ✓ Estudar o efeito da presença de eletrólitos na capacidade de adsorção do diclofenaco pelas amostras organofílicas, simulando condições reais;
- ✓ Avaliar o desempenho de adsorção dos silicatos lamelares organofílicos frente a outros fármacos com diferentes cargas elétricas (catiônicos, zwitteriônicos ou neutros).
- ✓ Investigar novas formas de regeneração dos adsorventes, a fim de aumentar de viabilidade de aplicação dos silicatos organofílicos na remoção do diclofenaco de sódio ou de outros fármacos.
- ✓ Realizar estudos de toxicidade ambiental dos adsorventes propostos;
- ✓ Avaliar os sistemas Bent/Qui quanto a capacidade de adsorção de outros fármacos.

APÊNDICE

APÊNDICE A

Quim. Nova, Vol. 43, No. 10, 1447-1462, 2020

<http://dx.doi.org/10.21577/0100-4042.20170602>

BIONANOCOMPÓSITOS POLIMÉRICOS À BASE DE MONTMORILLONITA – MATERIAIS DE INTERESSE CONTÍNUO

Denise B. França^a, Ana C. S. Alcântara^b, Edson C. Silva-Filho^c e Maria G. Fonseca^{a,*,}^aDepartamento de Química, Universidade Federal da Paraíba, 58051-085 João Pessoa – PB, Brasil^bDepartamento de Química, Universidade Federal do Maranhão, 65080-805 São Luiz – MA, Brasil^cDepartamento de Química, Universidade Federal do Piauí, 64049-550 Teresina – PI, Brasil

Recebido em 06/03/2020; aceito em 15/06/2020; publicado na web em 03/08/2020

Revisão

POLYMERIC BIONANOCOMPOSITES BASED ON MONTMORILLONITE – MATERIALS IN CONTINUOUS INTEREST. Polymeric bionanocomposites are versatile materials that have many practical applications. The wide use of these materials is mainly due to their structure and properties, which combine at nanometric scale, the functionality of biopolymers with the excellent stability of inorganic solids, such as the clay minerals family. Montmorillonite is the most widely employed clay mineral in the development of polymeric bionanocomposites. The resulting materials from the combination of biopolymers and montmorillonite clay can form different structures (layered, delaminated, and exfoliated phases) and morphologies (powder, films or beads), exhibiting new features and better chemical, mechanical, thermal, and gas barrier properties compared to the pristine matrices, owing to the synergistic effect between both organic and inorganic moieties. In this sense, this review addresses polymeric bionanocomposites originating from the interaction between montmorillonite and chitosan and cellulose biopolymers. The synthesis, characteristics, and main applications of polymeric bionanocomposites have been reported, and in some cases, the relationship between the formed structures and final properties of bionanocomposites is also highlighted.

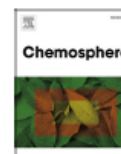
Keywords: bionanocomposite; clay minerals; montmorillonite; chitosan; cellulose.

Chemosphere 242 (2020) 125109



Contents lists available at ScienceDirect

Chemosphere

journal homepage: www.elsevier.com/locate/chemosphere

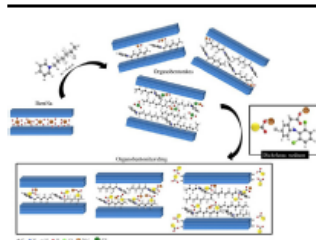
Monitoring diclofenac adsorption by organophilic alkylpyridinium bentonites

D.B. França^{a, b}, Pollyana Trigueiro^c, E.C. Silva Filho^c, M.G. Fonseca^{a, b, *, }, M. Jaber^d^a Universidade Federal da Paraíba, Cidade Universitária, s/n - Castelo Branco III, 58051-085, João Pessoa, PB, Brazil^b Núcleo de Pesquisa e Extensão - Laboratório de Combustíveis e Materiais (NPE – LACOM), Brazil^c Laboratório Interdisciplinar de Materiais Avançados (LIMAV), Centro de Tecnologia, UFPI, Teresina, Piauí, 64064-260, Brazil^d Sorbonne Université, Laboratoire d'Archéologie Moléculaire et Structurale, CNRS UMR 8220, Tour 23, 3ème étage, couloir 23-33, BP 225, 4 place Jussieu, 75005, Paris, France

HIGHLIGHTS

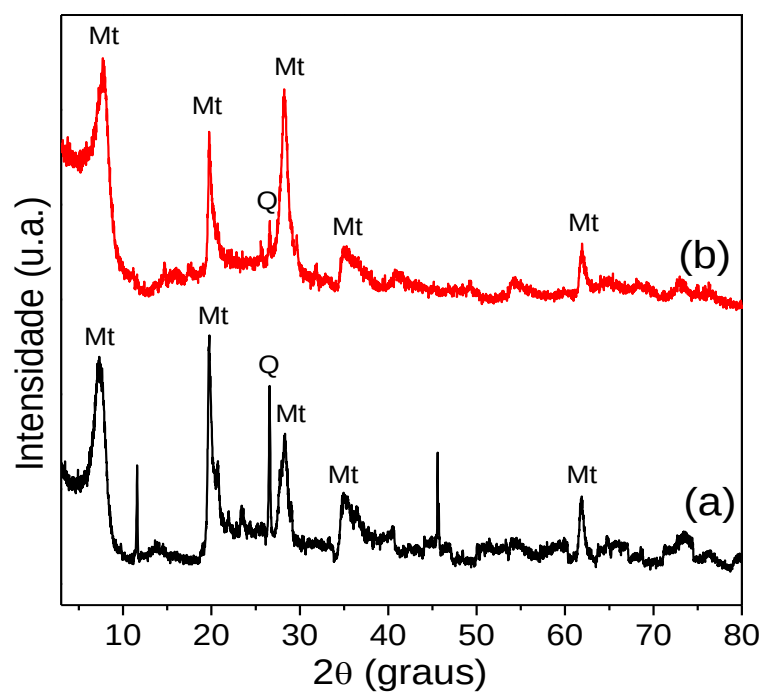
- Organobentonites were prepared through reactions with two alkylpyridinium salts.
- Organophilic bentonites were obtained by microwave heating at 50 °C for 5 min.
- The potential of the organobentonites for diclofenac adsorption was evaluated.
- Electrostatic and nonelectrostatic interactions were responsible for drug uptake.
- A considerable drug adsorption capacity was obtained.

GRAPHICAL ABSTRACT



APÊNDICE B

FiguraA 1 - Difratomogramas de raios X da Bent- Na^+ (a) antes e (b) após o processo de beneficiamento, sendo Mt = montmorillonita sódica (ICDD 00.029.1498) e Q = quartzo (ICDD 00.058.2036).



FiguraA 2 - Curvas TG/DTG das bentonitas trocadas e dos híbridos Bent/Qui.

