



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



TESE DE DOUTORADO

**BENTONITAS MODIFICADAS COM BIOPOLÍMEROS, ÓXIDO DE
GRAFENO E ÓXIDO DE ZINCO COMO ADSORVENTES PARA
FÁRMACOS E MATERIAIS ANTIMICROBIANOS.**

Francisco Gilmário Nunes Filho

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

Coorientadora: Prof^a. Dr^a. Ana Paula de Melo Alves Guedes

Área de concentração: Química Inorgânica

João Pessoa/PB

Junho – 2023



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



**BENTONITAS MODIFICADAS COM BIOPOLÍMEROS, ÓXIDO DE GRAFENO E
ÓXIDO DE ZINCO COMO ADSORVENTES PARA FÁRMACOS E MATERIAIS
ANTIMICROBIANOS.**

Francisco Gilmário Nunes Filho

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 Doutor em Química.

Área de concentração: Química Inorgânica

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

Coorientadora: Prof^ª. Dr^ª. Ana Paula de Melo Alves Guedes

Área de concentração: Química Inorgânica

João Pessoa/PB

Junho – 2023

N972b Nunes Filho, Francisco Gilmário.

Bentonitas modificadas com biopolímeros, óxido de grafeno e óxido de zinco como adsorventes para fármacos e materiais antimicrobianos / Francisco Gilmário Nunes Filho. - João Pessoa, 2023.

186 f. : il.

Orientação: Maria Gardênnia da Fonseca.

Coorientação: Ana Paula de Melo Alves Guedes.

Tese (Doutorado) - UFPB/CCEN.

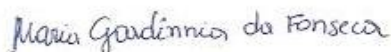
1. Química inorgânica. 2. Argilominerais. 3. Bionanocompósitos. 4. Adsorção. 5. Tetraciclina. 6. Omeprazol. I. Fonseca, Maria Gardênnia da. II. Guedes, Ana Paula de Melo Alves. III. Título.

UFPB/BC

CDU 546(043)

BENTONITAS MODIFICADAS COM BIOPOLÍMEROS, ÓXIDO DE GRAFENO E ÓXIDO DE ZINCO COMO ADSORVENTES PARA FÁRMACOS E MATERIAIS ANTIMICROBIANOS.

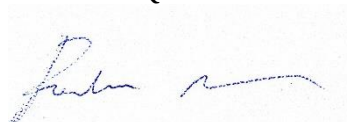
Tese de Doutorado apresentada pelo aluno Francisco Gilmário Nunes Filho e aprovada pela banca examinadora em 15 de junho de 2023.



Profa. Dra. Maria Gardênnia da Fonseca
Orientadora
DQ/UFPB



Profa. Dra. Ana Paula de Melo Alves Guedes
Co-Orientadora
DQ/UFPB



Prof. Dr. Romualdo Rodrigues Menezes
Examinador
DEMA/UFCG



Prof. Dr. Santiago Medina
Examinador
Universidad de Sevilla



Profa. Dra. Iêda Maria Garcia dos Santos
Examinadora
DQ/UFPB



Profa. Dra. Liliana de Fátima Bezerra Lira de Pontes
Examinadora
DQ/UFPB

Assinaturas da Banca realizadas em modo Webconferência em 15/06/2023, digitalizada e certificada pelo Profa. Dra. Maria Gardênnia da Fonseca (SIAPE 1353946)

“Vou aprender a ler pra ensinar meus camaradas”

Roberto Mendes/ Intérprete: Maria Bethânia

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho aos meus pais, minha irmã e minha avó (*in memoriam*), Maria do Carmo Nunes, Gilmário Nunes, Ana Regina Nunes e Maria Aparecida de Jesus Nunes, pela maior tradução de amor da minha vida.

AGRADECIMENTOS

- ✓ A Deus, em seu infinito amor, as espiritualidades superiores e todos os meus guias espirituais que permitem-me cumprir os processos terrenos, minha evolução e guiam minha vida.
- ✓ Aos meus pais e minha irmã, por todo apoio e amor, em especial a minha mãe, pelo cuidado religioso, dedicação incondicional e pela maior significação de amor que Deus me concedeu;
- ✓ A minha família, em especial a minha avó, Maria de Tourinho (*in memoriam*), luz que me guia em memória e amor;
- ✓ À Prof^a. Dr^a. Maria Gardênnia da Fonseca pela orientação, apoio, paciência, ensinamentos e confiança. Sua competência, compromisso e profissionalismo são admiráveis, trabalhar ao seu lado durante essa longa jornada é uma herança honrosa que resguardarei com gratidão por toda minha vida.
- ✓ À minha co-orientadora Prof^a. Dr^a. Ana Paula de Melo Alves Guedes pela orientação e apoio;
- ✓ Aos professores Dr. Edson Cavalcanti da Silva Filho (LIMAV/UFPI), Dr^a. Maguy Jaber (Universidade Sorbonne/França), Dr^a. Maria del Mar Orta Cueas e Dr. Santiago Medina (Universidad de Sevilla), Dr. Wagner Faustino Mendonça (UFPB), Lúcio Roberto Cançado Castellano (UFPB) e a Central Analítica da USP, pelas parcerias, apoio com análises de caracterização e testes antimicrobianos;
- ✓ 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, todos os professores, pesquisadores, estudantes, técnicos e servidores terceirizados que compõem o NPE-LACOM, fundamentais para a construção desse trabalho, e que desafiam as adversidades em diferentes cenários para produzir desenvolvimentos e trabalhos científicos de qualidade.
- ✓ A todos os professores do PPGQ da UFPB pelos conhecimentos transmitidos;
- ✓ Ao PPGQ da UFPB pela oportunidade do desenvolvimento desse trabalho;
- ✓ Aos professores Iêda Maria Garcia dos Santos, Liliana de Fátima Bezerra Lira de Pontes, Ary da Silva Maia, Romualdo Rodrigues Menezes, Santiago Medina e Amelia Severino Ferreira e Santos pelas valiosas contribuições dadas na qualificação e defesa de tese;
- ✓ À Adriana Nunes, minha irmã de vida, pelo apoio, sensibilidade e laço de amor;
- ✓ À Denise Brito, pelos ensinamentos, paciência, diversos momentos de apoio e pela valorosa amizade;
- ✓ À Laís Chantelle, por sua essência singular e prestativa, pelas palavras de incentivo, amizade e destreza na realização das análises de DRX e FT-IR;
- ✓ A Luís Humberto, pela amizade, apoio e destreza na realização dos testes antimicrobianos;
- ✓ Aos amigos que o NPE-LACOM me agradeceu: Alex, Ana Rita, Ana Zélia, Cleibson, Daniele, Eduardo, Glauco, Graycyellê, Jéssica, Leandro, Líbia, Luzia, Mariana, Nadja, Pollyana, Rafael, Raquel, Rayssa, Saloana, Suellen, Susiely, Vanessa, Wanderson, em especial a Adervando (Kiko), Deoclécio, Débora, Marcella e Nayara.
- ✓ Aos importantes laços de amizade, amor e afetos que Deus me oportunizou nessa caminhada: Bruna, Michelle, Anderson, Leonardo, Nayara Elis, Natasja, Ana Luisa, Sweltton, Wesley, Arthur, Antunes, Marcello, Lanna, Leonardo Monteiro, Catiana, Caio, Ed, Felipe, Philipe, Filipe e Pascally.
- ✓ Ao IFAL e IFPB, em especial aos meus alunos que me motivam a ser um profissional mais capacitado;
- ✓ Ao funcionário da pós-graduação, Marcos Pequeno;
- ✓ Este trabalho foi financiado em parte pelas agências brasileiras MCTIC/CNPq (Processo nº 406973/2022-9) por meio dos recursos do INCT/Polissacarídeos (Instituto Nacional de Ciência e Tecnologia de Polissacarídeos);
- ✓ Este trabalho contou também com apoio financeiro da Chamada n. 04/2021 Produtividade em Pesquisa PROPESQ/PRPG/UFPB código do projeto de pesquisa no SIGAA: 23074.091819/2021-80 e Projeto PVA14862-2021;
- ✓ À CAPES pelo apoio financeiro (Processo nº 88882.440046/2019-01);
- ✓ À Fundação de Apoio à Pesquisa do Estado da Paraíba (Termo de Concessão 0012/2019 - FAPESQ/CNPq) pelo apoio financeiro;
- ✓ Ao CNPq pelo incentivo financeiro concedido.

SUMÁRIO

RESUMO	xvi
ABSTRACT	xvii
PREFÁCIO	xviii
Capítulo I: Aspectos gerais	20
1.1 Introdução	21
1.2 Objetivos	25
1.2.1 Objetivo geral	25
1.3 Fundamentação teórica	25
Capítulo II Adsorção de tetraciclina em nanocompósitos de quitosana-alginato-bentonita e sua atividade antimicrobiana	2153
2.1. Introdução	54
2.2 Metodologia experimental	56
2.2.1 Materiais e reagentes químicos	56
2.2.3 Preparação dos nanocompósitos SA/CS/Na-Bent	57
2.2.4 Preparação dos nanocompósitos CS/Na-BentMW em reator de micro-ondas	58
2.2.5 Preparação dos nanocompósitos SA/CS/Na-BentMW em reator de micro-ondas	58
2.2.6 Caracterizações	58
2.2.7 Estudo de adsorção de TC	59
2.2.8 Modelos de equilíbrio	60
2.2.9 Avaliação da atividade antimicrobiana	61
2.2.9.1 Preparação do inóculo	61
2.2.9.2 Ensaio de contato direto	61
2.2.10 Ensaio de emissão de TC	62
2.3 Resultados e discussões	62
2.3.1 DRX e análise elementar de CN	62
2.3.2 Espectroscopia FT-IR	67
2.3.3 MEV	69
2.3.4 Adsorção de tetraciclina nos nanocompósitos	71
2.3.4.1 Efeito da dosagem do adsorvente	71
2.3.4.2 Estudo cinético	73
2.3.4.3 Isotermas de adsorção	75

2.3.4.4 Mecanismo de adsorção	81
2.3.5 Avaliação da atividade antimicrobiana das matrizes após a adsorção de TC	86
2.3.5.1 Ensaios de contato direto e potencial inibitório	86
2.3.5.2 Mecanismos do efeito inibitório	88
2.3.5.2.1 Ensaios de liberação de TC	88
2.4. Considerações finais	90
Capítulo III Adsorção de omeprazol nos nanocompósitos de óxido de grafeno-quitosana-bentonita	92
3.1 Introdução	93
3.2. Metodologia experimental	95
3.2.1 Materiais	95
3.2.2 Preparação dos híbridos GO/Na-Bent por rota convencional	95
3.2.3 Preparação dos híbridos GO/Na-Bent em micro-ondas	96
3.2.4 Preparação dos híbridos em reações subsequentes com CS	96
3.2.5 Caracterizações	97
3.2.6 Ensaios de adsorção de OMZ	97
3.2.7 Modelos de Equilíbrio	98
3.3 Resultados e discussões	98
3.3.1 DRX e análise elementar de CN	98
3.3.2 Espectroscopia FT-IR	102
3.3.3 Análise termogravimétrica (TG/DTG)	104
3.3.4 MEV	106
Capítulo IV Avaliação da atividade antimicrobiana de nanocompósitos de óxido de zinco-quitosana-bentonita	117
4.1 Introdução	118
4.2. Metodologia experimental	121
4.2.1 Materiais	121
4.2.2 Preparação dos compósitos ZnO/Na-Bent	121
4.2.3 Preparação dos compósitos ZnO/Na-Bent por rota com reator de micro-ondas	122
4.2.4 Preparação dos compósitos CS/ZnO/Na-Bent	123
4.2.5 Preparação dos compósitos CS/ZnO/Na-Bent por rota com reator de micro-ondas	123
4.2.6 Caracterizações	124

4.2.7 Avaliação da atividade antimicrobiana.....	124
4.3 Resultados e discussões	124
4.3.1 Difractometria de raios X e análise elementar de CN	124
4.3.2 Espectroscopia FT-IR	127
4.3.3 Microscopia eletrônica de varredura e EDX.....	130
4.3.4 Avaliação da atividade antimicrobiana.....	135
4.4 Considerações finais	141
.....	142
Capítulo V Conclusões, perspectivas e referências bibliográficas	142
5.1 Conclusões.....	143
5.2. Perspectivas	144
5.3. Referências bibliográficas	145
Apêndice	177
APÊNDICE A	178
Anexos	180

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 Representação da estrutura da Mt.	26
Figura 1.2 Obtenção de óxido de grafeno pelo método de Hummers e processo de redução.	28
Figura 2.1 Difrátogramas de raios X: a) Na-Bent, b) CS/Na-Bent1, c) CS/Na-Bent2, d) CS/Na-Bent3, e) SA/CS/Na-Bent1, f) SA/CS/Na-Bent2 e g) SA/CS/Na-Bent3.	63
Figura 2.2 Difrátogramas de raios X: a) Na-Bent, b) CS/Na-Bent1MW, c) CS/Na-Bent2MW, d) CS/Na-Bent3MW, e) SA/CS/Na-Bent1MW, f) SA/CS/Na-Bent2MW e g) SA/CS/Na-Bent3MW.	64
Figura 2.3 Esquema ilustrativo da intercalação de CS em Na-Bent para as rotas em estudo.	65
Figura 2.4 Esquema ilustrativo da reação de CS/Na-Bent(MW) e SA.	66
Figura 2.5 Espectros de infravermelho de: a) Na-Bent, b) CS/Na-Bent1, c) CS/Na-Bent2, d) CS/Na-Bent3, e) SA/CS/Na-Bent1, f) SA/CS/Na-Bent2 e g) SA/CS/Na-Bent3.	69
Figura 2.6 Espectros de infravermelho: a) Na-Bent, b) CS/Na-Bent1MW, c) CS/Na-Bent2MW, d) CS/Na-Bent3MW, e) SA/CS/Na-Bent1MW, f) SA/CS/Na-Bent2MW e g) SA/CS/Na-Bent3MW.	69
Figura 2.7 Imagens MEV para a) Bent; b) CS/Na-Bent1MW, c) CS/Na-Bent2MW, d) CS/Na-Bent3MW, e) SA/CS/Na-Bent1MW, f) SA/CS/Na-Bent2MW e g) SA/CS/Na-Bent3MW.	70
Figura 2.8 Efeito da dosagem de adsorventes na adsorção de TC por (a) Na-Bent e sólidos modificados com (b) CS e (c) SA para 10 mg L ⁻¹ TC e 24 h para (i) Na-Bent1, (ii) Na-Bent2 e (iii) derivados de Na-Bent3 por rota convencional.	72
Figura 2.9 Efeito da dosagem de adsorventes na adsorção de TC por (a) Na-Bent e sólidos modificados com (b) CS e (c) SA para 10 mg L ⁻¹ TC e 24 h para (i) Na-Bent1, (ii) Na-Bent2 e (iii) derivados de Na-Bent3 por rota assistida em micro-ondas.	73
Figura 2.10 Estudo cinético para adsorção de tetraciclina em Na-Bent.	74
Figura 2.11 Estudo cinético para adsorção de tetraciclina em: (i) CS/Na-Bent e (ii) CS/SA/Na-Bent; obtidos por rota convencional.	74
Figura 2.12 Estudo cinético para adsorção de tetraciclina em: (i) CS/Na-BentMW e (ii) CS/SA/Na-BentMW; obtidos por rota em micro-ondas.	74
Figura 2.13 As isotermas de adsorção e os dados ajustam-se aos modelos de Freundlich e Temkin para adsorção de tetraciclina por (a) Na-Bent, a 25°C e pH da solução (~ 5,5).	76
Figura 2.14 Isotermas de adsorção e ajuste dos dados aos modelos de Langmuir, Freundlich e Temkin para adsorção de tetraciclina em materiais nanocompósitos modificados com biopolímeros pela rota convencional (a) CS/Na-Bent1, (b) CS/Na-Bent2, (c) CS/Na-Bent3, d) SA/CS/Na-Bent1, e) SA/CS/Na-Bent2 e (f) SA/CS/Na-Bent3 a 25°C e pH (5,5).	77
Figura 2.15 Isotermas de adsorção e ajuste dos dados aos modelos de Langmuir, Freundlich e Temkin para adsorção de tetraciclina em materiais nanocompósitos modificados com	

biopolímeros pela rota do reator de micro-ondas (a) CS/Na-Bent1MW, (b) CS/Na-Bent2MW, (c) CS/Na-Bent3MW, d) SA/CS/Na-Bent1MW, e) SA/CS/Na-Bent2MW e (f) SA/CS/Na-Bent3MW a 25°C e pH (5,5).....	78
Figura 2.16 Estrutura do TC e sua especiação em diferentes pH.	82
Figura 2.17 Medidas de potencial Zeta para (a) Na-Bent; (b) CS/Na-Bent1MW, (c) CS/Na-Bent2MW, (d) CS/Na-Bent3MW, (e) CS/Na-Bent1, (f) CS/Na-Bent3 e (g) CS/Na-Bent3 a 25°C, PH 2- 12.	82
Figura 2.18 Espectros FT-IR de (a) antes e depois da adsorção da droga em concentrações iniciais de (b) 10 mg L ⁻¹ , (c) 500 mg L ⁻¹ por (i) Na-Bent, (ii) CS/Na-Bent1MW, (iii) SA/CS/Na-Bent1MW, e (d) tetraciclina livre.....	84
Figura 2.19 Padrões DRX de (a) adsorvente livre e sólidos carregados obtidos em concentrações iniciais de TC de (b) 10 mg L ⁻¹ e (c) 500 mg L ⁻¹ por (i) Na-Bent, (ii) CS/Na-Bent1MW e (iii) SA/CS/Na-Bent1MW.	85
Figura 2.20 Possíveis interações entre nanocompósitos e molécula de TC	86
Figura 2.21 Efeito inibitório dos sólidos: (a) 1-TC/Na-Bent1; (b) 1-TC/CS/Na-Bent1; (c) 2-TC/Na-Bent2; (d) 2-TC/CS/Na-Bent1; (e) 4-TC/Na-Bent1 e (f) 4-TC/CS/Na-Bent1; frente ao crescimento bacteriano de cepas de <i>S. aureus</i>	87
Figura 2.22 Efeito inibitório dos sólidos: (a) 1-TC/Na-Bent1, (b) 1-TC/CS/Na-Bent1, (c) 2-TC/Na-Bent2, (d) 2-TC/CS/Na-Bent1, (e) 4-TC/Na-Bent1 e (f) 4-TC/CS/Na-Bent1; crescimento bacteriano de cepas de <i>E. coli</i>	88
Figura 2.23 Perfis de emissão dos sólidos carregados obtidos em concentrações iniciais de TC de (a) 100 mg L ⁻¹ ; (b) 200 mg L ⁻¹ e (c) 400 mg L ⁻¹ por (i) Na-Bent, (ii) CS/Na-Bent1MW. .	89
Anexo 1 Difractogramas de raios X: a) Na-Bent; b) CS/Na-Bent1; c) CS/Na-Bent2; d) CS/Na-Bent3; e) SA/CS/Na-Bent1; f) SA/CS/Na-Bent2 e g) SA/CS/Na-Bent3.	181
Figura 3.1 Estrutura química do omeprazol.	93
Figura 3.2 Difractogramas de raios X: a) GO, b) Na-Bent, c) GO/Na-Bent5 e d) GO/Na-Bent10.....	99
Figura 3.3 Difractogramas de raios X: a) GO, b) Na-Bent, c) GO/Na-Bent5MW e d) GO/Na-Bent10MW.	99
Figura 3.4 Difractogramas de raios X: a) GO/Na-Bent5 e b) CS/GO/Na-Bent5.	100
Figura 3.5 Difractogramas de raios X: a) GO/Na-Bent5MW e b) CS/GO/Na-Bent5MW.	101
Figura 3.6 Espectros de FT-IR: a) Na-Bent, b) GO, c) GO/Na-Bent5 e d) GO/Na-Bent10. .	102
Figura 3.7 Espectros de FT-IR: a) Na-Bent, b) GO, c) GO/Na-Bent5MW e d) GO/Na-Bent10MW	102
Figura 3.8 Espectros FT-IR para a) GO/Na-Bent5 e b) CS/GO/Na-Bent10.	104
Figura 3.9 Espectros FT-IR para a) GO/Na-Bent5MW e b) CS/GO/Na-Bent10MW.....	104
Figura 3.10 Imagens MEV para a) Na-Bent, b) GO/Na-Bent5MW e c) CS/GO/Na-Bent5MW.	107

Figura 3.11 Efeito da massa na adsorção de OMZ em a) Na-Bent, b) GO/Na-Bent5, c) GO/Na-Bent, d) CS/GO/Na-Bent5, e) GO/Na-Bent5MW, f) GO/Na-Bent10MMW e g) CS/GO/Na-Bent5MW, sob concentração de $40 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ por 24 h.	108
Figura 3.12 Estudo cinético para adsorção de omeprazol em Na-Bent.	110
Figura 3.13 Estudo cinético para adsorção de omeprazol em: (a) CS/Na-Bent5, (b) GO/Na-Bent10, (c) GO/Na-Bent5MW e (d) GO/Na-Bent10MW.	110
Figura 3.14 Estudo cinético para adsorção de omeprazol em (a) CS/GO/Na-Bent5 e (b) CS/GO/Na-Bent5MW.	110
Figura 3.15 Isotermas de adsorção e ajuste dos dados aos modelos de Langmuir, Freundlich e Temkin para adsorção de OMZ em materiais híbridos modificados com GO, por rota convencional ou rota assistida em micro-ondas: (a) GO/Na-Bent5, (b) GO/Na-Bent10, (c) GO/Na-Bent5MW e (d) GO/Na-Bent10MW, a 25°C pH 6.	111
Figura 3.16 Isotermas de adsorção e ajuste dos dados aos modelos de Langmuir, Freundlich e Temkin para adsorção de OMZ em materiais híbridos modificados com GO e CS por rota convencional ou rota assistida em micro-ondas (a) CS/GO/Mt5 e (b) CS/GO/Mt5MW, a 25°C em pH 6.	112
Figura 3.17 Espectros FT-IR (a) antes e (b) após a adsorção do fármaco na concentração inicial de 100 mg L^{-1} : para (i) Na-Bent; (ii) GO/Na-Bent5MW e (iii) CS/GO/NaBent10MW; pH 6.	115
Figura 3. 18 Especiação do fármaco OMZ em função do pH.	116
Figura 4.1 Difractogramas de raios X: a) Na-Bent, b) ZnO/Na-Bent1, c) ZnO/Na-Bent2 e d) ZnO/Na-Bent3.	125
Figura 4.2 Difractogramas de raios X: a) Na-Bent, b) ZnO/Na-Bent1MW, c) ZnO/Na-Bent2MW e d) ZnO/Na-Bent3MW.	126
Figura 4. 3 Difractogramas de raios X: a) ZnO/Na-Bent3, b) CS/ZnO/Na-Bent3 e c) CS.	126
Figura 4.4 Difractogramas de raios X: a) ZnO/Na-Bent3MW, b) CS/ZnO/Na-Bent3MW e c) CS.	127
Figura 4.5 Espectros de infravermelho: a) Na-Bent, b) ZnO/Na-Bent1, c) ZnO/Na-Bent2 e d) ZnO/Na-Bent3.	128
Figura 4.6 Espectros de infravermelho: a) Na-Bent, b) ZnO/Na-Bent1, c) ZnO/Na-Bent2 e d) ZnO/Na-Bent3.	129
Figura 4. 7 Espectros de infravermelho: a) ZnO/Na-Bent3, b) CS/ZnO/Na-Bent3 e c) CS. .	129
Figura 4.8 Imagens MEV para: a) ZnO e b) ZnOMW.	131
Figura 4.9 Imagens MEV para: a) Na-Bent, b) ZnO/Na-Bent, c) ZnO/Na-BentMW, d) CS/ZnO/Na-Bent e e) CS/ZnO/Na-BentMW.	132
Figura 4.10 Espectros EDX da amostra ZnOMW.	133
Figura 4.11 Espectros EDX da amostra ZnO/Na-Bent3.	133
Figura 4.12 Espectros EDX amostra ZnO/Na-Bent3MW.	134
Figura 4.13 Espectros EDX da amostra CS/ZnO/Na-Bent3.	134

Figura 4.14 Espectros EDX da amostra CS/ZnO/Na-Bent3MW.	135
Figura 4.15 Percentual de inibição de crescimento microbiano (a) ZnO, (b) ZnOMW, (c) ZnO/Na-Bent3, (d) ZnO/Na-Bent3MW, (e) CS/ZnO/Na-Bent3 e (f) CS/ZnO/Na-Bent3MW para a bactéria <i>S. aureus</i>	136
Figura 4.16 Percentual de inibição de crescimento microbiano (a) ZnO, (b) ZnOMW, (c) ZnO/Na-Bent3, (d) ZnO/Na-Bent3MW, (e) CS/ZnO/Na-Bent3, (f) CS/ZnO/Na-Bent3MW para a bactéria <i>E. coli</i>	136
Figura 4.17 Medidas de potencial Zeta (ζ) para (a) Na-Bent, (b) ZnO, (c) ZnO/Na-Bent3, (d) CS/ZnO/Na-Bent3, (e) ZnOMW, (f) ZnO/Na-Bent3MW eOb (g) CS/ZnO/Na-Bent3MW a 25°C e pH 2 – 12.	140

LISTA DE TABELAS

Tabela 1.1 Atividade antimicrobiana de materiais híbridos derivados de ZnO e Mt.....	50
Tabela 2.1 Análise elementar de C, N para os híbridos obtidos das reações com CS e SA por rota convencional.....	67
Tabela 2.2 Análise elementar de C, N para os híbridos obtidos das reações com CS e SA por rota assistida em reator de micro-ondas.	67
Tabela 2.3 Parâmetros de adsorção de TC pelos nanocompósitos obtidos por rota convencional a 25 °C e pH 5,5 segundo os modelos de Langmuir, Freundlich e Temkin.	79
Tabela 2.4 Parâmetros de adsorção de TC pelos nanocompósitos obtidos por rota em micro-ondas a 25 °C e pH 5,5 segundo os modelos de Langmuir, Freundlich e Temkin.....	80
Tabela 2.5 Potencial de adsorção de nanocompósitos para TC.....	81
Tabela 3. 1 Análise elementar de C, N para os híbridos obtidos das reações com CS e SA por rota convencional.....	101
Tabela 3. 1 Resumo das perdas de massa e intervalos de temperatura para os eventos de decomposição térmica para Na-Bent e sólidos modificados com GO.....	137
Tabela 3. 2 Parâmetros de adsorção da OMZ pela Na-Bent, e híbridos derivadas de reações com GO e CS, obtidos por rotas convencional e assistida em micro-ondas, a 25 °C e pH 6 de acordo com os modelos de Langmuir, Freundlich e Temkin.	113
Tabela 4.1 Análise elementar de CN para nanocompósitos baseados em ZnO, CS e Na-Bent.	127

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

A_T	Constante da isoterma de Temkin
Bent	Bentonita
b_T	Constante associada a entalpia de adsorção
C_e	Concentração no equilíbrio em mg L ⁻¹
C_e	Concentração do fármaco no equilíbrio
CN	Análise elementar de carbono e nitrogênio
C_i	Concentração inicial do fármaco
CTC	Capacidade de troca catiônica
d_{001}	Distância ou espaçamento basal
CIM	Concentração inibitória mínima
CS	Quitosana
DP	Raiz do erro quadrático médio
DRX	Difratometria de raios X
DSC	Calorimetria exploratória diferencial
FT-IR	Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier
GD	Grau de desacetilação
GO	Óxido de grafeno
K_F	Constante de equilíbrio de Freundlich
K_L	Constante de equilíbrio de Langmuir
m	Massa
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
Mt	Montmorillonita
MW	Micro-ondas
n	Expoente adimensional da equação de Freundlich
n_p	Número de experimentos realizados
PCZ	Ponto de carga zero
Na-Mt	Montmorillonita sódica
Na-Bent	Bentonita sódica
Q	Quartzo
q	Quantidade de fármaco adsorvido

q_e	Capacidade de adsorção do fármaco no equilíbrio
$q_{(e, \text{exp})}$	Capacidade de adsorção obtida experimentalmente
$q_{i, \text{exp}}$	Capacidade de adsorção obtida experimentalmente
$q_{i, \text{modelo}}$	Capacidade de adsorção obtida pelo ajuste aos modelos
$q_{\text{máx}}$	Capacidade de adsorção máxima
q_t	Capacidade de adsorção do fármaco no tempo t
R	Constante dos gases ideais
$R(\%)$	Percentual de remoção de fármacos
T	tempo
T	temperatura
TG/DTG	Análise termogravimétrica/derivada
SA	Alginato de sódio
V	Volume de solução de fármaco
ζ	Potencial Zeta

RESUMO

Título: BENTONITAS MODIFICADAS COM BIOPOLÍMEROS, ÓXIDO DE GRAFENO E ÓXIDO DE ZINCO COMO ADSORVENTES PARA FÁRMACOS E MATERIAIS ANTIMICROBIANOS.

Autor: Francisco Gilmário Nunes Filho

Supervisores: Prof Dra Maria Gardênnia da Fonseca (Orientadora) e Prof Dra Ana Paula de Melo Alves Guedes (co-orientadora)

Argilominerais, como a montmorillonita (Mt), têm sido aplicados na síntese de materiais funcionalizados para uso em diferentes campos, como a remediação ambiental e em aplicações biológicas. Neste trabalho bentonita sódica foi modificada com quitosana (CS), alginato de sódio, óxido de grafeno (GO) e ZnO para uso como novos adsorventes para os fármacos tetraciclina (TC) e omeprazol (OMZ) e/ou materiais antimicrobianos. Os materiais foram caracterizados por técnicas estruturais de longo e curto alcance, morfológicas e térmica. A bentonita sódica (Na-Bent) reagiu com CS a 100%, 200% e 300% da CTC da argila, e posteriormente com alginato de sódio em proporção em massa de 1:1 à 50 °C em 24 h, e sob aquecimento por micro-ondas (MW) a 50 °C por 30 min. Os materiais foram aplicados para remoção de TC de solução aquosa. O melhor desempenho foi para o material obtido com CS a 100% da CTC, em que remoção atingiu 97,7% em 30 min. A adição do segundo biopolímero não melhorou a remoção de TC nas condições avaliadas. Os sólidos com melhor capacidade adsorviva e Na-Bent foram carregados com TC em 100; 200; 400 mg L⁻¹, cuja atividade antimicrobiana foi avaliada pelo método do contato direto. Os percentuais de inibição variaram entre 69,1–100,0% para a espécie *S. aureus* e 88,7-100,0%, *E. coli*, sendo a inibição de ~100% para ambas as bactérias para os sólidos carregados com TC a 400 mg L⁻¹. Novos adsorventes para OMZ baseados em GO/Bent-Na foram obtidos nas proporções de 5 e 10% nas mesmas condições. Os sólidos GO/Bent-Na reagiram com CS a 200% CTC da Na-Bent. Todos os materiais apresentam potencial adsorvivo para OMZ, cuja remoção foi de 96,3-99,0% em 40 mg g⁻¹ de OMZ pelos sólidos GO/Bent-Na. A reação com CS reduziu a adsorção para 50,9%. Novos materiais antimicrobianos foram produzidos pela reação Na-Bent, ZnO (10, 20, 30% em massa) e CS na proporção de 200% da CTC. As caracterizações indicaram a presença de ZnO e de CS no argilomineral. Os sólidos com ZnO apresentaram atividade antimicrobiana de 44% para *S. aureus*, e de 33,1% *E. Coli*, cujas atividades aumentaram após a incorporação de CS para 51,9 % e 44,6%, respectivamente. Os nanomateriais se mostraram promissores para uso em remediação ambiental no tratamento de água e desenvolvimento de materiais antimicrobianos.

Palavras-chave: Argilominerais, bionanocompósitos, adsorção, tetraciclina, omeprazol.

ABSTRACT

Title: BENTONITES MODIFIED WITH BIOPOLYMERS, GRAPHENE OXIDE AND ZINC OXIDE AS ADSORBENTS FOR DRUGS AND ANTIMICROBIAL MATERIALS.

Author: Francisco Gilmário Nunes Filho

Supervisor: Profa Dra Maria Gardênnia da Fonseca (Orientadora) e Profa Dra Ana Paula de Melo Alves Guedes (co-orientadora)

Clay minerals, such as montmorillonite (Mt), have been applied in the synthesis of functionalized materials and are used in several fields, particularly in environmental remediation and biological applications. In this work sodium bentonite was modified with chitosan (CS), sodium alginate, graphene oxide (GO) and ZnO for use as new adsorbents for tetracycline (TC) and omeprazole (OMZ) and/or also as antimicrobial materials. The materials were characterized by long and short range structural, morphological and thermal techniques. Sodium bentonite (Na-Bent) reacted with CS at 100%, 200% and 300% of the Na-Bent CEC, and then with sodium alginate in a mass ratio of 1:1 at 50 °C in 24 h, and under heating by microwave (MW) at 50 °C for 30 min. The materials were applied for removal of TC from aqueous solution. The best performance in the TC removal was observed for the material obtained with CS at 100% of CEC, in which removal reached 97.7% in 30 min. The presence of the second biopolymer did not improve TC removal under the evaluated conditions. Solids with better adsorptive capacity and Na-Bent were loaded with TC at 100; 200; 400 mg L⁻¹, whose antimicrobial activity was evaluated by the direct contact method. Inhibition percentages varied between 69.1–100.0% for *S. aureus* and 88.7-100.0% for *E. coli*, with ~100% inhibition for both bacteria for solids loaded with TC at 400 mg L⁻¹. New adsorbents for OMZ based on GO/Bent-Na were obtained in proportions of 5 and 10% under the same conditions. The GO/Bent-Na solids were reacted with 200% CTC Na-Bent CS. All materials presented high adsorptive potential for OMZ, whose removals were 96.3-99.0% in 40 mg g⁻¹ of OMZ by GO/Bent-Na solids. The CS incorporation reduced the OMZ adsorption to 50.9%. New antimicrobial materials were produced by reaction Na-Bent, ZnO (10, 20, 30% mass/mass proportions) and CS at 200% of Bent's CEC. Characterizations indicated the presence of ZnO and CS in the clay mineral. Solids with ZnO showed antimicrobial activity of 44% for *S. aureus*, and 33.1% for *E. coli*, whose activities increased after CS incorporation to 51.9% and 44.6%, respectively. Nanomaterials have shown promise for use in environmental remediation in water treatment and development of antimicrobial materials.

Keywords: Clay minerals, bionanocomposites, adsorption, tetracycline, omeprazole.

PREFÁCIO

O presente trabalho de tese foi dividido em 5 capítulos com o objetivo de contribuir para uma melhor organização e compreensão do trabalho desenvolvido, especialmente devido as particularidades e diversidade dos sistemas propostos.

O capítulo I contempla os aspectos gerais, formado pela introdução, objetivo geral e uma fundamentação teórica, ao longo do qual é feito um detalhamento dos materiais precursores para sistemas estudados, e de sistemas análogos reportados na literatura, direcionando para os objetos de aplicação, processos de remediação ambiental por descontaminação de fármacos e desenvolvimento de materiais antimicrobianos. Neste capítulo, o texto referente ao tema nanocompósitos de grafeno e derivados de grafeno com montmorillonita compõe parte do artigo: “Híbridos de grafeno/montmorillonita e óxido de grafeno/montmorillonita como nanomateriais funcionais: uma visão da literatura atual”, publicado na revista “Cerâmica”, conforme apêndice A.

Os capítulos II ao IV foram estruturados no forma de artigos, contendo introdução, objetivos específicos, metodologia experimental, resultados e discussão, e conclusão.

O capítulo II trata da obtenção de novos adsorventes de nanocompósitos de bentonita com quitosana e alginato de sódio, por reações convencionais e reações micro-ondas. Em que os materiais utilizados na adsorção foram direcionados para formação de novos agentes antimicrobianos. Parte dos dados obtidos foram publicados no artigo: “Adsorption of tetracycline using chitosan–alginate–bentonite composites”, publicado na revista “Applied Clay Science” apresentado também, no Apêndice A.

No capítulo III, novos adsorventes para omeprazol foram obtidos na forma de materiais híbridos de óxido de grafeno, quitosana e bentonita. Os desdobramentos de estudos de síntese com óxido de grafeno e bentonita, para produção dos híbridos apresentados, levaram a produção de materiais híbridos iniciais que foram cedidos a colaboradores do Departamento de Odontologia, Endodontia e Materiais Dentários, Faculdade de Odontologia de Bauru, Universidade de São Paulo, e foram aplicados no trabalho que culminou no artigo: “Enhancing the mechanical properties and providing bioactive potential for graphene oxide/montmorillonite hybrid dental resin composites”, publicado no “Scientific Reports” (<https://doi.org/10.1038/s41598-022-13766-1>). Os resultados tanto das caracterizações como

aplicação dos sistemas com óxido de grafeno não estão descritos nessa tese porque não foram objeto de estudo específico da mesma.

No capítulo IV investigou-se a produção de materiais com propriedades antimicrobianas pela formação de compósitos de óxido zinco, quitosana e bentonita.

Finalmente, no capítulo V contemplou-se as considerações finais do trabalho de tese, trazendo uma visão geral sobre os sistemas obtidos e sua relevância, dispondo também de novas perspectivas de estudo, partindo do presente trabalho, e as referências bibliográficas do texto.



Capítulo I:

Aspectos gerais

1.1 Introdução

O desenvolvimento de nanomateriais híbridos se tornou foco de muitas investigações científicas nos últimos anos, uma vez que eles geralmente integram as características dos diferentes constituintes, incluindo as propriedades eletrônicas, químicas, ópticas, térmicas e mecânicas, como estratégia para obtenção de materiais aplicáveis e/ou de características otimizadas (CHINNASAMY, 2022; TALAT; SRIVASTAVA, 2013). Dentre esses materiais passíveis de obtenção de tais estruturas, forte impulso científico vem sendo despertado para pesquisas com materiais de origem natural, abundantes, biocompatíveis e ecologicamente seguros. Entre esses materiais estão os argilominerais, que apresentam elevada versatilidade em processos de modificação, a exemplo da formação de nanocompósitos com óxidos metálicos, com biopolímeros e o desenvolvimento de híbridos com nanomateriais de carbono, como por exemplo grafenos e derivados (ABUBAKAR et al., 2017; ALCÂNTARA; DARDER, 2018; GUBERNAT et al., 2018; LIU et al., 2019b).

Dentre os argilominerais, encontra-se a montmorillonita (Mt), principal componente de argilas bentonitas (Bent) (BRIGATTI; GALÁN; THENG, 2013). Este argilomineral, possui elevada capacidade de adsorção associada às suas singularidades estruturais (BERGAYA; LAGALY, 2013a), apresenta carga negativa constante nas suas camadas, resultante de substituições isomórficas ao longo da estrutura. A neutralidade eletrostática é alcançada pela presença de cátions interlamelares hidratados e permutáveis, cujos aspectos conferem caráter hidrofílico ao material e dotam a Mt de elevada capacidade de troca catiônica. Em adição, associada às propriedades de intumescimento, a Mt é uma das estruturas inorgânicas de mais amplo espectro de possibilidades de modificação química, com ênfase nos processos de intercalação (BRIGATTI et al., 2013; SCHOONHEYDT; JOHNSTON, 2013).

Dentre as estratégias recentes de modificação química da Mt, a formação de híbridos com o grafeno e seus derivados pode ser destacada (NEELAVENI et al., 2019). Este alótropo do elemento carbono, vem impulsionando uma diversidade de aplicações em dispositivos microeletrônicos, sensores, catálise, armazenamento de energia, biologia e ciências biomédicas. O grafeno possui estrutura em camadas totalmente bidimensionais, formada por uma malha de hexágonos regulares de carbono com orbitais do tipo sp^2 (ACHARI et al., 2013; DARDER et al., 2018; DING et al., 2019; FAROOQUI; AHMAD; HAMID, 2018). O grafeno possui propriedades únicas como altas condutividade térmica,

mobilidade de carga, que varia de 2000 a 5000 cm² V⁻¹ s⁻¹, elevada resistência mecânica (~118 GPa), módulo de elasticidade (~1 TPa), e alta área superficial (~2600 m² g⁻¹) (GEIM; NOVOSELOV, 2009; NOVOSELOV et al., 2005; QIN et al., 2014).

Um derivado do grafeno também utilizado tem sido o óxido de grafeno (GO). Este derivado é obtido por métodos de baixo custo e de fácil manuseio experimental, possui grupos funcionais como hidroxila, fenila, epóxi e carboxila. Tais grupos promovem caráter hidrofílico e maior reatividade ao óxido de grafeno em comparação ao grafeno, facilitando a dispersão em água e processos de interação com a Mt, o que amplia a viabilidade das rotas de síntese (NEELAVENI et al., 2019; OLAD; BAKHT KHOSH HAGH, 2019; YANG et al., 2019; ZHANG et al., 2019). Os materiais híbridos de Mt, grafeno e seus derivados são, comumente, obtidos por processo de intercalação, automontagem ou coempilhamento (YOUNG et al., 2012).

Outra rota de modificação química da Mt, é a intercalação de biopolímeros, que origina os chamados bionanocompósitos e introduzem novos grupos funcionais na matriz precursora, ampliando suas propriedades (ALCÂNTARA; DARDER, 2018; FRANÇA; ALCÂNTARA; SILVA-FILHO; FONSECA, 2020). Diante dessas características, somadas à biocompatibilidade dos argilominerais, à biodegradabilidade dos biopolímeros e ao baixo custo dos materiais (RUIZ et al., 2006), os bionanocompósitos à base de argilominerais vêm ganhando destaque em processos de remediação ambiental, especialmente, na remoção de poluentes aquáticos de difícil tratamento, como metais pesados, fármacos, corantes, pesticidas e outros poluentes emergentes, como por exemplo o bisfenol A (ALCÂNTARA; DARDER, 2018; BURUGA et al., 2019; SHABTAI; MISHAEL, 2018).

Os polissacarídeos e polipeptídios são os grupos de biopolímeros considerados os melhores candidatos para produção de bionanocompósitos devido às suas propriedades, baixo custo e não toxicidade (ORTA et al., 2020). Nesse contexto, destacam-se dois polissacarídeos de alta massa molecular média: a quitosana (CS) e o alginato de sódio (SA). Estes são materiais abundantes, biocompatíveis e ambientalmente seguros, cujas estruturas são dotadas de grupos funcionais que podem ampliar a reatividade das matrizes inorgânicas perante a obtenção de nanomateriais híbridos (FRANÇA et al. 2020; HERNÁNDEZ-GONZÁLEZ; TÉLLEZ-JURADO; RODRÍGUEZ-LORENZO, 2020).

Apesar da grande relevância de modificações orgânicas na matriz da Mt, a formação de nanomateriais baseados em modificações inorgânicas, podem se sobressair diante de perspectivas específicas de aplicação, como no desenvolvimento de agentes

antimicrobianos (MOTSHEKGA et al., 2013; ROY; JOSHI; BUTOLA, 2019). Os materiais inorgânicos antimicrobianos podem apresentar maior estabilidade, durabilidade, viabilidade e menor toxicidade, quando comparados à materiais orgânicos (MALEKKHAIAT HÄFFNER; MALMSTEN, 2017).

Neste sentido, o óxido de zinco (ZnO) tem ganho ênfase em aplicações antimicrobianas (ALAVI; NOKHODCHI, 2020a). Trata-se de um material semicondutor de fácil obtenção com características físico-químicas singulares como forte excitação ultravioleta, alta transparência, gap de banda direta alta e propriedades piezoeletrônicas, que elevam seu potencial, extensamente comprovado, para aplicações fotoquímicas em processos de remediação ambiental e na engenharia de recursos energéticos (HAMMAD et al., 2020; HU et al., 2020). No tocante à aplicações como material antimicrobiano o ZnO vem demonstrando larga extensão de propriedades biocidas, em adição, este óxido deriva de um metal essencial ao corpo humano que atua em funções fisiológicas importantes como crescimento e imunidade, sendo assim, considerado seguro ao tecidos e se sobressaindo diante de outros agentes antimicrobianos tradicionais como prata e cobre, que podem apresentar elevada toxicidade (KUMAR et al., 2017; ROY; JOSHI; BUTOLA, 2019; UYGUR et al., 2009).

Apesar das propriedades vantajosas, a aplicação prática do ZnO ainda pode apresentar alguns entraves como processos de aglomeração, dificuldade de separação do material e da implementação do óxido como nanopartículas (ZYOUD et al., 2017). No entanto, este óxido pode ser depositado ou sintetizado sobre matrizes inorgânicas, como Mt, levando a formação de materiais híbridos, o que pode superar tais dificuldades práticas e melhorar as prospecções de aplicação (LIU et al., 2021; POURABOULGHASEM et al., 2016). Diversos métodos e rotas sintéticas têm sido empregadas para obtenção dos híbridos ZnO/Mt (FATIMAH; WANG; WULANDARI, 2011; MOTSHEKGA et al., 2015; YE et al., 2015), que vem demonstrando propriedades antimicrobianas interessantes, e comumente mais elevada do que o óxido livre (JLASSI et al., 2020a; ROY; JOSHI; BUTOLA, 2019).

Diante dessas potencialidades dos materiais nanométricos marcadamente descritas, a exploração de novas estratégias de síntese pode se configurar como um ponto-chave nos desenvolvimentos de híbridos baseados nestes materiais. Neste contexto, existe um crescente interesse por rotas menos dispendiosas e mais ambientalmente seguras. Assim, recentemente rotas envolvendo aquecimento por micro-ondas vem sendo utilizadas para complementar ou substituir o aquecimento convencional, que muito

comumente requer alto consumo de energia, longo tempo de síntese e rápida queima dos materiais, o que pode elevar os custos dos processos (YUEN; HAMEED, 2009). A técnica de aquecimento por micro-ondas (MW) vem sendo utilizada para complementar ou substituir o aquecimento convencional na preparação de materiais híbridos, geralmente garante menores gastos de energia, redução do tempo de rota sintética, e ainda é pouco utilizada para produção de materiais híbridos baseados em Bent modificadas CS e SA, GO ou ZnO (EWIS; HAMEED, 2021). Em adição, essa estratégia revela melhoramento das propriedades estruturais, morfologia e química de superfície e estrutura de poros de materiais poliméricos, à base carbonos e estruturas inorgânicas, sendo assim, uma estratégia promissora de implementação, exploração e comparação com rotas convencionais (EWIS; HAMEED, 2021; KAR; KAUR; THIRUGNANAM, 2016; SOSNIK; GOTELLI; ABRAHAM, 2011).

Neste sentido, este trabalho de tese buscou o desenvolvimento de estratégias de síntese para obtenção de heteroestruturas em novos materiais híbridos baseados na bentonita sódica, avaliando e comparando rotas assistidas em micro-ondas com rotas convencionais. Enveredar nesta perspectiva, pode prover a uma melhor exploração de estruturas biopoliméricas de caráter catiônico e caráter aniônico, do óxido de grafeno, e do óxido de zinco e seu sinergismo com matriz inorgânica, por novas rotas menos dispendiosas, eficientes e ambientalmente mais seguras.

Assim, a obtenção de materiais híbridos à base de bentonita sódica com os biopolímeros CS e SA, obtidos por rota de aquecimento convencional e por rota com aquecimento em reator de micro-ondas foram descrito pela primeira vez, em que as propriedades de adsorção desses sistemas frente ao antibiótico tetraciclina foram investigadas, comparando as vias de síntese utilizadas e relacionando-as ao desempenho dos materiais. Outra investigação inédita foi o carregamento dos novos híbridos com tetraciclina para produção de agentes antimicrobianos, ampliando suas possibilidades de aplicação.

A bentonita sódica também foi utilizada na preparação de materiais híbridos inéditos com GO e CS, por rotas, entre as quais utilizou-se pela primeira vez o reator de micro-ondas para obtenção destes compósitos adsorventes para o fármaco omeprazol. A bentonita sódica foi ainda modificada com ZnO e CS por novas rotas combinando processos de co-precipitação, uma rota assistida por micro-ondas e mediada por caseína como direcionador e uma rota sem aquecimento e sem direcionador. Os novos materiais

resultantes foram aplicados como agentes antimicrobianos frente a bactérias Gram-negativas e Gram-positivas nas condições de estudo.

1.2 Objetivos

1.2.1 Objetivo geral

Obter novos adsorventes para fármacos e materiais antimicrobianos por um conjunto de rotas de modificação da bentonina sódica com quitosana, alginato de sódio, óxido de grafeno e óxido de zinco, avaliando a influência das composições e da utilização de aquecimento em reator de micro-ondas.

Os objetivos específicos da tese serão descritos em cada capítulo subsequente.

1.3 Fundamentação teórica

1.3.1 Estrutura e propriedades do argilomineral Mt

A Mt é um argilomineral pertencente ao grupo das esmectitas, principal constituinte das argilas de rocha vulcânica denominadas *bentonita* (Bent), muito abundante na natureza, com importantes jazidas em operação no Brasil, como no município de Boa Vista–PB (MORAES et al., 2010).

Os argilominerais são filossilicatos, conferem plasticidade à argila e endurecem após processos de secagem e queima (BRIGATTI et al., 2013). Os filossilicatos são uma classe de silicatos hidratados de alumínio, magnésio e ferro, com estrutura organizada em camadas nanométricas formadas pela união de folhas de unidades tetraédricas $[TO_4]$ e folhas de unidades octaédricas $[MX_6]$ – onde X= O ou OH (BRIGATTI; GALÁN; THENG, 2013).

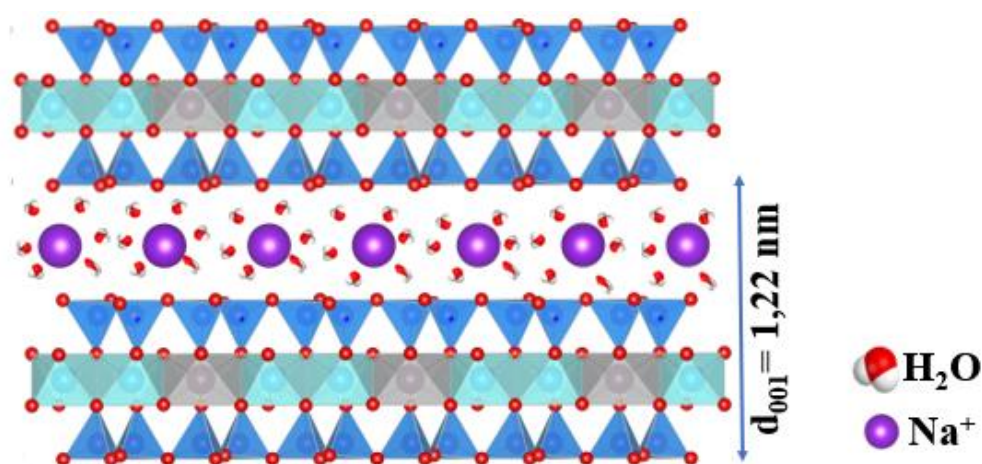
No caso da Mt, cátions Si^{4+} estão nos sítios tetraédricos, T, e íons Al^{3+} e Mg^{2+} nas unidades octaédricas, em um arranjo do tipo 2:1, correspondendo a duas folhas tetraédricas ligadas a uma folha octaédrica central, conforme ilustrado na Figura 1.1 (BERGAYA; LAGALY, 2013a).

A Mt possui fórmula química $(M_y.nH_2O)(Al^{3+}_{2-y}Mg^{2+}_y)Si^{4+}_4O_{10}(OH)_2$ em que M é geralmente um cátion mono ou divalente, resultando em uma carga negativa permanentemente entre 0,2 e 0,6 por meia célula unitária, devido a substituições isomórficas ao longo da estrutura (SCHOONHEYDT; JOHNSTON, 2013).

O equilíbrio eletrostático é alcançado pela presença de cátions trocáveis e hidratados no espaço entre as camadas estruturais, comumente Na^+ e Ca^{2+} (BRIGATTI; GALÁN; THENG, 2013). A presença de cátions interlamelares altera o caráter hidrofílico da Mt, porquanto carregam moléculas de água de hidratação para a região interlamelar e interferem nas características superficiais do argilomineral, podendo polarizar átomos de oxigênio superficiais da camada – o que confere mais hidrofiliabilidade à estrutura (SCHOONHEYDT; JOHNSTON, 2013).

Tais características, associadas à carga de lamela do argilomineral, levam à fácil hidratação desses cátions e ao carregamento de moléculas de água para o interior das camadas, ocasionando a expansão do espaço interlamelar, em meio aquoso ou na presença de umidade (NGOUANA; KALINICHEV, 2014).

Figura 1.1 Representação da estrutura da Mt.



Fonte: próprio autor.

A presença de íons Na^+ como cátion interlamelar na Mt resulta em um espaçamento interlamelar (d_{001}) de 1,20 nm e intumescimento em solução aquosa, associados à expansão das camadas ao longo do eixo de empilhamento (BRIGATTI; GALÁN; THENG, 2013).

Do ponto de vista prático, a propriedade expansível é uma das características mais notáveis da Mt, sendo extensivamente explorada nos processos de modificação química e na aquisição de materiais derivados por processos de intercalação de entidades químicas, sejam neutras ou carregadas (BERGAYA; LAGALY, 2013b). Segundo a IUPAC (IUPAC, 2014), a intercalação é uma reação, geralmente reversível, que envolve

a inserção de um material hóspede em espaços pré-existent de dimensões moleculares de espécies hospedeiras, sem causar uma grande modificação em sua estrutura.

Dessa forma, a reatividade da Mt é fundamentada sob duas perspectivas: reações de intercalação e reações na superfície e hidroxilas terminais (região de borda). Aquela envolve processos de interação com os cátions interlamelares ou substituição destes por espécies inorgânicas ou orgânicas, alterando o espaço interlamelar. Por seu turno, a região de borda é associada a defeitos cristalinos, devido à quebra de ligações em grupos terminais, que são compensados pela formação de grupos hidroxilas, sítios ácidos, tais como grupos silanóis e aluminóis. Da mesma forma, as espécies Al^{3+} e Mg^{2+} podem ser formadas atuando como sítios ácidos de Lewis (BRIGATTI; GALÁN; THENG, 2013; KOMADEL; MADEJOVÁ, 2013; SCHOONHEYDT; JOHNSTON, 2013).

A carga da superfície da Mt está condicionada ao pH, que determina processos de protonação/desprotonação dos grupos silanóis terminais e de metais expostos (BRIGATTI et al., 2013).

Diante das características singulares, a Mt tem sido extensamente utilizada como material precursor na obtenção de estruturas híbridas (híbridos¹) e nanocompósitos² obtidas pela introdução de entidades inorgânicas ou orgânicas em sua matriz, por meio de processos de intercalação e interações covalentes, as quais facultam a otimização das propriedades e novas funcionalidades do material (BRIGATTI; GALÁN; THENG, 2013; DARDER et al., 2018).

Ademais, a Mt pode servir como suporte adequado para reações específicas, estabilizando estruturas imobilizadas em suas superfícies (interna ou externa), o que pode conferir mais resistência mecânica e estabilidade térmica (BAKANDRITSOS et al., 2005; RUIZ-GARCÍA et al., 2013), e melhoramento da biocompatibilidade das mesmas (KRYUCHKOVA et al., 2016).

¹ Segundo a IUPAC (2007), trata-se de material composto por uma mistura íntima de componentes inorgânicos, componentes orgânicos ou ambos os tipos de componentes. Os componentes geralmente interpenetram em escalas inferiores a 1 μm (ALEMÁN et al., 2007).

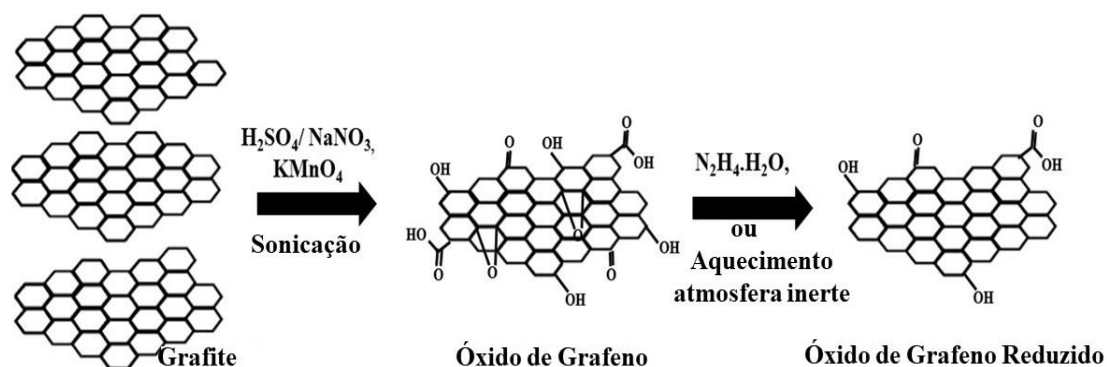
² Segundo a IUPAC (1975), nanocompósito é definido como composto no qual pelo menos um dos domínios de fase possui pelo menos uma dimensão da ordem dos nanômetros (SAWAI; ORGEL, 1975).

1.3.2 Materiais híbridos baseados em óxido de grafeno e Mt

1.3.2.1 Óxido de grafeno: propriedades e redução

O óxido de grafeno (GO) tem se apresentado como um dos materiais carbonáceos mais relevantes da atualidade (LU et al., 2019). O GO foi preparado pela primeira vez no século XIX e, desde então, é produzido principalmente pelos métodos propostos por Brodie, Staudenmaier e pelo método Hummers, idealizado no final da década de 1950 por Williams Hummers (HUMMERS; OFFEMAN, 1958; RANDVIIR; BROWNSON; BANKS, 2014). Na atualidade, as variações do método Hummers constituem a principal forma de se obter o GO (BANERJEE; MUKHOPADHYAY; DAS, 2019; NARAYANAN et al., 2017; PURI; SUMANA, 2018; YADAV; AHMAD, 2015; YANG et al., 2019; ZHANG et al., 2019). Estas abordagens envolvem oxidação de grafite na presença de ácidos e oxidantes fortes, obtendo-se o óxido de grafite. O nível de oxidação pode variar com base nos agentes oxidantes, condições de reação e/ou na grafite precursora utilizada, (HUMMERS; OFFEMAN, 1958; TALAT; SRIVASTAVA, 2013). A Figura 1.2 resume as diferentes etapas do processo.

Figura 1.2 Obtenção de óxido de grafeno pelo método de Hummers e processo de redução.



Fonte: próprio autor

O óxido de grafite consiste em uma estrutura em camadas de folhas de GO formada por uma espécie de grafite que possui planos atômicos interpenetrantes, dotados de grupos funcionais oxigenados, como carbonila, hidroxila, epóxido e fenila (FAROOQUI; AHMAD; HAMID, 2018). Os grupos funcionais conferem forte hidrofilicidade ao material, essa característica influencia a distância entre as folhas de

GO, que varia reversivelmente de 0,6 a 1,2 nm com o aumento da umidade relativa (TALAT; SRIVASTAVA, 2013). Notavelmente, o óxido de grafite pode ser esfoliado para produzir suspensões coloidais aquosas de GO por uso de ultrassom e agitação (PAPAGEORGIOU; KINLOCH; YOUNG, 2017).

O elevado rendimento e o baixo custo tornam a obtenção do grafeno pela esfoliação do grafite, via formação e redução do GO, um método bastante vantajoso. E apesar certos entraves, como a dificuldade de reprodutibilidade e a presença de grupos oxigenados, os quais podem permanecer na estrutura do grafeno, acarretando defeitos de rede que podem diminuir qualidade do produto do ponto de vista estrutural (MEHL et al., 2014; WEI; SUN, 2015), a exploração do GO ainda é uma alternativa cada vez mais cômoda e viável para obtenção de compósitos carbonáceos e materiais híbridos de interesse prático, como compósitos de GO e Mt.

1.3.2.2 Materiais híbridos à base de GO e Mt

As abordagens atuais para obtenção de materiais híbridos formados por argilominerais e grafeno concentram-se na exploração das propriedades do GO. Os grupos funcionais oxigenados presentes na estrutura do GO promovem caráter hidrofílico e maior reatividade a esse material. Essa interação pode ocorrer de forma direta, em que os grupos funcionais presentes no GO interagem com os grupos contendo oxigênio nas extremidades de bordas da Mt, principalmente, por meio de ligações de hidrogênio, interações eletrostáticas (íon-dipolo; dipolo-dipolo), como também mediante de ligações covalentes dependendo das condições (AN et al., 2018). E de forma indireta, por meio de agentes reticulantes que atuam como “ponte de ligação” entre os dois materiais, ampliando as possibilidades de processos de interação com argilominerais, em relação ao grafeno, facilitando a formação de compósitos híbridos, especialmente via processos de intercalação e imobilização covalente (OLAD; BAKHT KHOSH HAGH, 2019; WANG et al., 2019; YANG et al., 2019).

Outra vantagem do GO, atrelada à sua estrutura especial – dotada de funções hidrofílicas – diz respeito à facilidade de esfoliação das camadas de GO em água que, quando somadas às propriedades do argilomineral expansível Mt, geram outra via de rota de síntese para híbridos muito explorada. O processo consiste na preparação dos compósitos por meio da esfoliação das camadas dos materiais, seguida de intercalação ou coempilhamento daquelas (NETHRAVATHI et al., 2008).

Como apresentado anteriormente, processos de redução conseguem recuperar parte das propriedades do grafeno. Isso posto, trata-se de uma etapa interessante para rotas de síntese que utilizam o GO, embora os grupos funcionais não possam ser removidos completamente. No entanto, sublinha-se que compósitos com folhas de grafeno nem sempre são o objetivo das investigações, e à medida que surgem novos horizontes e interesses específicos, a funcionalização do grafeno torna-se mais frequente, além da vasta utilização do GO.

A facilidade na síntese de GO também implica no relativo barateamento dos processos de obtenção dos híbridos GO/Mt. Dentre as rotas produção do GO, com frequência, verifica-se a utilização do método de Hummers ou adaptações dele (BANERJEE; MUKHOPADHYAY; DAS, 2019; LIU et al., 2019b; WANG et al., 2019; XU et al., 2019; YANG et al., 2019).

Com efeito, uma variedade de procedimentos para desenvolvimento dos híbridos com a Mt é contemplada, fundamentando-se, comumente, na dispersão ou esfoliação mecânica, em que tratamentos com ultrassom são bastante empregados, seguidos de contato dos materiais para promoção da interação, visto que as características de ambos os materiais fornecem grande praticidade a esse processo.

Os híbridos GO/Mt foram preparados pelo contato direto de dispersões de GO (0,005%; 0,01%; 0,02%; 0,04% e 0,08% em massa) e do argilomineral em água, a partir de processos de esfoliação e agitação (AN et al., 2018). O conjunto de caracterizações apontam que os grupos hidroxila do GO foram atraídos pelos átomos de oxigênio nas superfícies do argilomineral por meio de ligações de hidrogênio. Ocorre assim, um equilíbrio entre as forças repulsivas e atrativas. Com o aumento da atração, o equilíbrio foi quebrado, e então as folhas de GO foram adsorvidas na superfície da Mt e algumas folhas GO inseridas no espaço interlamelar do argilomineral. Assim, a adsorção e intercalação de folhas de GO foram os principais mecanismos para formar uma estrutura de montagem estável baseada em nanofolhas de GO e Mt (AN et al., 2018).

Os materiais híbridos GO/Mt foram obtidos pela mistura e tratamento ultrassônico de suspensões de GO e Mt (WANG et al., 2019). Novamente verificou-se, a partir das análises morfológicas de MEV e MET, que o material manteve a morfologia da Mt com algumas ondulações superficiais intrínsecas provenientes do GO. Os difratogramas de raios X mostraram que o d_{001} aumenta, de 1,25 para 1,50 nm, como observado no estudo anterior (AN et al., 2018), esse mesmo comportamento foi verificado (GOGOI; CHOUDHURY; CHOWDHURY, 2019). Os resultados de DRX, apoiados pela análise

de MET, ilustraram que o GO pode sofrer interações e ser depositado na superfície e/ou ser intercalado entre as camadas do argilomineral.

Muitos compósitos de GO e Mt relatados apresentam outros componentes responsáveis pelo melhoramento das interações entre os materiais como a reticulação, disposição do material na forma de filmes, hidrogéis ou esponjas, otimização das propriedades dos compósitos e/ou propriedades de interesse específico para aplicações, dentre os quais destacam-se polímeros e biopolímeros (ARABKHANI; ASFARAM; ATEIA, 2020; E et al., 2020; OLAD; BAKHT KHOSH HAGH, 2019; YANG et al., 2019; YU et al., 2017), surfactantes (WEI et al., 2020), agentes sililantes (CHEN et al., 2017), íons e partículas metálicas (PENG et al., 2020; YU et al., 2020a), dentre outros.

A síntese de hidrogéis de CS/GO/Mt foi realizada por dispersão por sonificação e agitação de diferentes quantidades de Mt (0,1g a 0,8g) em soluções de a 1% em massa de GO (YU et al., 2017). De acordo com as microestruturas reveladas por imagens de MEV e MET, um mecanismo de formação da estrutura do híbrido foi sugerido pelos autores: primeiramente, as partículas de Mt se dispersaram uniformemente na solução de GO durante o tratamento ultrassônico. Quando a CS foi adicionada à solução, os grupos hidroxila e grupos amino nas cadeias deste biopolímero reagiram com os grupos carboxila nas folhas de GO, também houve forte ligação de hidrogênio entre os grupos referidos. Como resultado, as cadeias moleculares de CS anexadas às folhas de GO atuaram como a ponte das folhas GO adjacentes. Ao mesmo tempo, as partículas de Mt foram intercaladas por cadeias moleculares de CS ou extremidades de cadeia aderidas à superfície das folhas GO devido à forte interação de ligação de hidrogênio de CS. Quando o ascorbato de sódio foi adicionado, as folhas GO foram reduzidas. As interações π - π entre as folhas rGO foram formadas e as folhas de rGO anexadas com CS e Mt foram empilhadas juntas. Assim, devido à conexão das folhas GO pelas cadeias da CS, uma estrutura dos porosa foi formada (YU et al., 2017).

Noutra estratégia de síntese, a Mt foi modificada com 3-aminopropiltriétoxissilano (APTES) e o GO foi previamente intercalado com octilamina (CHEN et al., 2017). Posteriormente, os materiais híbridos foram obtidos pela dispersão e tratamento com ultrassom dos precursores em 1-butanol. A reação com o APTES permitiu a mudança do ambiente químico no espaço entre as camadas do silicato, devido à presença das moléculas orgânicas contendo grupos amina, e promoveu o aumento do espaço d_{001} da Mt de 1,53 para 2,05 nm. O espaçamento basal do GO também aumentou em 0,48 nm com a intercalação da octilamina. As análises de difratometria de raios X,

apoiadas pela espectroscopia de infravermelho, ilustraram que o material manteve uma estrutura em camadas após o processo de esfoliação e co-empilhamento, indicam a formação de ligações covalentes e interações eletrostáticas entre os componentes, respectivamente. O híbrido formado apresentou melhor capacidade adsorbtiva para Cr^{IV} que os materiais precursores (APTES/Mt e octilamina/GO).

Por este ângulo, a escolha de componentes complementares na formação de compósitos baseados em GO e Mt, comumente, está relacionada à destinação do material e são norteadas na aplicação final. De modo, que os mecanismos e processos de formação destes híbridos dependem dos agentes químicos utilizados com o GO e Mt e dos protocolos de síntese adotados.

1.3.3 Bionanocompósitos de quitosana e alginato de sódio em Mt

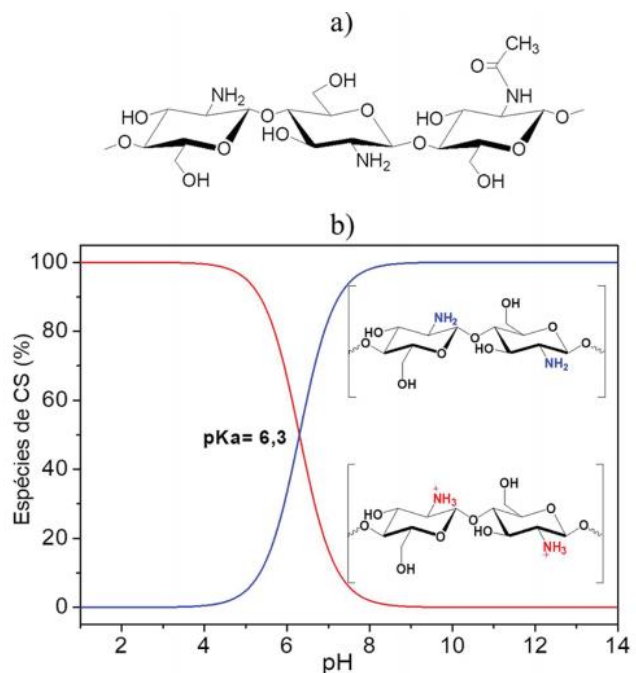
1.3.3.1 Quitosana

A CS é um biopolímero obtido pela reação de desacetilação parcial da quitina, que é o segundo polissacarídeo mais abundante na natureza, presente em vários grupos de organismos vivos (ex.: moluscos, crustáceos, fungos, insetos etc.) e se encontra entre o grupo de materiais naturais que estão substituindo os polímeros sintéticos em diferentes aplicações (EL-KOUSY; EL-SHORBAGY; EL-GHAFFAR, 2020; LAVORGNA et al., 2014).

Este material é classificado quimicamente como um copolímero catiônico linear formado, comumente, por unidades de N-acetil-D-glicosamina e D-glicosamina, unidas por ligações β -1,4-glicosídicas (PEREIRA et al., 2017a), como apresentado Figura 1.3(a), e sua ampla utilização deve-se, principalmente, à presença de grupos funcionais em sua estrutura ($-\text{OH}$ e $-\text{NH}_2$), os quais são responsáveis pela interação com diversos tipos de materiais e espécies químicas (FRANÇA et al., 2020).

Em virtude das vantagens proporcionadas pelo uso de polímeros obtidos de fontes renováveis, a CS tem se mostrado um dos biopolímeros mais atrativos devido à sua biocompatibilidade, atividade biológica, bioadesão, atividade antimicrobiana e biodegradabilidade (LAVORGNA et al., 2014; NASROLLAHZADEH et al., 2021; OLAD et al., 2019). Neste sentido, este copolímero se apresenta como um precursor prospectivo para obtenção de materiais aplicáveis nas ciências biomédicas e em processos de remediação ambiental.

Figura 1.3 a) Estrutura do fragmento da cadeia polimérica da CS e b) diagrama de variação das espécies de CS em função do pH.



Fonte: França *et al.* (2020)

1.3.3.2 Alginato de sódio

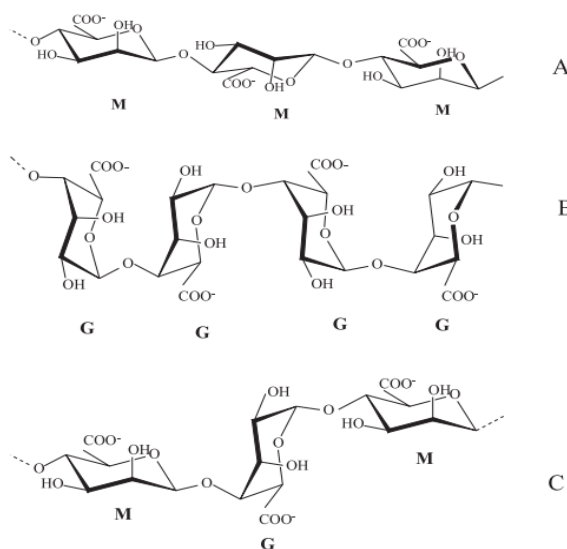
O alginato é amplamente utilizado tanto na indústria farmacêutica, quanto alimentícia. Este polissacarídeo possui baixo custo e características especiais como biocompatibilidade, bioadesividade, biodegradabilidade, condições brandas de gelificação e sensibilidade a distintas condições de pH, que também atraem interesses científicos diversos (SACCHETIN, P. C. S.; MORAES, A. M.; LEAL, C. A. G.; FIGUEIREDO, 2010; SURYA *et al.*, 2019; VARAPRASAD *et al.*, 2020).

Este biopolímero é extraído principalmente de algas marrons da classe *Phaeophyceae*, disponíveis naturalmente em áreas costeiras de vários países. Ele atua como componente estrutural na parede celular e nos espaços intracelulares, compreendendo cerca de 40% da matéria seca destes organismos, se apresentando na forma de um sal misto de cálcio-sódio-potássio do ácido algínico (GARCIA-CRUZ; FOGGETTI, 2008; VARAPRASAD *et al.*, 2020).

O alginato é um biopolímero heteropolissacarídeo aniônico formado por monômeros de ácido β -D-manurônico (M) e ácido α -L-glucurônico (G) unidos de forma linear por ligações glicosídicas $\alpha(1-4)$ resultando no ácido algínico, que pode conter três tipos de estrutura de blocos constituídos por monômeros individuais, ou seja, blocos

homopoliméricos (GGGG ou MMMM), e a mistura dos mesmos, blocos heteropoliméricos (GMGMGM) (Figura 1.4) (CAMPESE et al., 2007; FERNANDO et al., 2019; TAEMEH et al., 2020). Para os blocos G-G, os monômeros se organizam em forma de cadeira e estão unidos por ligação glicosídica do tipo $\alpha(1-4)$. No caso dos blocos M-M, o monômeros estão unidos por ligações glicosídicas do tipo $\beta(1-4)$ (GARCIA-CRUZ; FOGGETTI, 2008). As características físico-químicas do alginato dependem, especialmente, da sequência e composição monomérica, da massa molecular e dos grupos funcionais ligados (FERNANDO et al., 2019). A constituição monomérica também afeta as propriedades biológicas, em que alginatos com alto teor de M, por exemplo, apresentam propriedades imunogênicas e de produção de citocinas melhores do que alginatos com alto teor de G (HERNÁNDEZ-GONZÁLEZ; TÉLLEZ-JURADO; RODRÍGUEZ-LORENZO, 2020).

Figura 1.4 a) Estrutura dos blocos homopoliméricos: sequência M-M-M (A); b) sequência G-G-G (B); e c) dos blocos heteropoliméricos: sequência M-G-M que compõem o biopolímero alginato.



Fonte: Garcia-Cruz; Fogget (2008)

O ácido algínico é insolúvel em água à temperatura ambiente, tornando-se solúvel em temperaturas elevadas. Portanto, os sais do ácido algínico, produzidos quando íons H^+ do ácido algínico são substituídos por cátions monovalentes (como Na^+ , K^+ , NH_4^+), solúveis em água, são preferíveis para o emprego deste polímero na indústria de alimentos, cujo composto mais utilizado é o alginato de sódio (SA) (GARCIA-CRUZ; FOGGETTI, 2008). O derivado sódico é muito solúvel e possui importantes propriedades

reológicas como gelificação, viscosificação e estabilização de dispersões (VARAPRASAD et al., 2020). Além disso, o SA forma soluções aquosas viscosas com propriedades que dependem da massa molar, de outros componentes e de íons presentes. Por exemplo, a presença de íons de cálcio pode acarretar a insolubilidade do composto, resultando em filmes e géis explorados industrialmente. A viscosidade da solução diminui com o aumento da temperatura, formando gel estável em pH de 5,0 a 10,0 (CAMPESE et al., 2007; RUIZ-GARCÍA et al., 2013).

Ao entrar em contato com cátions divalentes, como o Ca^{2+} , este material pode sofrer gelificação ionotrópica, formando junções intercadeias e gerar nanopartículas, o que permite a incorporação de moléculas bioativas (fármacos, herbicidas, fungicidas etc.) em sua matriz polimérica, por meio de interações eletrostáticas, ligações de hidrogênio e interações de van der Waals (SILVA et al., 2010; UYEN et al., 2019). Além disso, este biopolímero também pode se ligar facilmente a uma variedade de íons metálicos mediante interações eletrostáticas e iônicas, em ligações covalentes e complexação (VARAPRASAD et al., 2020). Estas propriedades são prospectivas para diversos tipos de aplicações relevantes na indústria de alimentos e ciências de materiais, com destaque para as ciências médicas e áreas biomédicas (ALAVI; NOKHODCHI, 2020b; DHAMECHA et al., 2019; FERNANDO et al., 2019; HERNÁNDEZ-GONZÁLEZ; TÉLLEZ-JURADO; RODRÍGUEZ-LORENZO, 2020; TAEMEH et al., 2020; UYEN et al., 2019; VARAPRASAD et al., 2020).

1.3.3.3. Bionanocompósitos poliméricos CS/Mt

Os bionanocompósitos são uma classe importante de materiais híbridos constituídos, comumente, por biopolímeros e sólidos inorgânicos (ARORA; BHATIA; ATTRI, 2018). Eles devem possuir pelo menos um dos seus domínios de fase, uma dimensão em ordem de nanômetros, como característico dos nanocompósitos (SAWAI; ORGEL, 1975). Apesar da relevância da obtenção de bionanocompósitos com biopolímeros, a IUPAC estabelece que estes materiais podem ser compósitos formados por outros constituintes biológicos, como biomoléculas de baixo peso molecular e que inclui também micro-organismos, desde que as partículas estejam na faixa de dimensão estabelecidas de 1 a 100 nm (SHCHIPUNOV, 2012).

Desse modo, é comum a utilização do termo *bionanocompósitos poliméricos* para designar os materiais obtidos com biopolímeros. Estes materiais biodegradáveis, providos

de um amplo espectro de aplicações, vêm atendendo aos requisitos das “ciências verdes” e impulsionando desenvolvimentos científicos ambientalmente seguros, que prezam pelos recursos naturais e atenuam os impactos ecológicos inerentes à produção de materiais (ARORA; BHATIA; ATTRI, 2018).

Um biopolímero extensamente explorado para produção destes biomateriais é a, já mencionada, CS. Esse copolímero linear, de origem biológica, detém grande interesse em rotas de síntese devido, entre outras propriedades, à presença dos grupos funcionais (-OH) e (-NH₂) em sua estrutura, os quais são responsáveis pela interação com matrizes inorgânicas, viabilizando diversas estratégias de síntese. Quando interage com espécies de natureza inorgânica, a CS amplia a reatividade e o potencial de aplicação dos híbridos formados, visto que, é amplamente considerada como uma resina quelante aniônica (AIROLDI, 2008; SILVA; ANDRADE JR; CESTARI, 2010).

A CS possui caráter catiônico em soluções de ácidos diluídos, em virtude da protonação do grupo amino ($\text{pH} < \text{pK}_a \sim 6,3$), como exposto na Figura 1.4 (b). Nestas condições, este biopolímero é capaz de interagir com a Mt mediante processos de intercalação por reações de troca iônica, levando à formação de um bionanocompósito polimérico (DARDER; COLILLA; RUIZ-HITZKY, 2003, 2005; RUIZ-HITZKY; DARDER; ARANDA, 2005). O mecanismo de intercalação envolve, principalmente, a interação eletrostática entre os grupos amino protonados e as lamelas negativamente carregadas do argilomineral, além de formação de ligações de hidrogênio e outros tipos de interação (FRANÇA, D. B.; ALCÂNTARA, A. C.; SILVA-FILHO, E. C.; FONSECA, 2020; MESSA; SOUZA; FAEZ, 2020). Outra vertente comum é a modificação da matriz polimérica com partículas do argilomineral, em menor concentração, que também é uma via importante na obtenção híbridos (neste caso, inorgânico-orgânico) (DARDER; RUIZ-HITZKY, 2005).

A alta afinidade entre a CS e a Mt confere alta estabilidade ao biopolímero intercalado, contra processos de desorção ou degradação e, em consequência, estabilidade a longo prazo para os bionanocompósitos (DARDER; COLILLA; RUIZ-HITZKY, 2005). A tendência de formação de filme pela CS é reduzida em virtude da efetividade das interações com o argilomineral, o que provê robustos nanocompósitos tridimensionais que exibem, assim, maior disponibilidade de sítios ativos para possíveis aplicações (ALCÂNTARA; DARDER, 2018; DARDER; COLILLA; RUIZ-HITZKY, 2005).

Os procedimentos experimentais convencionais para obtenção dos bionanocompósitos poliméricos baseados em CS na Mt consistem na dispersão de ambos os materiais em soluções aquosas levemente ácidas, comumente soluções à 1% (v/v) de ácido acético glacial. O pH do meio é, comumente, ajustado para valores próximo de 5, em que 95% dos grupos amina primários da CS estão protonados, levando à solubilidade e ao caráter catiônico da CS. As rotas podem ser realizadas com ou sem aquecimento, com tempo de reação variante, geralmente, de 6 a 48 h (CELIS et al., 2012; DARDER; COLILLA; RUIZ-HITZKY, 2003).

Neste contexto, os parâmetros experimentais e estruturais dos materiais estão, diretamente, correlacionados à formação e às características finais dos nanocompósitos. Além disso, a concentração inicial do biopolímero empregado na rota síntese vai definir as proporções entre CS e Mt nos produtos resultantes, em que a escolha destes valores é fundamentada, usualmente, na CTC do argilomineral.

Em seu trabalho pioneiro, Darder, Colilla e Ruiz-Hitzky (2003) prepararam nanocompósitos com uma proporção CS/Mt de 0,25:1; 0,5:1; 1:1; e 2:1, em que os materiais ficaram em contato por agitação por 48 h. Os autores constataram que nas proporções 0,25:1 e 0,5:1, que correspondem a concentrações inferiores ao equivalente à CTC do argilomineral utilizado ($76,4 \text{ cmol}(+) \text{ kg}^{-1}$), ocorreu um aumento do espaçamento basal d_{001} , de 1,20 para 1,45, avaliado por difratogramas de raios X, indicando que o biopolímero foi intercalado em monocamada, visto que a espessura da lamela do argilomineral é cerca de 0,96 nm, podendo assim, acomodar a camada de CS com espessura de 0,38 nm. Nas concentrações maiores que o equivalente à CTC, observou-se um aumento da quantidade de CS nos nanocompósitos, novamente acompanhados de um aumento de d_{001} (2,00-2,09 nm). Tendo em vista que ao atingir o valor CTC, as interações eletrostáticas com mais moléculas do polissacarídeo serão reduzidas. Os autores atribuíram o ancoramento do excesso de biopolímero às interações do grupo amina e dos grupos hidroxilas da cadeia de CS. Assim, os grupos amino protonados nas unidades de glucosamina serão balanceados com ânions acetato da solução inicial utilizada na síntese, porque eles não compensam a carga elétrica no argilomineral. Isso indica que o excesso de biopolímero deve ser intercalado como uma bicamada, com uma das cadeias de CS como um sal acetato. Deste modo, a presença das espécies $-\text{NH}_3^+\text{Ac}^-$ pode conferir capacidade de troca aniônicas aos materiais CS/Mt (DARDER; COLILLA; RUIZ-HITZKY, 2003).

A possibilidade de inserção de quantidades maiores que o equivalente a CTC da Mt incentivou distintas investigações a explorarem a variação desse parâmetro e outras rotas de preparação destes bionanocompósitos (EL-SHERIF; EL-MASRY, 2011). Em estudo recente do presente grupo de pesquisa, Silva e colaboradores (2021) exploraram concentrações iniciais de CS acima da CTC, em uma faixa de 50 a 300%, em que se observou um aumento progressivo do d_{001} , entre 1,57 e 1,98, com o aumento da concentração, acompanhados por maiores percentuais de C e N, apontados pela análise elementar. Dessa forma, o aumento da concentração inicial favoreceu uma maior quantidade de CS nos híbridos finais. É meritório ressaltar o caráter inovador deste trabalho, que compreendeu novas rotas de síntese utilizando um reator de micro-ondas, com aquecimento (50°C), e um período relativamente curto (30 min), contudo, com efetividade equivalente às sínteses convencionais executadas em 48 h.

Yang et al. (2020b) também desenvolveram um protocolo de síntese com tempos relativamente curtos (0,5 a 1,5 h), em que uma solução do biopolímero e uma suspensão aquosa do argilomineral (tratada com ultrassom por 2 h) foram preparadas individualmente e, posteriormente, submetidas ao contato pela adição da solução de CS na suspensão do argilomineral, sob temperatura de 25 a 45°C.

Em uma investigação anterior, Celis et al. (2012) também exploraram um aumento da concentração inicial para valores acima do equivalente à CTC, todavia, neste relato, a concentração foi fixa em 500% da CTC, e um conjunto de outros parâmetros foram investigados. Dentre os parâmetros avaliados, estão temperatura, natureza do argilomineral e dos cátions interlamelares, pH e proporção de ácido acético nas soluções de iniciais que acarretam graus de protonação diferentes na estrutura da CS, e massa molar relativa do biopolímero, que resultaram na formação de seis nanocompósitos. Pela análise elementar, estimou-se que a quantidade de CS nas amostras obtidas variou em uma faixa correspondente a 42-478% da CTC da Mt. O relato demonstrou que o pH do meio reacional e a relação da quantidade de ácido acético presente na solução, foram os parâmetros que mais afetaram a quantidade de CS presente nos híbridos (CELIS et al., 2012). Em contrapartida, os resultados revelam que a temperatura e a quantidades de Mt e CS não acarretaram tal impacto, e pouco influenciaram na quantidade final de CS nas amostras. Constatou-se que, quando o pH da solução foi menor que o pKa (~6,3) da CS, raramente a quantidade do biopolímero ancorado correspondeu à valores maiores que a CTC. Em contraste, quando o pH da suspensão foi ajustado para valores abaixo do pKa da CS, a quantidade do biopolímero nos híbridos excedeu em muito a CTC do

argilomineral. De modo análogo, a redução da quantidade de ácido acético usada para dissolver o biopolímero de 30 mmol para 3 mmol, levou a um aumento significativo da quantidade de CS na amostra. Este efeito foi ainda mais pronunciado quando a argila utilizada era monoiônica ($\text{Na}^+\text{-Mt}$), em relação ao argilomineral com mistura de cátions ($(\text{Na}^+\text{Ca}^{2+})\text{-Mt}$) (CELIS et al., 2012). A Mt monoiônica saturada com Na^+ resultou em maiores quantidades de CS nos produtos, indicando que o Na^+ possivelmente foi substituído mais facilmente do que a mistura com íons Ca^{2+} presentes.

Ainda sobre o trabalho de Celis et al. (2012), é relevante analisar outros resultados para melhor explanação desse comportamento. Como esperado, em valores de pH abaixo do pK_a da CS, os processos de troca iônica são favorecidos devido à protonação do grupo amina ($-\text{NH}_3^+$) do biopolímero. Esta prospecção é corroborada com o deslocamento da banda de NH de 1590 cm^{-1} na CS de partida, para 1530 cm^{-1} nos híbridos obtidos. Em adição, essa observação foi muito menos pronunciada nas amostras com pH elevado e com menor concentração de ácido acético nas soluções de partida, indicando que a maior quantidade de CS ancorada na matriz inorgânica nestas situações foi dada por interações com a superfície externa da Mt, em que a maior parte do polímero se depositou, e o processo de intercalação foi menos relevante, haja vista a menor quantidade de grupos amino protonados. Esses apontamentos são reforçados pelas análises de DRX e MEV.

Em um recente trabalho, Salvé e colaboradores (2021) avaliaram a cinética de contato entre CS e Mt, por meio de dois protocolos de síntese. O primeiro ocorreu por adição direta de soluções de CS em suspensão de Mt, e o segundo compreendeu uma adição lenta das soluções por meio de uma bomba peristáltica ($0,3\text{ mL min}^{-1}$). Após a adição em ambos os protocolos, as suspensões de proporções variantes de CS e Mt (0,125:1; 0,5:1 e 1:1) permaneceram sob agitação em uma mesa vibratória por 48 h. O estudo demonstrou que a cinética lenta favorece, especialmente, à acessibilidade e à flexibilidade das cadeias dos polímeros fixadas na Mt. No entanto, a preparação pela adição direta, com maiores concentrações de CS, favoreceu a uma maior quantidade de biopolímero nos materiais resultantes e impactaram em uma melhor capacidade de adsorção para estes sólidos.

Nos aspectos estruturais, o grau de desacetilação na estrutura da CS e a carga em torno da camada da argila são parâmetros importantes. Essas propriedades influenciam, principalmente, a quantidade de biopolímero que será obtido nos híbridos, sem perder de vista, que são propriedades que podem, também, influenciar nos mecanismos de adsorção. Constatou-se que quando o grau de desacetilação aumenta de forma mais

acentuada (chegando a 90%), a quantidade de CS adsorvida na matriz inorgânica diminui (LERTSUTTHIWONG et al., 2012). Ademais, o aumento da carga lamelar da matriz inorgânica promove, com frequência, melhor quantidade adsorvida de CS, visto que, os processos de troca iônica e as interações superficiais podem ser amplamente favorecidas (KOUTSOPOULOU et al., 2020).

É preciso ressaltar que como se trata de materiais naturais, as características estruturais de ambos os materiais variam, condicionadas às formas de obtenção da matriz polimérica e à origem geológica do argilomineral. As propriedades relacionadas à estrutura também dependem das condições reacionais, portanto, os processos de síntese podem ter seus parâmetros e protocolos ajustados com projeção às propriedades desejadas para os materiais a serem obtidos e às aplicações propostas.

Os nanocompósitos baseados em CS/Mt apresentam ampla versatilidade de aplicação como processos de adsorção de poluentes e contaminantes ambientais, como corantes, fármacos e metais pesados (EL-KOUSY; EL-SHORBAGY; EL-GHAFFAR, 2020; JANG; LEE, 2019; KAMEDA et al., 2019; LI et al., 2019a; MA et al., 2019a; PEREIRA et al., 2017; SIRAJUDHEEN; MEENAKSHI, 2020; VIEIRA et al., 2018; ZHANG et al., 2020a), atividade antimicrobiana (GABRIEL et al., 2017; LAVORGNA et al., 2014; SEMLALI AOURAGH HASSANI et al., 2020), melhoramento das propriedades mecânicas e termomecânicas da matriz polimérica e/ou do argilomineral (LIU et al., 2019c), carregadores de substâncias ativas, como fármacos e fertilizantes (MESSA; SOUZA; FAEZ, 2020), embalagens de alimentos (PIRES; DE SOUZA; FERNANDO, 2018; WANG; JING, 2017; Y. KASIRGA, A. ORAL, 2012), dentre outras aplicações.

1.3.3.4 Bionanocompósitos poliméricos baseados em AS e Mt

O alginato é um polissacarídeo solúvel em água, passível à reticulação em soluções com cátions metálicos bivalentes, como Ca^{2+} e Mg^{2+} para produzir hidrogel, que é amplamente utilizado como um veículo para liberação controlada de substâncias de interesse, como fármacos e agroquímicos (FERNÁNDEZ-PÉREZ et al., 1999; GERSTL; NASSER; MINGELGRIN, 1998; ZHANG et al., 2020b). No entanto, a fraca resistência mecânica e a extensa propriedade de absorção de água resultam em comportamento de liberação não controlado e dificultam a aplicação prática desse polímero. Dessa maneira, a combinação com argilominerais, como a Mt, podem melhorar as propriedades

mecânicas e funcionais da matriz polimérica nativa pela formação de materiais híbridos (ZLOPASA et al., 2015).

O alginato forma interações com as superfícies da argila bentonita, por meio de interações eletrostáticas e covalentes, ligações de hidrogênio e processos de complexação, possibilitando combinações entre estes materiais para obtenção de bionanocompósitos poliméricos por diferentes protocolos de síntese (WANG et al., 2018a; XU et al., 2020). Na investigação de Zhang et al. (2020b), utilizou-se uma bentonita cálcica (Ca^{2+} -Mt) em diferentes proporções para modificar a rede polimérica de alginato na forma de hidrogel. A difratometria de raios X revelou a um aumento do espaçamento basal os híbridos de Mt-alginato formados ($d_{001} = 1,59$ nm), em relação ao argilomineral utilizado, Ca^{2+} -Mt (1,49 nm), indicando a intercalação de cadeias do biopolímero na matriz inorgânica. Ademais, constatou-se compatibilidade entre os componentes devido à formação de ligações de hidrogênio e interações eletrostáticas. Essas interações foram avaliadas pela análise de intensidade relativas das bandas de absorção nas regiões de 3626, 3406 e 1663, referentes a vibrações de alongamento dos grupos $-\text{OH}$ e grupos carboxilatos, nos espectros FT-IR dos híbridos. A avaliação da intensidade relativa mostrou que o aumento do conteúdo de argilomineral (5 a 20%) leva à formação de maiores interações entre os materiais, por meio de ligações de hidrogênio entre os grupos carbonila de alginato e os grupos hidroxila da bentonita, levando a uma redução da água adsorvida na superfície inorgânica (ZHANG et al., 2020b). Estes resultados foram concordantes com o estudo de Abdollahi et al. (2013).

Zlopasa et al. (2015) utilizaram os modelos de Maier-Saupe e de deformação (*Affine Deformation Model*) para calcular o grau de orientação da Mt nos materiais híbridos formados com o alginato. Esses modelos foram escolhidos como dois extremos plausíveis para analisar o ordenamento nanoestrutural dos bionanocompósitos de alginato em Mt. A teoria de Maier-Saupe é baseada em um tratamento de campo molecular de contribuições de longo alcance para o potencial intermolecular e ignora forças de interação de curto alcance (LUCKHURST; ANNONI, 1977). É baseado no potencial de campo médio que descreve a influência média que um ambiente nemático tem na orientação de uma única partícula (VAN DER VORST; PICKEN, 1990). Os nanocompósitos obtidos neste estudo apresentaram elevada transmitância de luz, notável flexibilidade mecânica, mesmo em cargas mais elevadas de Mt, devido à ordenação nas partículas no conteúdo dos materiais obtidos. Os resultados revelam um melhor ajuste para o modelo de deformação, em que se sugere que as interações entre alginato-Mt

ocorrem por meio da superfície de bordas positivas do Mt e do caráter aniônico do alginato.

Além das interações com a superfície periférica do argilomineral, os resultados de difratometria de raios X, novamente revelam a ocorrência do processo de intercalação do biopolímero (ZLOPASA et al., 2015), que implica na ocorrência de interações com a superfície interna. Neste sentido, Liang e colaboradores (2016) apontam as interações decorrentes da intercalação do alginato na Mt, para formação de nanocompósitos. Estas se fundamentam um efeito sinérgico de reações de reticulação com cátions interlamelares, Ca^{2+} , e em ligações de hidrogênio, em que se destaca que a geometria dos tetraedros (SiO_4) na superfície do filossilicato é benéfica para a formação desse tipo de interação, pois a disposição deles favorece ao aumento das interações interfaciais.

A reticulação do alginato com íons Ca^{2+} é amplamente conhecida e investigada, e, comumente, acarreta fortalecimento da interface dos materiais (DU et al., 2015; SHANG et al., 2016; SUN et al., 2012; YANG et al., 2013). Neste seguimento, as ligações de hidrogênio também são interações facilmente formadas, devido à presença de grande quantidade de grupos funcionais contendo oxigênio (-OH, -COO, -O-) nas cadeias da matriz biopolimérica (YU et al., 2020b). Reafirma-se, então, que mesmo diante de características aniônicas, os processos de intercalação do alginato em Mt são comuns na formação dos bionanocompósitos.

Os sistemas derivados de Bent e alginato podem ser aplicados em processos de remediação ambiental pela adsorção de poluentes orgânicos (GARMIA; ZAGHOUANE-BOUDIAF; IBBORA, 2018; WANG; ZHANG; HONG, 2018; XU et al., 2020), corantes (FABRYANTY et al., 2017; OLADIPO; GAZI, 2014), processos catalíticos (WANG et al., 2018a) e aplicações biológicas (SURYA et al., 2019).

O alginato é uma espécie de biopolímero com alto potencial de imobilização (LEE et al., 2018) que, combinado as propriedades adsorptivas da Bent, promovem ampliação da capacidade de retenção de espécies nos sistemas formados pela combinação destes materiais. Lee et al. (2016) mostraram que microcápsulas formadas por Bent e alginato são bastante prospectivas para o tratamento de ambientes contaminados com espécies radioativas, em que os materiais formados mostraram resultados positivos na adsorção de radionuclídeos de ^{137}Cs e ^{90}Sr .

Sistemas de bentonita-alginato na forma de esferas também foram utilizados com sucesso na adsorção de outros íons metálicos, Pb (II), Hg (II) (SELLAOUI et al., 2018), Cu(II) (TAN; TING, 2014; ZHANG et al., 2019), Cd(II) (HASAN; AHAMD, 2019) e

Cr(IV) (GOPALAKANNAN; PERIYASAMY; VISWANATHAN, 2016; ZHANG et al., 2020c) em sistemas de adsorção individuais e binários.

Ravi e Pandely (2019) também utilizaram um sistema bentonita-alginato na forma de microesferas para otimização da capacidade adsorptiva destes materiais frente ao corante azul de metileno. Em outro estudo recente, Oussalah et al. (2019) desenvolveram sistemas análogos, de esferas de bentonita-alginato, que também mostraram eficiência da remoção de corantes, catiônicos e aniônicos, como o azul de metileno e vermelho do Congo, cujas remoções foram de 99,65% e 86,2%, respectivamente, em um primeiro ciclo de adsorção.

Como descrito anteriormente, o alginato promove um ambiente químico adequado para carregamento de moléculas bioativas, além de ser um agente mucoadesivo e biodegradável, largamente, utilizado como polímero natural para a liberação controlada de drogas (HE et al., 2015; SABERI-RISE; MORADI-POUR, 2019; SELLAOUI et al., 2018; SURYA et al., 2019). Essas propriedades, associadas à possibilidade de formação de nanocompósitos com argilas e argilominerais, favorecem um amplo espectro de possibilidades para produção materiais funcionais.

1.3.3.5 Bionanocompósitos poliméricos de CS e SA em Mt

Os bionanocompósitos poliméricos apareceram, inicialmente, como uma alternativa ecologicamente viável para substituição dos nanocompósitos baseados em polímeros sintéticos e não biodegradáveis derivados do petróleo. No entanto, estes materiais vêm mostrando um potencial relevante para um extenso leque de aplicações na indústria de alimentos, áreas biomédica, elétrica e óptico-eletrônica, entre outras, que se fundamentam na biocompatibilidade desses materiais e propriedades mecânicas, térmicas, físico-químicas e de barreira (FRANÇA et al., 2020; NASROLLAHZADEH et al., 2021).

Em consequência dessas perspectivas, o interesse constante pelo desenvolvimento desses materiais vem desencadeando a promoção de diversos protocolos e rotas de síntese, que resultam na diversificação da disposição dos materiais obtidos (filmes, esferas, pós, espumas, membranas, entre outros), assim como, na combinação de outros componentes (surfactantes, reticulantes, silanos, etc.) com os biopolímeros e a Mt, ou mesmo a combinação de matrizes biopoliméricas (CS, SA, quitina, celulose, amido, goma, pectina, são amplamente utilizadas) diferentes com o argilomineral para formação

de bionanocompósitos (GHAZY; KHALIL; SENNA, 2020; HE et al., 2019; JIN et al., 2018; KANCI BOZOĞLAN; DUMAN; TUNÇ, 2021; KI; EBENEZER; LIM, 2019; KOUSER et al., 2018; NASROLLAHZADEH et al., 2021; PERIYASAMY; VISWANATHAN, 2019; WANG et al., 2020; YAN et al., 2020).

Neste seguimento, Azhar e Olada (2014) desenvolveram um sistema de liberação controlada do quimioterápico 5-fluorouracil, baseado em nanocompósitos de Mt, CS e alginato. Os efeitos da quantidade de argilomineral e do pH no meio de liberação, foram avaliados nos processos de liberação da droga. De acordo com o conjunto de resultados, o nanocompósito contendo 30% em massa da Mt no meio de liberação com pH 7,4, sustentou efetivamente a liberação do fármaco, em que 50% do fármaco foi liberado em cerca de 8h. O perfil de liberação do 5-fluorouracil desses sistemas de nanocompósitos formulados foi mais bem ajustado na modelagem cinética de Korsmeyer Peppas, indicando um mecanismo de difusão controlada.

Em outro trabalho, Wang et al. (2018c) desenvolveram um hidrogel com estrutura porosa e estável, baseado na combinação de poli(alcoolvinílico), SA, CS e Mt. Os espectros FT-IR, juntamente com as imagens de MEV, e análises térmicas, permitiram estimar uma estrutura com acentuado grau de porosidade, formada por interações eletrostáticas e ligações de hidrogênio entre os componentes. As propriedades do hidrogel formado promoveram eficiência na remoção de corante azul de metileno (137 mg do corante por grama do material) em pH igual a 8.

A combinação dos biopolímeros até então ressaltados, também foi explorada em outras investigações. Sathisaran e Balasubramanian (2020) desenvolveram grânulos baseados em compósitos de CS e alginato, em diferentes concentrações, como estratégia para liberação controlada do fertilizante químico, ureia. A entrada da ureia promoveu inchaço nos grânulos dos compósitos biopoliméricos, em que a retenção máxima ocorreu em pH 5,6. Estes compósitos mostram um maior ancoramento do fertilizante, em relação a compósitos de gelatina-alginato, contudo, a cinética de liberação foi mais rápida. A liberação controlada seguiu um mecanismo de difusão quase fickiano.

Em outro recente relato Pan et al. (2021), aerogéis de alginato/CS foram preparados usando métodos sol-gel seguido de liofilização. Os resultados mostraram que a adição de CS na solução de alginato formou uma rede compacta com cadeias moleculares mais emaranhadas, atribuída a interações eletrostáticas e reticulação não covalente entre as duas espécies de biopolímeros. Após o referido processo de reticulação, os materiais obtidos apresentaram melhoramento da estabilidade térmica e das

propriedades mecânicas, bem como, atividades antimicrobianas contra a *Staphylococcus aureus* e *Escherichia coli*.

Diante das discussões, a combinação de biopolímeros com a Mt para formação de novos bionanocompósitos é uma estratégia promissora para o desenvolvimento de novos materiais, em que a escolha dos componentes pode ser planejada de acordo com as pretensões específicas de investigação ou aplicação.

1.3.4 Híbrido baseados ZnO em Mt

1.3.4.1 Óxido de Zinco (ZnO)

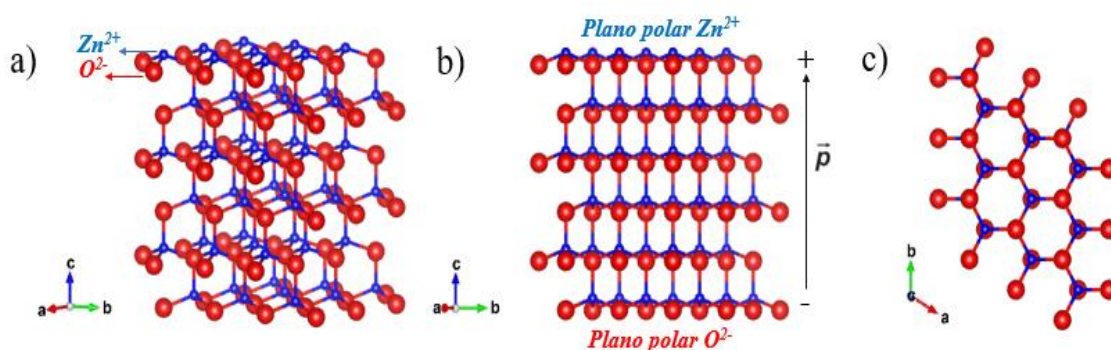
Nos últimos anos, nanomateriais de óxidos metálicos com morfologia e microestrutura controladas têm atraído amplo interesse devido às suas propriedades diferenciadas e possibilidade de desenvolvimentos científicos para aplicações diversas (GAO; LIU; DONG, 2021; ZHAO et al., 2020a, 2020b). Entre estes materiais, o óxido de zinco (ZnO) merece destaque, é um semicondutor e piezoelétrico, com ampla e ajustável energia de gap, gap de banda direta de 3,37 eV, com uma energia de ligação de excitação de 60 meV à temperatura ambiente, que é considerada alta quando comparada com outros semicondutores, e pode ser obtido por processos de crescimento cristalino simples e baixo custo (AHMAD; MAQSOOD, 2021; GAO; LIU; DONG, 2021).

Este óxido metálico possui propriedades físico-químicas singulares como alta transparência, estabilidade antirradiação, forte excitação ultravioleta e piezoeletricidade outrora mencionada (AZIZAH et al., 2020; WANG; SONG, 2006). Com a crescente escassez de energia e problemas de poluição ambiental, muitos desenvolvimentos científicos têm explorado as funções fotoquímicas, fotoelétricas e redox do ZnO para aplicações em processos de remediação ambiental, engenharia e recursos energéticos, com destaque para nanodispositivos como diodo emissor de luz, fotodetectores e aplicações em células solares (AHMAD; MAQSOOD, 2021; GOKTAS; GOKTAS, 2021).

O ZnO é um material extensamente funcional e geralmente é aplicado de forma independente, como pó ou, com crescente destaque, em nanopartículas, enfatizando que as configurações de nanoestruturas apresentam diversidade de morfologia multidimensional e acentuada controlabilidade (HAMMAD et al., 2020; HU et al., 2020; TIAN et al., 2003; WANG, 2004). Muitas das propriedades promissoras do ZnO mantêm

dependência dos seus aspectos estruturais, desse modo, este óxido é considerado pertencente à família de óxido-semicondutor (II-VI), apresenta como estrutura cristalina mais estável a estrutura hexagonal wurtzita, como disposto na Figura 1.5 (c), cada cátion Zn^{2+} é rodeado por quatro ânions O^{2-} coordenados tetraedricamente (Figura 1.5 (a)), essa disposição é típica de ligações covalentes com *hibridização* sp^3 , no entanto as ligações possuem acentuado caráter iônico (AHMAD; MAQSOOD, 2021; CONSONNI; LORD, 2021). As características polares devido ao caráter iônico ($\text{Zn}^{2+}-\text{O}^{2-}$) tornam os planos cristalinos do Zn^{2+} e do O^{2-} eletricamente carregados, conferindo à estrutura do ZnO um momento dipolar (Figura 1.6 (b)) e características típicas deste material, como as propriedades piezoelétricas (CONSONNI; LORD, 2021; LIMA et al., 2008; THANG; PACCHIONI, 2018).

Figura 1.5 a) Estrutura hexagonal da wurtzita do ZnO. Esferas vermelhas correspondem aos íons O^{2-} ($r = 0,137 \text{ nm}$) e as esferas azuis correspondem aos íons Zn^{2+} ($r = 0,074 \text{ nm}$); b) vista lateral ao longo do eixo-c evidenciando o momento dipolar formado; c) vista ao longo do eixo-b evidenciando disposição hexagonal na estrutura wurtzita



Fonte: próprio autor

O tamanho de partícula e a morfologia do cristal desempenham um papel determinante nas aplicações do ZnO, que têm sido marcadamente voltadas para o desenvolvimento de nanoestruturas (AHMAD; MAQSOOD, 2021; ORTIZ-CASAS et al., 2021; WANG; SONG, 2006). As nanopartículas de ZnO podem ser obtidas por muitos métodos, comumente pouco dispendiosas (PRASAD et al., 2021), entre as quais pode-se destacar o sol-gel (PAL; SARKAR; GIRI, 2015), estado sólido (ZAMIRI et al., 2014) e co-precipitação (LANJE et al., 2013). Outras técnicas e métodos de destaque são evaporação térmica (KONG; WANG, 2003; PAN; DAI; WANG, 2001; UMAR et al., 2007), deposição física e química de vapor (HU et al., 2003; MENSAH; KAYASTHA; YAP, 2007), epitaxia em fase de vapor e em compostos organometálicos (KO; WORD;

GODINEZ, 2005), deposição de plasma em micro-ondas (ZHANG et al., 2003b), deposição de banho químico, nucleação heterogênea em solução mista e/ou aquosa (LIMA et al., 2008; VISWANATHA et al., 2007), e método hidrotérmico (ÇAVAS, 2018; CHEN et al., 2006).

Não descartando a relevância individual de cada método, os métodos hidrotérmicos têm se configurado como uma estratégia bem-sucedida para formação de monocristais de ZnO, com tamanho de partícula controláveis, altamente cristalinas e de baixa aglomeração (BASNET; CHATTERJEE, 2020; GUO et al., 2002; HU et al., 2007; OBREJA et al., 2019; YONETA et al., 2006). Nesta perspectiva, uma variação desta técnica, a síntese hidrotérmica por micro-ondas, demonstra perspectivas de grande interesse prático, como aceleração do processo de cristalização, aumentando a taxa de nucleação, que leva a formação de partículas mais finas com distribuição homogênea (AHMAD et al., 2021; KOMARNENI; BRUNO; MARIANI, 2000; LIMA et al., 2008). Ademais, a utilização de reatores de micro-ondas em rotas hidrotérmicas são uma promessa para obtenção de metodologias mais simples e ambientalmente seguras, que combinam alta pressão e elevadas temperaturas de curtos a longos períodos de tempo em sistemas fechados, e podem prover aumento da eficiência de síntese, melhoramento das propriedades dos nanomateriais obtidos e denotando rotas menos dispendiosas (MENG et al., 2016; OLIVEIRA et al., 2021; ZHU; HANG, 2013).

Desse modo, a versatilidade de possibilidades e simplicidade de obtenção combinadas às propriedades especiais e variedades de nanoestruturas possíveis configura o ZnO como um material prático e o dotam de uma ampla perspectiva de aplicações em áreas de interesse atual como armazenamento de energia (BORO et al., 2018), eletrônica, óptica (ZHANG et al., 2022), fotocatalise (GOKTAS; GOKTAS, 2021; GONÇALVES et al., 2022; KUMAR; KAVITHA, 2021; PATIAL et al., 2021) e aplicações biológicas (PRASAD et al., 2021).

1.3.4.2 Materiais híbridos ZnO/Mt

O ZnO é indiscutivelmente promissor e detém um leque de aplicações cada vez mais abrangente, no entanto, este material encontra alguns entraves práticos de aplicação, como instabilidade em condições ácidas, que pode gerar desativação rápida das propriedades fotocatalíticas, problemas de agregação e dentre outros problemas com seu uso em massa, além as dificuldades da implementação de nanopartículas, que podem

gerar problemas técnicos durante e após os processos de aplicação (MIHAI et al., 2010; ZYOUD et al., 2017). Diante deste cenário, a fixação do ZnO em suportes inorgânicos pode prolongar propriedades interessantes para aplicações práticas específicas, como sua vida útil e reutilização do material, por exemplo, como fotocatalisador (FATIMAH; WANG; WULANDARI, 2011). Assim, diversos trabalhos voltaram-se à preparação ou impregnação do ZnO em suportes inorgânicos estáveis, como carvão ativado, hidróxidos duplos lamelares, sílica, zeólitas, e argilominerais presentes em argilas (HYUNG JUN et al., 2004; K. et al., 2006; ZHAI et al., 2010; ZHI et al., 2010).

Dentre os suportes inorgânicos utilizados, mais uma vez, dar-se-á destaque ao argilomineral Mt, que devido suas propriedades singulares como alta área superficial, expansibilidade e capacidade de troca iônica, fornece versatilidade de síntese e/ou impregnação do ZnO em sua matriz, e formação de materiais híbridos com propriedades melhoradas, atribuídas ao sinergismo entre os materiais componentes (FATIMAH; WANG; WULANDARI, 2011).

Muitos métodos de síntese bem-sucedidos para formação dos híbridos ZnO/Mt têm sido relatados. Hur et al. (2006) utilizaram uma rota hidrotérmica, que comumente consiste no trabalho com sistemas a elevada pressão permitindo a manutenção do solvente no estado líquido mesmo em temperaturas elevadas, comumente, a formação pode ocorrer em temperaturas bem menores do que em processos que utilizam calcinação, o que pode permitir maior controle no processo de formação de partículas. Desse modo, os autores sintetizam os híbridos ZnO/Mt por meio de uma reação hidrotérmica entre a suspensão coloidal de Mt esfoliada e solução do acetato de zinco. Os produtos obtidos apresentaram expansão do espaçamento basal do argilomineral devido a intercalação do ZnO, e observou-se um empilhamento dos cristalitos dos nanohíbridos semelhante a “castelo de cartas” referentes a estrutura de nanocristais do tipo wurtzita, formando uma heteroestrutura mesoporosa do tipo 1:1 (HUR et al., 2006).

Farias et al. (2015) depositaram ZnO, e outros óxidos em bentonitas em sua forma natural e ativadas com ácido, pelo método solvotérmico assistido em micro-ondas, para formação de materiais aplicações na produção de biodiesel.

Ye et al. (2015) desenvolveram o híbrido ZnO/Mt por hidrólise alcalina, que é um método de síntese simples, direto e que comumente não exige condições de menor temperatura em relação à estratégias hidrotérmicas. Os autores propõem a síntese na presença de ureia, que pode ser removida por lavagem, para evitar maior demanda energética nos processos de secagem, como ocorre quando se utiliza dimetilsufóxido

como solvente (JÓZSEF et al., 2004). A rota em questão, levou ao sucesso na formação do híbrido ZnO/Mt, que ainda, demonstrou uma capacidade fotocatalítica para degradação do fenol de 88,5%, que é mais alta que o ZnO livre, 56% (YE et al., 2015).

No estudo de Fatimah, Wang e Wulandari (2011) um método sol-gel foi empregado para preparação do híbridos ZnO/Mt. O método consistiu na pré-intercalação do cloreto de cetiltrimetilamônio (CTMACl) para dotar de propriedades organofílicas a superfície do argilomineral e para expandir a distância entre as camadas da Mt para uma melhor dispersão do óxido. A solução precursora de Zn^{2+} (mistura de cloreto de zinco e hidróxido de sódio em isopropanol) foi lentamente adicionada a suspensão de Mt até a carga desejada. Após o tempo de reação, e separação o sólido foi calcinado 500°C por 4h sob N_2 . As caracterizações demonstraram que as partículas ZnO se apresentaram bem distribuídas na superfície da Mt, de modo que, os híbridos apresentaram uma menor energia de gap, que combinando a capacidade de adsorção dos compósitos, culminou em uma melhor e mais rápida capacidade de degradação fotocatalítica para o corante azul de metileno (MB), em relação ao óxido livre.

No trabalho de Zyoud et al. (2017), as nanopartículas de ZnO foram depositadas quimicamente na Mt, para a formação do híbrido ZnO, por um processo de precipitação. Nesta rota, a argila foi dispersa em hidróxido de sódio e o precursor de zinco (acetato de zinco 100 mL a $0,39 \text{ mol dm}^{-3}$) foi gotejado lentamente. Posteriormente o sólido foi recolhido, lavado até a neutralidade, e calcinado a 450°C sob ar. Os materiais obtidos foram submetidos a processos de recozimento, sob a mesma temperatura. O compósito ZnO/Mt resultante, apresentou alta eficiência como adsorvente e catalisador da fotodegradação de tetraciclina, com até 94% da quantidade bruta deste fármaco contaminante completamente mineralizada. Esses resultados foram superiores ao ZnO obtido como controle no presente trabalho, assim como, amostras comerciais deste óxido.

A reatividade do argilomineral abre um leque opções para adaptações ou novas rotas de síntese dos híbridos com ZnO. A exemplo, Abubakar et al. (2017) misturaram previamente o precursor de zinco com alginato de sódio, certamente vislumbrando explorar as interações deste biopolímero com a Mt, já bem estabelecidas na literatura, como um facilitador para deposição do zinco. Após a reação e separação, o pó resultante foi calcinado a 500°C , eliminando o biopolímero. Novamente, o material ZnO/Mt formado demonstrou propriedades melhoradas, em reação aos seus componentes individuais, ZnO ou Mt, no presente relato para adsorção de íons Pb^{2+} e Cu^{2+} . Diante

destes relatos é possível constatar a versatilidade de possibilidades obtenção dos híbridos ZnO/Mt e sua relevância para processos de remediação ambiental.

Outro campo de interesse crescente para aplicações destes híbridos é a produção de agentes antimicrobianos. Ao longo dos desenvolvimentos científicos na área, o zinco deteve menos exploração em perspectivas antimicrobianas, principalmente porque os valores de concentração inibitória mínima (CIM) de seus compostos e derivados são comparativamente mais altos do que outros metais antimicrobianos bem consolidados, como a prata, portanto o uso substancial do precursor de zinco para obtenção de atividade antimicrobiana comumente é maior ou próximo das concentrações limites (ESPITIA; OTONI; SOARES, 2016; ROY; JOSHI; BUTOLA, 2019; VALERINI et al., 2018). No entanto, este possível entrave tem se tornado um detalhe irrelevante diante de alguns fatores, como a toxicidade dos agentes antimicrobianos tradicionais e seus derivados (HACKENBERG et al., 2011; UYGUR et al., 2009). Em contrapartida, o zinco, além de biocompatível, é essencial ao corpo humano, atuando no crescimento, fortalecimento do sistema imunológico, atua como antioxidante, sendo considerado seguro aos tecidos humanos (ROY; JOSHI; BUTOLA, 2019). Além disso, derivados deste metal, como seu óxido, ZnO, vem demonstrando eficiência e características promissoras no desenvolvimento de materiais antimicrobianos (ALAVI; NOKHODCHI, 2020a).

Nesta perspectiva, e diante da ação biocida extensamente descrita do ZnO (KUMAR et al., 2017), a formação de híbridos com a Mt, novamente, oportuniza versatilidade de síntese na produção de novos agentes antimicrobianos, melhoramento das propriedades antimicrobianos do óxido metálico, exploração de novas heteroestruturas, formação de materiais estáveis e passíveis a menores entraves para aplicação (LIU et al., 2021; POURABOULGHASEM et al., 2016). Desse modo, diversos trabalhos têm apontado desenvolvimentos nesta perspectiva com resultados promissores, como apresentado na Tabela 1.1.

Tabela 1.1 Atividade antimicrobiana de materiais híbridos derivados de ZnO e Mt.

Material	Rota de Síntese*	Método de avaliação da atividade antimicrobiana	Atividade antimicrobiana, CIM (mg L ⁻¹) e/ou Porcentagem de inibição (%)	Referência
Cu ²⁺ -ZnO/CP-Mt ¹	Troca iônica Zn ²⁺ (0,8 CTC, 24h), tratamento com NaCO ₃ (3,6 CTC, 2h) e calcinação (300°C).	Ensaio de adsorção de bactérias	de Adsorção de <i>E. coli</i> (>80% 10 mg mL ⁻¹ material, 2 mg mL ⁻¹ <i>E. coli</i> (peso úmido), 1 mol L ⁻¹ NaNO ₃ , 40°C por 90 min)	(MA; YANG; XIE, 2010)
ZnO/Ag-Mt	Reação de interação de ZnO comercial com Mt ativada e Ag-Mt em micro-ondas (500W, 60°C por 20 min)	Método de difusão em disco.	de Atividade antibacteriana (para o método aplicado) frente à <i>E. coli</i> e <i>Enterococcus faecalis</i> .	(MOTSHEKGA et al., 2013)
CS/ZnO/Ag-Mt	Método descrito em (MOTSHEKGA et al., 2013)	Teste em água contamina sintética, teste de adsorção de bactérias, método de difusão em disco.	Atividade antibacteriana (para ensaios propostos) frente à <i>E. coli</i> e <i>E. faecalis</i> .	(MOTSHEKGA et al., 2015)
CS-g-PANi/ZnO/Mt ²	Reação de interação do ZnO, Mt e CS-g-PANi	Método de difusão em disco.	Ação inibitória (para o método aplicado) frente a <i>E. coli</i> e <i>S. aureus</i> .	(SAMZADEH-KERMANI; MIRI, 2015)
ZnO/Mt	Troca iônica ZnSO ₄ .5H ₂ O e calcinação (550-	Método de microdiluição e método de	de 99,94 – 99,98% <i>S. aureus</i> e <i>E. coli</i> .	(POURABOULGHASEM et al., 2016)

	560°C por 10 – 90 min)	contagem de colônias		
HDPE/ZnO/Mt ³	Troca iônica com Zn ²⁺ (12 CTC, 60°C, 6h) e redução (NaOH 100 mL, 0,4 mol L ⁻¹ , 8h)	Método do disco de difusão e método de contagem de colônias	de 97,3% para <i>E. coli</i> ; e 98,2% para <i>S. aureus</i> ; Atividade fungicida <i>A. niger</i> .	(ROY; JOSHI; BUTOLA, 2019)
PPy/ZnO/Mt ⁴	Fotopolimerização <i>in situ</i> na presença de pirrol	Método de diluição em ágar nutriente em placas.	0,03 mg mL ⁻¹ para <i>E. coli</i>	(JLASSI et al., 2020a)
Co-ZnO/QDs/C-Mt ⁵	Precipitação química	Método de microdiluição, teste de inibição em placas e teste de adsorção.	97,9% para <i>E. coli</i> ; 95,6% para <i>S. aureus</i> ; 88,0% para <i>Asperfillus flavus</i>	(LIU et al., 2021)
-ZnO/Mt -ZnO/Cu ²⁺ /Mt -ZnO/Cu ²⁺ -CS/Mt	Precipitação química e calcinação 125°C.	Método de microdiluição	-ZnO/Mt: 4,0 mg L ⁻¹ para <i>S. aureus</i> e <i>E. coli</i> , 8,0 mg L ⁻¹ para <i>Salmonella typhimurium</i> ; -ZnO/Cu ²⁺ /Mt: 1,0 mg L ⁻¹ para <i>S. aureus</i> , 2,0 mg L ⁻¹ <i>E. coli</i> , 8,0 mg L ⁻¹ para <i>S. typhimurium</i> ; -ZnO/Cu ²⁺ -CS/Mt: 0,5 mg L ⁻¹ para <i>S. aureus</i> , 1,0 mg L ⁻¹ <i>E. coli</i> , 2,0 mg L ⁻¹ para <i>S. typhimurium</i> ;	(MA et al., 2021)

*Descrição simplificada para preparação dos híbridos ZnO/Mt, para descrição dos híbridos mais complexos vide os respectivos artigos.

¹ZnO/Mt modificado com Cu²⁺ (0,6 CTC), seguido da adição de cetilpiridínio (CP) (0,4 CTC).

²Nanocomposito baseado em quitosana enxertada com polianilina (CS-g-PANi), ZnO e Mt.

³Polietileno de alta densidade (HDPE) modificado com ZnO/Mt em 5% em massa.

⁴Nanocompósito baseado em ZnO, Ag⁺ e pirrol em bentonita silanizada com 3-aminopropiltrietoxissilano (APTES).

⁵Híbrido baseado ZnO dopado com cobalto em Na-Mt modificada com brometo de cetiltribuifosfônio (CTPB).

Fonte: próprio autor

Ademais, os híbridos apresentam eficiência superior ao ZnO e transpõem entraves práticos, ressaltando a importância da combinação com a Mt para otimização de aplicações do ZnO.



Capítulo II

***Adsorção de tetraciclina
em nanocompósitos de
quitosana-alginato-
bentonita e sua atividade
antimicrobiana***

2.1. Introdução

As atividades antrópicas têm resultado no lançamento contínuo de efluentes aquosos com substâncias poluentes, classificadas como contaminantes emergentes, de difícil remoção, principalmente nas indústrias farmacêuticas e farmacêuticas (FRANÇA et al., 2022; K'OREJE et al., 2020). A presença de fármacos na água, mesmo em quantidades vestigiais, pode comprometer a integridade dos ecossistemas aquáticos e representar alto risco à saúde pública (CHAVES et al., 2020). Diferentes classes de drogas farmacêuticas são encontradas em corpos d'água naturais, e antibióticos como as tetraciclinas são comumente detectados (HUANG et al., 2022; ZHAO et al., 2022). Tetraciclina foi encontrada em rios com organismos aquáticos no Brasil em concentrações de 10 ng L^{-1} , e em concentrações de até 116 ng L^{-1} em outros países como Gana, África do Sul, Índia e Espanha (FRANÇA et al., 2022).

A presença de fármacos no meio ambiente está associada ao tratamento inadequado de esgoto, ineficiência dos métodos convencionais de tratamento de água, eliminação de drogas por meio de excreções e descarte e uso inadequados de medicamentos (DOMINGO-ECHABURU et al., 2022; RAMÍREZ-MALULE; QUIÑONES-MURILLO; MANOTAS-DUQUE, 2020; WILKINSON et al., 2022).

Além dos riscos aos ecossistemas, a presença de antibióticos e seus metabólitos no ambiente contribui diretamente para a resistência bacteriana, que é uma problemática relevante na medicina humana e veterinária (PATEL et al., 2019; BASSETTI et al., 2022). Antibióticos em efluentes aquosos podem prover doses subterapêuticas a microrganismos, resultando em cepas bacterianas resistentes (ARSAND et al., 2020; ONALENNA; RAHUDE, 2022).

Estratégias eficientes para remoção de produtos farmacêuticos de ambientes aquáticos são baseadas em tratamentos terciários baseados em processos físico-químicos, como adsorção, fotólise, degradação induzida por luz ultravioleta, osmose reversa, nanofiltração e oxidação química (convencional e avançada) (DE BOER et al., 2022; SRINIVASAN, 2011). No entanto, as estações de tratamento de águas residuais em vários países geralmente não possuem essas tecnologias devido aos altos custos associados (MACHADO et al., 2016). Assim, torna-se imprescindível a implantação de tecnologias de tratamento de baixo custo e de fácil acesso que promovam o saneamento adequado e a descontaminação dos efluentes lançados nos corpos hídricos (BOXALL et al., 2012). A adsorção de poluentes usando materiais naturais é uma alternativa promissora para a

remoção de poluentes de difícil tratamento, como produtos farmacêuticos, para perspectivas de remediação ambiental (AL-KHAZRAJY; BOXALL, 2016; DE BOER et al., 2022).

Os minerais argilosos estão entre os adsorventes mais proeminentes para adsorção de fármacos, pois possuem características singulares para serem utilizados no tratamento de água e efluentes aquosos contaminados (MAGED et al., 2020). A Mt é um adsorvente abundante e de baixo custo que apresenta boa eficiência na remoção de diferentes espécies de moléculas farmacológicas da água (BIZI; EL BACHRA, 2020; DEL MAR ORTA et al., 2019; GULEN; DEMIRCIVI, 2020).

A modificação química do Mt pode modificar seu desempenho de adsorção (DE OLIVEIRA et al., 2022; SANTOS et al., 2020). Por exemplo, a incorporação de biopolímeros CS e SA em Mt pode modificar a estrutura e a carga da superfície do argilomineral devido à inserção de novos sítios de adsorção com base nas características dos grupos funcionais das estruturas biopoliméricas (DAI et al., 2020; EL-KOUSY; EL-SHORBAGY; EL-GHAFFAR, 2020).

A combinação dos dois biopolímeros, SA e CS com a Mt resulta em uma sinergia que aumenta a capacidade de adsorção do Mt e amplia a aplicabilidade de matrizes poliméricas em diferentes condições experimentais, por exemplo, em amplas faixas de pH e temperatura (DAI et al., 2020; PAN et al., 2021). Conforme relatado na literatura, os nanocompósitos de carboximetil CS Na-Mt adsorveram 48,10 mg g⁻¹ de tetraciclina por meio de troca iônica e interações eletrostáticas entre a molécula de droga carregada negativamente e o biopolímero carregado positivamente em pH 4,0–7,0 (MA et al., 2019b). Membranas mistas de poli(fluoreto de vinilideno)/polianilina-Mt adsorveram 51,0 mg g⁻¹ de TC a 25 °C e pH 6,0 em um experimento de filtração-adsorção de fluxo cruzado, com regeneração de 81% (NGUYEN et al., 2020). Amaly et al., (2022) incorporou partículas de Mt hospedando azul de metileno em um aerogel de celulose microcristalina e o usou como adsorvente e catalisador para remoção de tetraciclina com 97% de eficiência em 20 min e o reutilizou por 10 ciclos.

No presente capítulo, nanocompósitos modificando bentonita de sódio (Na-Bent) com CS e SA foram preparados, usando dois métodos: contato direto dos materiais em condições ambiente, e o método de aquecimento assistido por micro-ondas a 50 °C por 30 min. O objetivo foi desenvolver adsorventes simples e ambientalmente seguros a partir de materiais naturais, investigando diferentes rotas de síntese. Ademais, a capacidade de adsorção dos nanocompósitos de TC em água foi avaliada pela primeira vez para os

adsorventes obtidos. Portanto, dois novos aspectos foram investigados: a preparação de nanocompósitos por meio de aquecimento por micro-ondas, comparando com rotas convencionais de síntese, e a capacidade de adsorção dos nanocompósitos em comparação com a do mineral argiloso puro, principalmente em baixas concentrações de drogas, considerando que os poluentes emergentes são encontrados em traços ou em baixas concentrações em água (FRANÇA et al., 2022). Os efeitos da dosagem do adsorvente, tempo de contato e concentração inicial do fármaco no desempenho de adsorção dos nanocompósitos foram sistematicamente investigados em um pH fixo.

Ainda no escopo do presente trabalho, a atividade antimicrobiana dos sólidos após o processo de adsorção foi investigada diante duas espécies bacterianas, Gram-negativa e Gram-positiva. Essa perspectiva final toca uma proposta importante e que apresenta carência na literatura, a destinação de materiais após os processos de aplicação. Os interesses científicos atuais, em vistas socioeconômicas e ambientais, prezam por reutilização e destinação de materiais aplicáveis. Por este ângulo, a investigação da atividade antimicrobiana dos materiais adsorventes utilizados, promove possíveis processos de destinação, além de diversificar a possibilidade de utilização dos híbridos obtidos em uma área de grande impulsionamento científico e interesse social, o desenvolvimento de materiais com propriedades antimicrobianas.

2.2 Metodologia experimental

2.2.1 Materiais e reagentes químicos

A bentonita sódica (Na-Bent) utilizada neste trabalho foi obtida da empresa Bentonisa do Nordeste AS. As características do Na-Bent foram previamente avaliadas. A composição da amostra foi de SiO₂ (52,9%), Al₂O₃ (18,3%), Fe₂O₃ (3,9%), TiO₂ (0,2%), CaO (0,01%), MgO (2,5%), Na₂O (2,6%) e K₂O (0,2 %) (BRITO et al., 2018a), e uma capacidade de troca catiônica (CTC) de 74,6 cmol(+)/kg (BRITO et al., 2018a). A TC (CAS 64-75-5, >95%, Sigma-Aldrich), CS (peso molecular médio, obtido a partir de 75% de quitina desacetilada de casca de camarão, Sigma-Aldrich), SA (de algas marrons com 49,5% de resíduos de ácido β -D-manurônico e 50,5% de resíduos de ácido α -L-gulurônico, Sigma-Aldrich), hidróxido de sódio (99%, Neon) e ácido acético (99,8%, Neon) foram usados em condições comerciais. Todos os materiais foram usados como

recebidos, sem tratamentos ou purificação prévia. Todas as preparações foram realizadas em água destilada.

2.2.2 Preparação dos nanocompósitos CS/Na-Bent

As reações foram realizadas utilizando quantidades de CS correspondentes à 100%, 200% e 300% da CTC da Na-Bent. As soluções de CS foram preparadas pela dissolução do biopolímero em uma solução de ácido acético 1% (v/v) e ajustadas a pH 5,0 com uma solução de NaOH 10 mol L⁻¹, com base nas metodologias utilizadas na literatura (DARDER; COLILLA; RUIZ-HITZKY, 2003; HU et al., 2016).

Uma massa de 2,00 g da Na-Bent foi pré-expandida em 100 mL de água destilada, sob agitação à temperatura ambiente por 24 h. Na sequência, 100 mL da solução de CS em cada proporção em relação à CTC da argila foi adicionada lentamente a dispersão de argila e o sistema foi mantido sob agitação mecânica por 24 h. Os sólidos foram separados por centrifugação, lavados com água destilada, secos a 50 °C em estufa e desaglomerados até 0,074 mm (200 mesh). Os sólidos obtidos foram denominados de CS/Na-Bent1, CS/Na-Bent2 e CS/Na-Bent3, que correspondem às concentrações de CS em 100%, 200% e 300% da CTC da Na-Bent, respectivamente.

2.2.3 Preparação dos nanocompósitos SA/CS/Na-Bent

Uma amostra de 2,00 g dos híbridos obtidos da reação anteriormente descrita [CS/Na-Bent(1,2,3)] foi dispersa em 100 mL de água destilada por agitação magnética. Posteriormente, uma solução preparada com SA (10% m/m) em água destilada foi adicionada lentamente nas respectivas dispersões dos híbridos iniciais, e o sistema foi mantido sob agitação magnética por 24 h à temperatura ambiente, utilizando-se de adaptações de metodologias dispostas na literatura (CHIEW et al., 2016; TRAN et al., 2015). Os sólidos foram separados por centrifugação, lavados com água destilada, secos a 50 °C em estufa e desaglomerados até 0,074 mm. Os sólidos obtidos foram denominados de SA/CS/Na-Bent1, SA/CS/Na-Bent2 e SA/CS/Na-Bent3, que correspondem as designações previamente dispostas dos sólidos precursores, respectivamente.

2.2.4 Preparação dos nanocompósitos CS/Na-BentMW em reator de micro-ondas

As reações foram realizadas utilizando uma quantidade de CS correspondente a 100%, 200% e 300% da capacidade de troca catiônica da Na-Bent, preparadas conforme descrito no item 2.2.2.

Uma massa de 2,00 g da Na-Bent foi pré-expandida em 100 mL água destilada, no reator hidrotérmico de micro-ondas modelo RMW-1 IS-TEC, operando a 1100 W e 2,45 GHz a 50 °C, durante 10 min sob uma taxa de aquecimento de 10°C min⁻¹. Na sequência, 100 mL da solução de CS foi adicionada lentamente a dispersão de argila e o sistema foi homogeneizado e submetido ao aquecimento no reator de micro-ondas a 50 °C durante 30 min, sob uma taxa de aquecimento de 10°C min⁻¹, como descrito em Silva et al. (2021). Os sólidos obtidos foram separados por centrifugação, 8500 rpm por 5 min, sendo posteriormente lavados com água destilada, secos a 50 °C em estufa e desaglomerados até 0,074 mm. Os sólidos obtidos foram denominados de CS/Na-Bent1MW, CS/Na-Bent2MW e CS/Na-Bent3MW que correspondem as concentrações de CS em 100%, 200% e 300% da CTC da Na-Bent, respectivamente.

2.2.5 Preparação dos nanocompósitos SA/CS/Na-BentMW em reator de micro-ondas

Uma amostra de 2,00 g dos híbridos obtidos da reação previamente descrita [CS/Na-Bent(1,2,3)] foi dispersa em 100 mL de água destilada por agitação magnética. Posteriormente, uma solução preparada com SA (10% m/m) em água destilada foi adicionada lentamente nas respectivas dispersões dos híbridos iniciais, e o sistema foi submetido ao aquecimento no reator de micro-ondas até 50°C, durante 30 min sob uma taxa de aquecimento de 10°C min⁻¹. Os sólidos obtidos foram separados por centrifugação, sendo posteriormente lavados com água destilada, secos a 50 °C em estufa, desaglomerados até 0,074 mm. Os sólidos obtidos foram denominados de SA/CS/Na-Bent1MW, SA/CS/Na-Bent2MW e SA/CS/Na-Bent3MW, que correspondem as designações previamente dispostas para os sólidos precursores, respectivamente.

2.2.6 Caracterizações

Os padrões de difração de raios X (DRX) dos nanocompósitos foram obtidos usando um difratômetro modelo Lab Shimadzu X/XRD 6000 usando uma fonte de

radiação Cu-K α ($\lambda = 0,15406$ nm) operando a 40 kV e 30 mA. Os padrões XRD foram obtidos em temperatura ambiente na faixa 2θ de $1,5-70^\circ$ a uma taxa de varredura de $0,05^\circ \text{ min}^{-1}$. As análises de espectroscopia no infravermelho (FT-IR) foram realizadas em espectrofotômetro IRPrestige-21 Shimadzu, utilizando pastilhas de KBr, na faixa de $4000-400 \text{ cm}^{-1}$. As quantidades dos dois biopolímeros nas amostras foram determinadas com base na análise elementar de carbono e nitrogênio (CN) em um analisador de microelementos Perkin-Elmer modelo PE-2400. O potencial zeta (ζ) das amostras foi medido em um Zetasizer Nano ZS90 (Malvern Instruments, Reino Unido) utilizando suspensões aquosas com $0,1 \text{ g L}^{-1}$ do nanocompósito e $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de NaNO_3 com o pH previamente ajustado nas respectivas faixas de análise. As imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) das amostras foram obtidas usando um microscópio FEI Quanta FEG 250 equipado com um espectrômetro de raios X de dispersão de energia Ametek (HX-1001) e detector Apollo X-SDD, que foi operada com uma tensão de aceleração de 1 a 30 kV.

2.2.7 Estudo de adsorção de TC

Os testes foram conduzidos sob agitação contínua a 25°C utilizando uma suspensão do nanocompósito sólido em 25 mL da solução de TC em frascos. Esses frascos foram cobertos com papel alumínio para proteger a amostra da luz para evitar reações secundárias. Durante cada teste, alíquotas do sobrenadante foram recuperadas para determinar a concentração de equilíbrio da droga com base na absorção molecular a 354 nm, medida usando um espectrômetro UV-2550 da Shimadzu, após a separação do adsorvente por centrifugação (8500 rpm por 5 min). A quantidade de TC adsorvida (q) e a porcentagem de remoção ($R\%$) foram calculadas usando as Equações 2.1 e 2.2, respectivamente:

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

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

onde C_i e C_e são as concentrações inicial e de equilíbrio da droga (mg L^{-1}), respectivamente, V é o volume da solução (L) e m é a massa do adsorvente (g).

O pH da solução não foi ajustado para evitar a precipitação/e ou degradação de TC. Em alguns ensaios o ajuste do pH resultou em degradação do fármaco. Em baixas concentrações de TC (10 mg L^{-1}), o pH natural da solução foi de 5,5 (10 mg L^{-1}), o que foi adotado neste trabalho. O pH adotado (pH ácido menor que 7,0) também foi baseado em outros relatos, nos quais a adsorção de TC foi favorecida quando adsorventes semelhantes estavam presentes (Ma et al., 2019b). O pH da solução foi registrado antes e após a adsorção, e nenhuma alteração no pH foi observada.

O efeito da dosagem do adsorvente foi avaliado usando 25, 50, 75 e 100 mg do adsorvente. A cinética de adsorção foi avaliada para determinar a massa ótima de cada adsorvente nos tempos de contato de 5, 10, 15, 30, 45, 60, 90, 120, 150, 180 e 240 min. Finalmente, para obter as isotermas de equilíbrio, as concentrações iniciais de TC (C_i) foram definidas como 10, 25, 50, 75, 100, 125, 150, 175, 200, 225, 250, 275, 300, 325, 350, 400, 450, 500 e 550 mg L^{-1} , e os testes foram conduzido sob condições ótimas para a dosagem de adsorvente especificada e tempo de contato no pH natural da solução de TC.

2.2.8 Modelos de equilíbrio

As isotermas de equilíbrio foram analisadas ajustando-se aos modelos de Langmuir (LANGMUIR, 1919), Freundlich (FREUNDLICH, 1906) e Temkin (TEMKIN e PYZHEV, 1940), conforme resumido nas Equações 2.3-2.5:

Langmuir	$q_e = \frac{q_{\max} K_L C_e}{1 + K_L C_e}$	Equação (2.3)
----------	--	---------------

Freundlich	$q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n}}$	Equação
(2.4)		

Temkin	$q_e = \frac{RT}{b_T} \ln(A_T C_e)$	Equação (2.5)
--------	-------------------------------------	---------------

onde C_e (mg L^{-1}) é a concentração de equilíbrio da droga e q_e (mg g^{-1}) é a quantidade de TC de equilíbrio adsorvida no adsorvente. Na equação de Langmuir, $q_{\max}$ (mg g^{-1}) é a capacidade máxima de adsorção do adsorvente, assumindo a absorção do fármaco em monocamada pelo adsorvente, e K_L (L mg^{-1}) é a constante de Langmuir.

No modelo de Freundlich, K_F (mg g^{-1}) (mg L^{-1}) $^{-1/n}$ e n são constantes de Freundlich relacionadas à capacidade e intensidade de adsorção, respectivamente,

enquanto no modelo de Temkin, b_T é a constante relacionada ao calor de adsorção (J mol^{-1}), A_T é a constante da isoterma (L mg^{-1}), R é a constante do gás ($8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}$) e T é a temperatura absoluta (K).

O desvio padrão (DP) foi obtida pela raiz do erro quadrático médio, Equação 2.6, foi usado para verificar quais modelos de equação eram mais adequados para descrever os dados experimentais (Lima et al., 2015):

$$DP = \sqrt{\frac{1}{n_p - p} \sum_i^n (q_{i,\text{exp}} - q_{i,\text{model}})^2} \quad \text{Equação (2.6)}$$

onde $q_{i,\text{exp}}$ e $q_{i,\text{model}}$ são a quantidade experimental de fármaco adsorvida e a quantidade teórica obtida usando os modelos cinéticos, respectivamente, n_p é o número de experimentos realizados, e p é o número de parâmetros do modelo ajustado.

2.2.9 Avaliação da atividade antimicrobiana

2.2.9.1 Preparação do inóculo

As culturas bacterianas (*Escherichia coli* e *Staphylococcus aureus*) foram preparadas pela transferência do inóculo do meio nutriente para o meio de Infusão Brain Heart (BHI). Alíquotas de 50 μL foram transferidas para tubos contendo 3 mL de solução salina incubados a 37 °C por 24 h. O inóculo padronizado foi sucessivamente diluído para uma concentração de aproximadamente $1,5 \cdot 10^4$ unidades formadores de colônia por mililitro (CFU mL^{-1}) para uso posterior nos ensaios antimicrobianos (ROSENDO et al., 2020).

2.2.9.2 Ensaio de contato direto

Os ensaios para avaliação da atividade antimicrobiana foram realizados após o estudo de adsorção. Dessa forma, o híbrido com melhor potencial de adsorção (CS/Na-Bent1MW) foi avaliado concomitantemente e comparativamente com o material precursor (Na-Bent). Para realização dos testes os materiais citados foram modificados com TC, por meio do contato com soluções do fármaco de 100 (1), 200 (2) e 400 (4) mg L^{-1} , nas condições experimentais otimizadas no estudo de adsorção. Os materiais obtidos foram denominados 1-TC/Na-Bent1, 2-TC/Na-Bent1, 4-TC/Na-Bent1, 1-TC/CS/Na-Bent1, 2-TC/CS/Na-Bent1 e 4-TC/CS/Na-Bent1, que estão associadas as concentrações das soluções de TC utilizadas nos ensaios.

Um volume de 100 μL de cada suspensão microbiana ($1,5 \cdot 10^4$ CFU mL^{-1}) foi espalhado na superfície de uma placa de ágar Muller Hinton. Os materiais de teste foram preparados com 1000 μg de cada sólido suspensos em 1,0 mL de solução salina; em seguida, 100 μL de cada suspensão sólida foram lentamente depositados na superfície do meio de cultura. Então, as placas foram incubadas a 37°C por 24 h. A atividade antimicrobiana foi analisada pela inibição do crescimento bacteriano no pellet. Todos os ensaios foram realizados em triplicata e em duplo cego (Ferreira et al., 2016).

2.2.10 Ensaios de emissão de TC

Os ensaios de liberação foram realizados sob agitação a temperatura ambiente ($\sim 30^\circ\text{C}$) durante 72 h. Para o estudo de dessorção uma determinada massa, de 50 mg, sólidos carregados com TC utilizados no ensaios de avaliação antimicrobiana foram dispersos em 50 mL de uma solução tampão de fosfatos salinos (Sigma-Aldrich, pH 7,4), e mantidos sob agitação de 100 rpm, conforme adaptações do método relato em Meng et al., (2009). O pH dos sistemas foi monitorado antes e após processo e não mostrou alterações significativas, variando em $\text{pH} = 7,3-7,4$.

Durante intervalos de tempo predefinidos (0,5; 1; 1,5; 2; 2,5; 3; 3,5; 4; 5; 6; 7; 8; 24; 72 h) alíquotas de 5 mL foram retiradas, sendo o mesmo volume de solução repostos. A quantidade do fármaco liberado pela amostra foi determinada conforme já descrito anteriormente.

A concentração cumulativa corrigida (C_c) foi determinada conforme a Equação 2.7, em que C_f é a concentração do fármaco liberado.

$$C_c = C_f + (5 * C_f)/400 \quad \text{Equação (2.7)}$$

2.3 Resultados e discussões

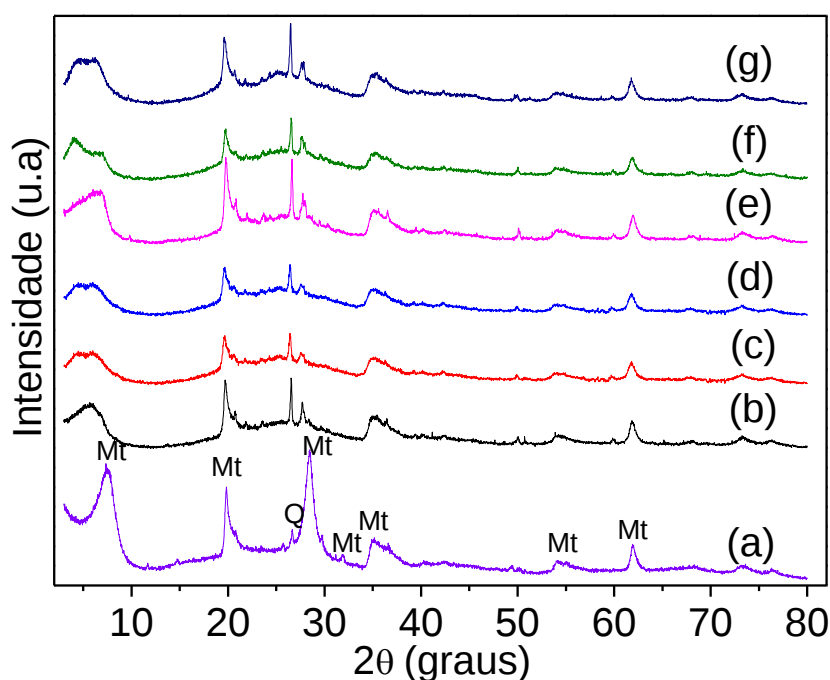
2.3.1 DRX e análise elementar de CN

O difratograma de raios X da Na-Bent, Figura 2.1. (a) e Figura 2.2 (a) mostrou reflexões típicas da fase monoclinica da Mt em $2\theta = 7,0^\circ$ ($d = 1,26$ nm, (001)), $14,2^\circ$ ($d = 0,62$ nm), $19,8^\circ$ ($d = 0,448$ nm (020)), $28,5^\circ$ ($d = 0,313$ nm (005)), $34,9^\circ$ ($d = 0,257$ nm (-202)), $35,4^\circ$ ($d = 0,253$ nm(330)), $54,0^\circ$ ($d = 0,170$ nm (009)) e $61,9^\circ$ ($d = 0,150$ nm (-

332)) de acordo com os cartões PDF 00-058-2038 e 00-058-2039. A reflexão 001 associada ao espaço basal de 1,22 nm, é típica do Na-Mt (Silva et al., 2021; de Oliveira et al., 2023). A presença de muskovita (M) e impurezas de quartzo (Q) foram associadas a reflexões em $2\theta = 11,7^\circ$ e $26,5^\circ$ de acordo com os arquivos ICDD 00-058-2036 e 01-070-8055, respectivamente.

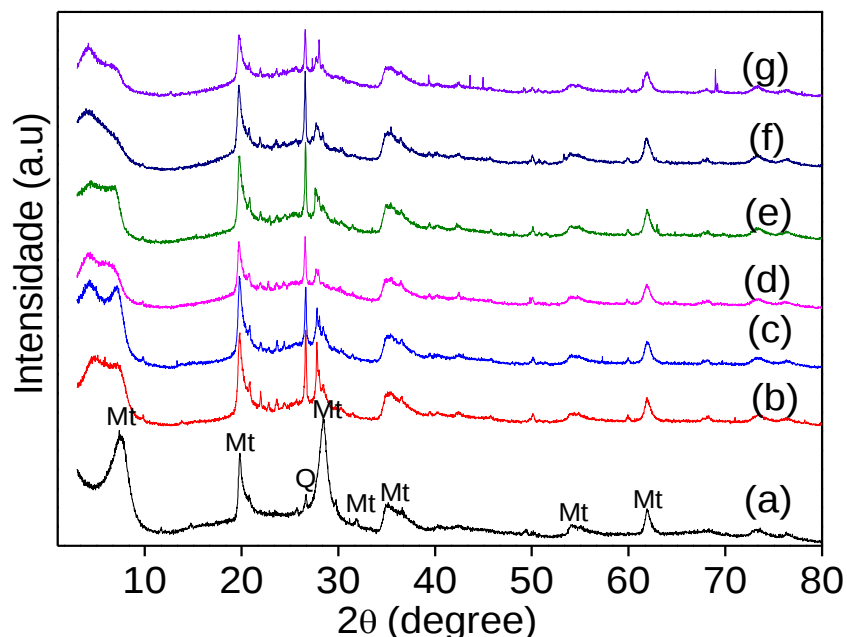
Os difratogramas de raios X dos produtos obtidos das reações de modificação com os biopolímeros por rota convencional estão expostos na Figura 2.1, e os produtos obtidos no reator de micro-ondas estão expostos na Figura 2.2.

Figura 2.1 Difratogramas de raios X: a) Na-Bent, b) CS/Na-Bent1, c) CS/Na-Bent2, d) CS/Na-Bent3, e) SA/CS/Na-Bent1, f) SA/CS/Na-Bent2 e g) SA/CS/Na-Bent3.



Fonte: próprio autor.

Figura 2.2 Difratomogramas de raios X: a) Na-Bent, b) CS/Na-Bent1MW, c) CS/Na-Bent2MW, d) CS/Na-Bent3MW, e) SA/CS/Na-Bent1MW, f) SA/CS/Na-Bent2MW e g) SA/CS/Na-Bent3MW.



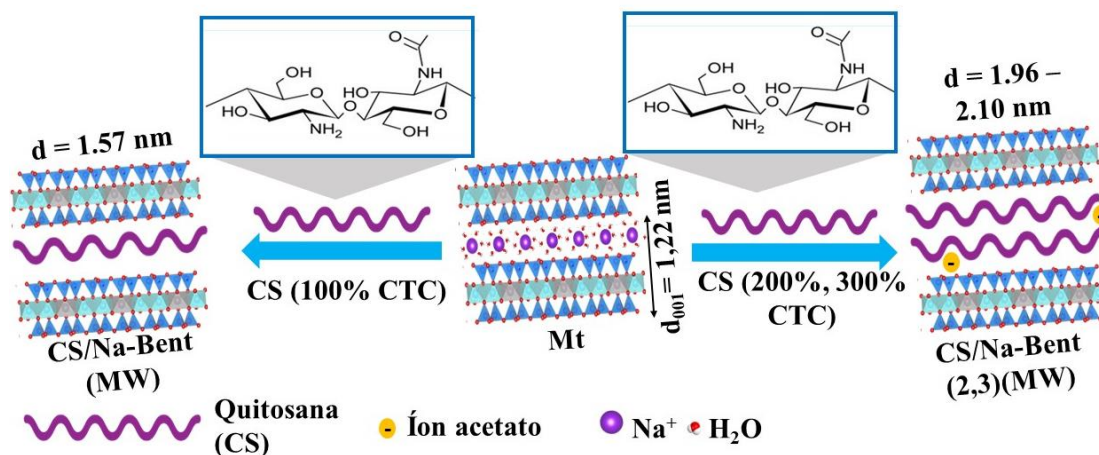
Fonte: próprio autor.

Os padrões de DRX dos nanocompósitos são apresentados nas Figura 2.1(b–g), Anexo Figura A1, Figura 2.2 (b–g) e no Anexo Figura A2. Os valores de d_{001} dos nanocompósitos CS/Na-Bent e CS/Na-BentMW estavam na faixa de 1,57–1,97 nm (Tabela 2.1) e 1,96–2,10 nm (Tabela 2.2), respectivamente. Esses valores sugerem a intercalação de CS na lamela do Mt (Celis et al., 2012; Pereira et al., 2017; Paula Fagundes et al., 2021) com maior alteração na região interlamelar. CS é carregado positivamente em pH 5,5 ($pK_a = 6,3$), e a forma protonada é predominante na solução. Portanto, os valores de d_{001} indicam a eficácia da reação com CS via troca iônica com cátions interlamelares e a intercalação de CS em Mt, conforme observado em outros estudos (CELIS et al., 2012; DA SILVA et al., 2021; LERTSUTTHIWONG et al., 2012; SALVÉ et al., 2021). A presente análise sugere a efetividade da reação, e indica que é possível uma maior extensão do processo de intercalação na rota com utilização do reator de micro-ondas, associados aos maiores valores de d_{001} .

Considerando a espessura da camada Mt ($\sim 0,96$ nm) e da camada CS ($\sim 0,38$ nm), os valores d estimados indicam que CS foi intercalado em diferentes arranjos, dependendo da composição para ambas as rotas: (i) um arranjo monocamada em nanocompósitos obtidos usando CS a 100% da CTC de Na-Bent e (ii) uma bicamada ou uma possível formação de monocamada/bicamadas para amostras obtidas usando CS a

200 e 300% CTC de Na-Bent (DA SILVA et al., 2021; DARDER; COLILLA; RUIZ-HITZKY, 2003; MONVISADE; SIRIPHANNON, 2009). Essa hipótese é ilustrada na Figura 2.3.

Figura 2.3 Esquema ilustrativo da intercalação de CS em Na-Bent para as rotas em estudo.



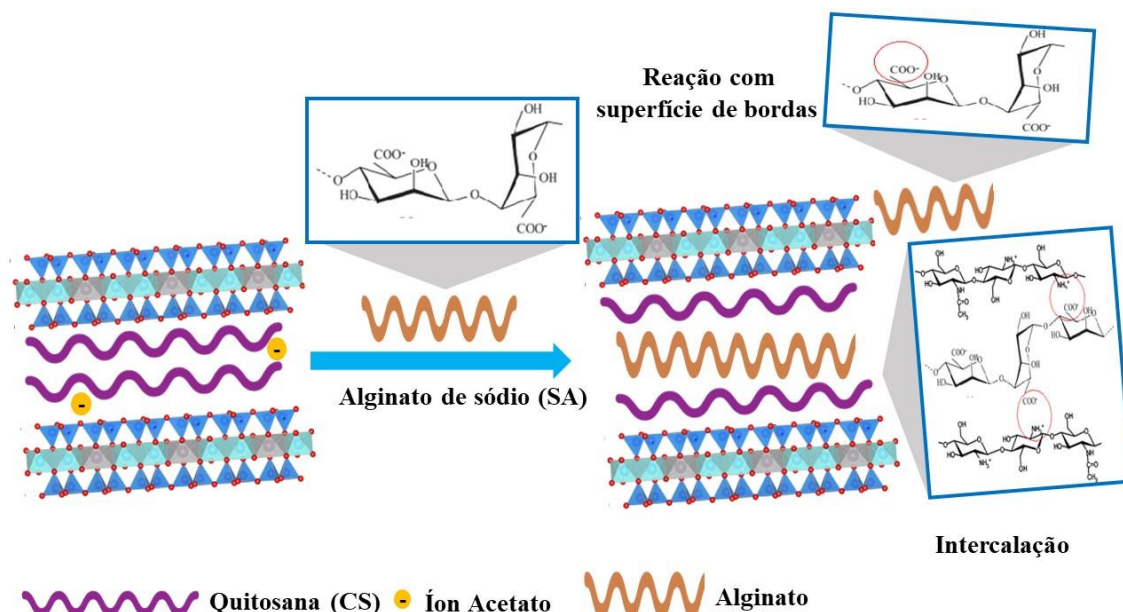
Fonte: próprio autor.

Após a incorporação de SA, o valor d_{001} variou de 1,30-2,26 os nanocompósitos SA/CS/Na-BentMW; e de 2,02-2,26 nm para os nanocompósitos SA/CS/Na-BentMW. Novamente, o aumento no valor d_{001} em comparação com o Na-Bent puro sugere a intercalação do segundo biopolímero, SA, em Mt (ZHANG et al., 2020a; ZLOPASA et al., 2015). Assim como na reação anterior com CS, as sínteses no reator MW resultaram em sólidos com maiores valores de d_{001} ; isso sugere a eficácia do aquecimento por MW na preparação de bionanocompósitos. Em alguns casos, também foram observadas duas reflexões no plano 001 indicando dois valores de d ; um valor correspondia ao de Mt e o outro era mais alto. Esses resultados indicam a presença de camadas do argilomineral que não sofreram intercalação.

Os valores de pKa das unidades de ácido manurônico e gulurônico de SA são 3,38 e 3,65, respectivamente; assim, em pH neutro, os grupos carboxílicos do alginato são dissociados e as cadeias poliméricas são carregadas negativamente (BRAHMI et al., 2021). Portanto, a reação de SA com Mt em pH neutro não é dominada por interações eletrostáticas porque a carga superficial do mineral argiloso é permanentemente negativa (BRAHMI et al., 2021). Os padrões DRX sugerem que CS, que é catiônico, pode ter agido como uma ponte entre a matriz inorgânica e a segunda estrutura polimérica aniônica (SA),

conforme ilustrado na Figura 2.4. As interações eletrostáticas análogas entre essas duas matrizes poliméricas foram exploradas para obter materiais biofuncionais e aerogéis e melhorar suas propriedades físico-químicas, térmicas e mecânicas outrora (PAN et al., 2021; QUESADA et al., 2020; SATHISARAN; BALASUBRAMANIAN, 2020).

Figura 2.4 Esquema ilustrativo da reação de CS/Na-Bent(MW) e SA.



Fonte: próprio autor.

Outro local propenso a reação para o alginato é a superfície de bordas do argilomineral. Nas regiões de borda, a quebra e a hidrólise de ligações permitem a formação de grupos carregados positivamente em pH neutro, e o alginato pode se ancorar a estes sítios reacionais por meio de interações eletrostáticas (BRAHMI et al., 2021; KOMADEL, 2016).

As quantidades de biopolímeros nos nanocompósitos foram estimadas pela análise de CN, e os resultados são apresentados na Tabela 2.1 e Tabela 2.2. As quantidades de C e N aumentaram com o aumento da concentração de CS utilizada na reação de modificação. Estes resultados são semelhantes aos relatados anteriormente (CELIS et al., 2012; DA SILVA et al., 2021). Na modificação com CS, observou-se um leve favorecimento para a rota assistida em micro-ondas, este apontamento corrobora com os maiores de d_{001} , observados outrora, na análise de DRX para híbridos desta rota em relação a rota convencional.

Tabela 2.1 Análise elementar de C, N para os híbridos obtidos das reações com CS e SA por rota convencional.

Sólido	C (%)	C (mmol/g)	N (%)	N (mmol/g)	d_{001} (nm)
CS/Na-Bent1	4,1	3,4	0,8	0,5	1,57/1,22
CS/Na-Bent2	5,7	4,8	1,1	0,7	1,96/1,22
CS/Na-Bent3	6,6	5,5	1,2	0,8	1,97/1,47
SA/CS/Na-Bent1	4,9	4,1	0,9	0,6	1,30
SA/CS/Na-Bent2	7,6	6,3	1,3	0,9	2,26/1,28
SA/CS/Na-Bent3	8,2	6,8	1,4	1,0	2,00/1,40

Fonte: próprio autor

Tabela 2.2 Análise elementar de C, N para os híbridos obtidos das reações com CS e SA por rota assistida em reator de micro-ondas.

Sólido	C (%)	C (mmol/g)	N (%)	N (mmol/g)	d_{001} (nm)
CS/Na-Bent1MW	4,9	4,1	0,9	0,6	1,96/1.22
CS/Na-Bent2MW	5,1	4,4	0,9	0,6	2,10/1.22
CS/Na-Bent3MW	6,9	5,8	1,4	1,0	2,04/1.32
SA/CS/Na-Bent1MW	5,1	4,2	0,9	0,6	2,02//1.32
SA/CS/Na-Bent2MW	7,9	6,5	1,3	0,9	2,26/1.26
SA/CS/Na-Bent3MW	8,3	6,9	1,4	1,0	2,12/1.31

Fonte: próprio autor

Após a reação subsequente, a inserção do segundo biopolímero (SA) também aumentou as quantidades de C e N, indicando a entrada de mais estruturas orgânicas na matriz argilosa inorgânica, corroborando a eficácia da reação. Neste caso, as porcentagens de N e C foram semelhantes para os nanocompósitos de ambas as rotas.

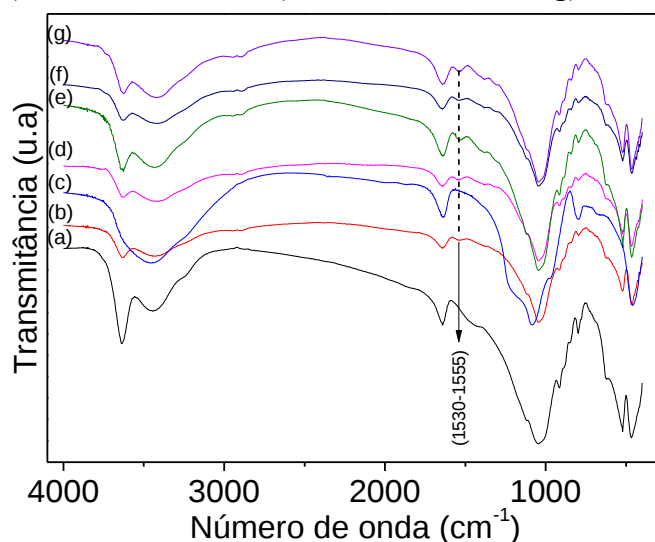
2.3.2 Espectroscopia FT-IR

O espectro FT-IR de Na-Bent é mostrado nas Figuras 2.5/2.6(a). O Na-Bent exibiu bandas características para a matriz inorgânica de Mt. O pico de absorção em 3625 cm^{-1}

foi atribuído ao alongamento estrutural -OH da folha octaédrica (M-OH, M = Al^{III}, Mg^{II}), e a banda larga em 3445 cm⁻¹ foi atribuída ao alongamento -OH da água e grupos silanol (Si-OH) (GÜNISTER et al., 2007). Além disso, a deformação -OH da água intermediária foi observada em 1640 cm⁻¹ (JOSHI et al., 2009; NEELAVENI et al., 2019). Vibrações Si-O simétricas e assimétricas de alongamento da folha tetraédrica ocorreram em 1030 e 1121 cm⁻¹, enquanto picos de deformação Si-O-Al e Si-O-Si foram observados em 516 e 461 cm⁻¹, respectivamente (MADEJOVÁ et al., 1998). Além disso, as deformações Al-Al-OH e Al-Mg-OH ocorreram em 917 e 783 cm⁻¹, respectivamente (MADEJOVÁ et al., 2011; ZHANG et al., 2003a).

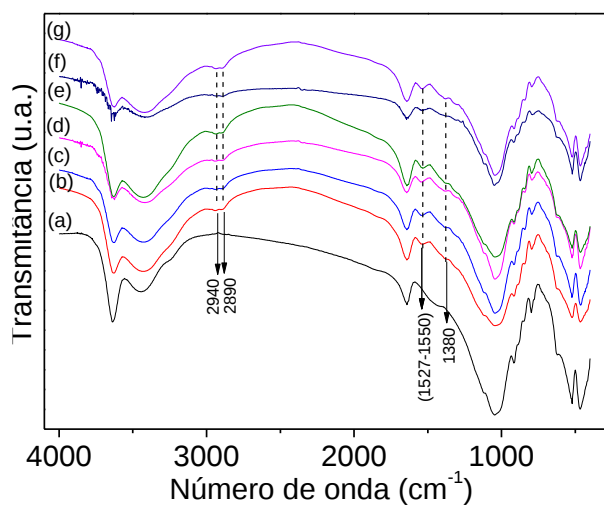
Os espectros FT-IR dos nanocompósitos obtidos por rota convencional e por aquecimento MW são mostrados na Figura 2.5 e Figura 2.6, respectivamente. Algumas mudanças foram observadas nos espectros. O alongamento -OH em 3440 cm⁻¹ foi deslocado para 4430-4425 cm⁻¹ para os nanocompósitos preparados (CAGLAR et al., 2016; CELIS et al., 2012). Isso é atribuído às interações Mt/biopolímero por meio de pontes de hidrogênio. Adicionalmente, foram observadas novas bandas associadas ao CS e aos grupos orgânicos característicos do alginato. Por exemplo, a banda na região de 1560 cm⁻¹, característica do grupo NH₂, foi observada nas regiões de 1530-1555 cm⁻¹ nos produtos da rota convencional, e de 1527-1550 cm⁻¹ nos produtos da rota utilizando o reator de micro-ondas (DA SILVA et al., 2021; DARDER; COLILLA; RUIZ-HITZKY, 2003). Este resultado, que também revela deslocamentos da banda do grupo amino para regiões de número de onda mais baixo, é apontado em outros trabalhos (CAGLAR et al., 2016; CELIS et al., 2012; DA SILVA et al., 2021; DARDER; COLILLA; RUIZ-HITZKY, 2003), como indicativo das interações eletrostáticas entre as camadas carregadas negativamente do filossilicato e os grupos amino protonados (NH⁺). Além disso, a presença de bandas em 2940 e 2890 cm⁻¹ pode ser atribuída a vibrações assimétricas e simétricas de alongamento de ligações CH, e em regiões próximas a 1380 cm⁻¹ a deformações angulares de grupos CH₂ e CH₃, observadas de forma mais pronunciada nos espectros dos sólidos obtidos por rota em micro-ondas (DARDER; COLILLA; RUIZ-HITZKY, 2003).

Figura 2.5 Espectros de infravermelho de: a) Na-Bent, b) CS/Na-Bent1, c) CS/Na-Bent2, d) CS/Na-Bent3, e) SA/CS/Na-Bent1, f) SA/CS/Na-Bent2 e g) SA/CS/Na-Bent3.



Fonte: próprio autor.

Figura 2.6 Espectros de infravermelho: a) Na-Bent, b) CS/Na-Bent1MW, c) CS/Na-Bent2MW, d) CS/Na-Bent3MW, e) SA/CS/Na-Bent1MW, f) SA/CS/Na-Bent2MW e g) SA/CS/Na-Bent3MW.

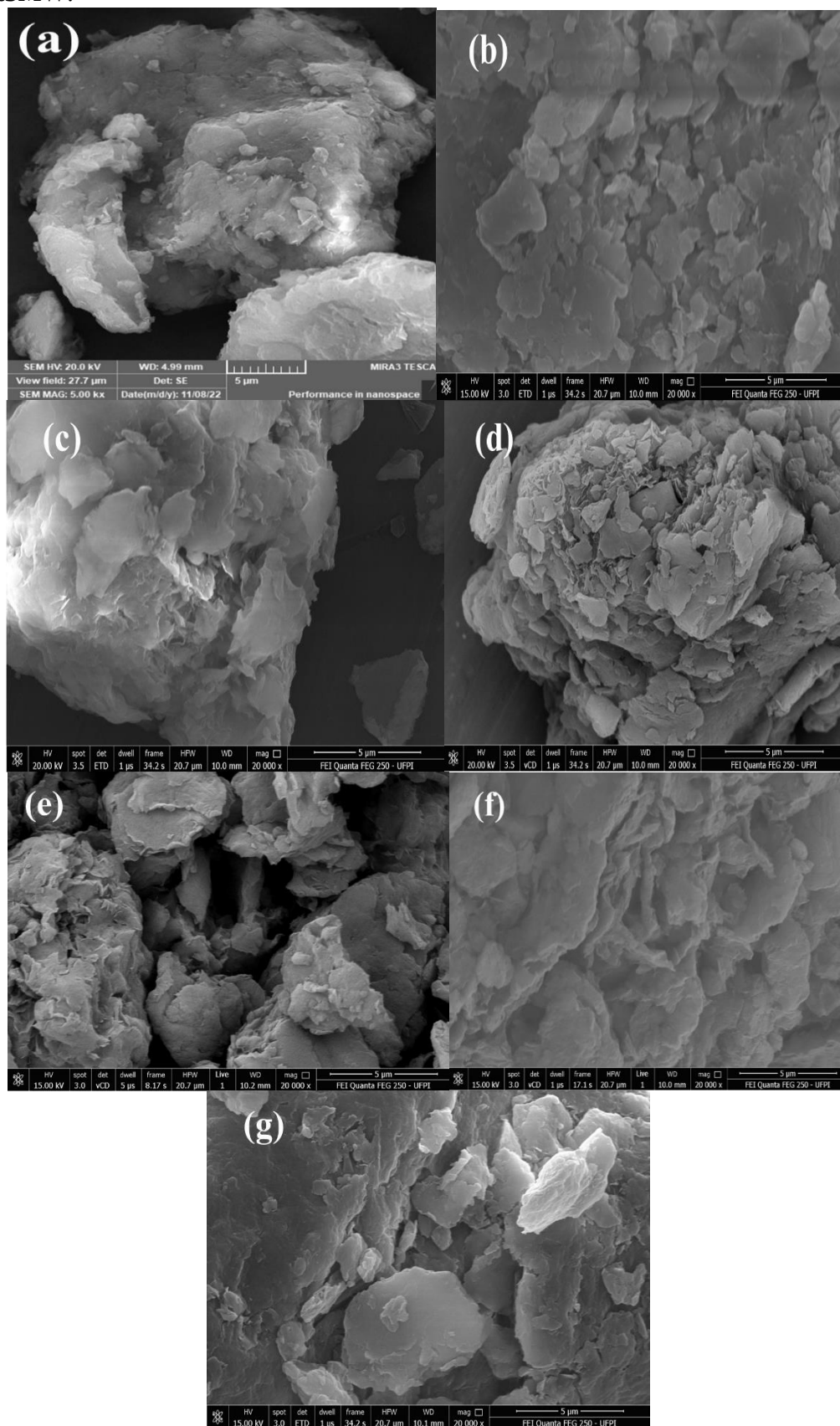


Fonte: próprio autor

2.3.3 MEV

As imagens MEV da amostra de argila precursora revelaram uma morfologia típica de Na-Bent em forma de placa, conforme relatado anteriormente (DA SILVA et al., 2021). Após a incorporação dos dois biopolímeros, a morfologia das partículas de argila foi mantida (Figura 2.7), independentemente da quantidade de biopolímeros nas amostras. Devido à similaridade dos híbridos em ambas as rotas, apenas os híbridos provenientes da rota em MW foram analisadas por MEV.

Figura 2.7 Imagens MEV para a) Bent; b) CS/Na-Bent1MW, c) CS/Na-Bent2MW, d) CS/Na-Bent3MW, e) SA/CS/Na-Bent1MW, f) SA/CS/Na-Bent2MW e g) SA/CS/Na-Bent3MW.



Fonte: próprio autor

2.3.4 Adsorção de tetraciclina nos nanocompósitos

2.3.4.1 Efeito da dosagem do adsorvente

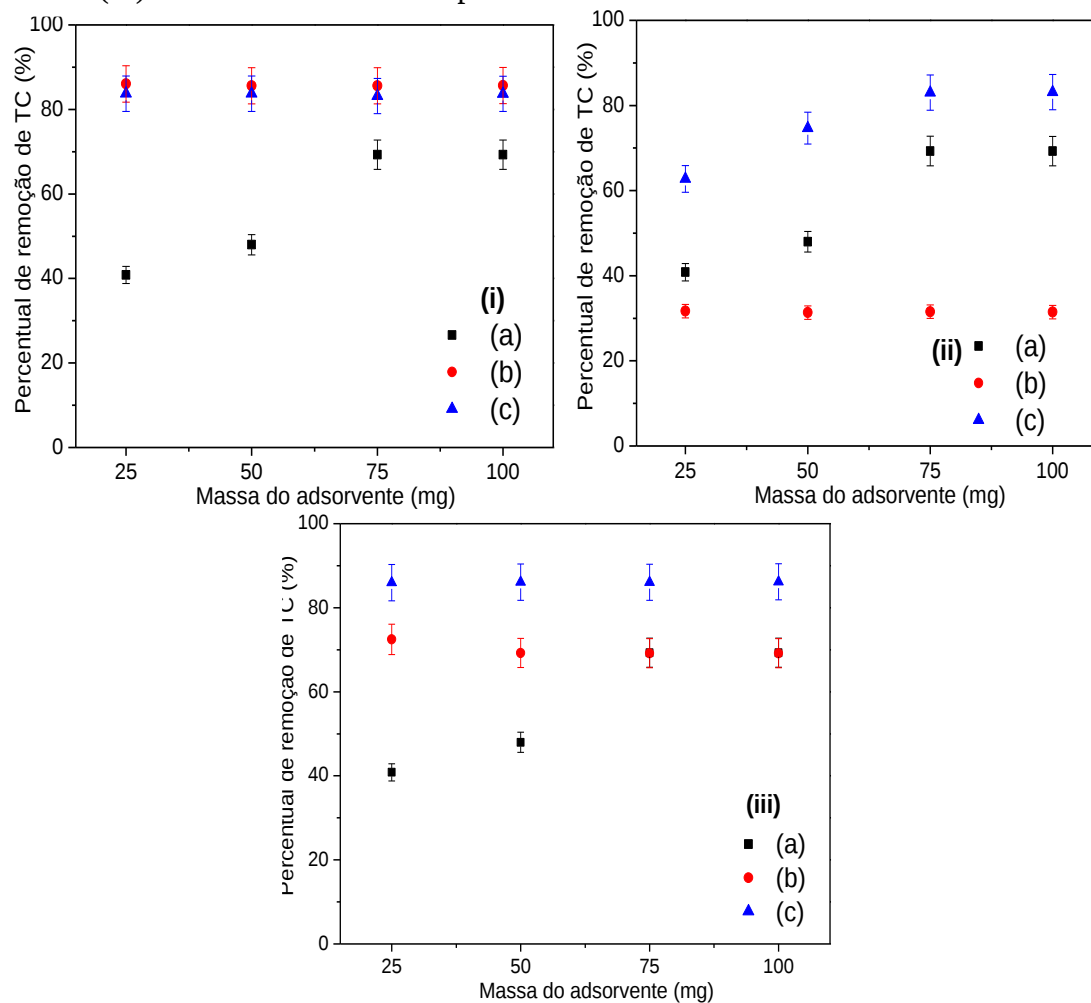
A influência da dosagem de adsorvente na adsorção de TC é ilustrada na Figura 2.8, para os sólidos obtidos por rota convencional, e na Figura 2.9, para os sólidos obtidos por rota em MW. Uma maior porcentagem de remoção foi observada em dosagens mais altas da amostra pura de Na-Bent (remoção de 69% de TC a 75 mg de Mt). Para quase todos nanocompósitos, a melhor adsorção ocorreu na dosagem de 25 mg, em ambas as rotas.

Todos os nanocompósitos exibiram maiores porcentagens de remoção do que a amostra Na-Bent. O aumento na concentração de CS durante o processo de modificação foi acompanhado por uma pequena redução na porcentagem de remoção de TC. Da mesma forma, a inserção do segundo biopolímero (isto é, SA) na matriz inorgânica também levou à diminuição da adsorção do fármaco. Portanto, melhor adsorção foi observada para a argila modificada com CS a 100 e 200% CTC de Na-Bent por rota em micro-ondas, 97,7% e 91,5%, respectivamente.

Os melhores resultados de percentuais de remoção foram 86,0%; 81,6%; 72,4%; 83,7%; 97,7%; 91,5%; 72,2%; 82,7%; 82,7%; e 81,8% para os sólidos CS/Na-Bent1, CS/Na-Bent2, CS/Na-Bent3, SA/CS/Na-Bent1, CS/Na-Bent1MW, CS/Na-Bent2MW, CS/Na-Bent3MW, SA/CS/Na-Bent1MW, respectivamente, em uma dosagem de 25 mg, e 83,1% e 86,2% para SA/CS/Na-Bent2MW, SA/CS/Na-Bent3MW,, respectivamente, em uma dosagem de 100 mg.

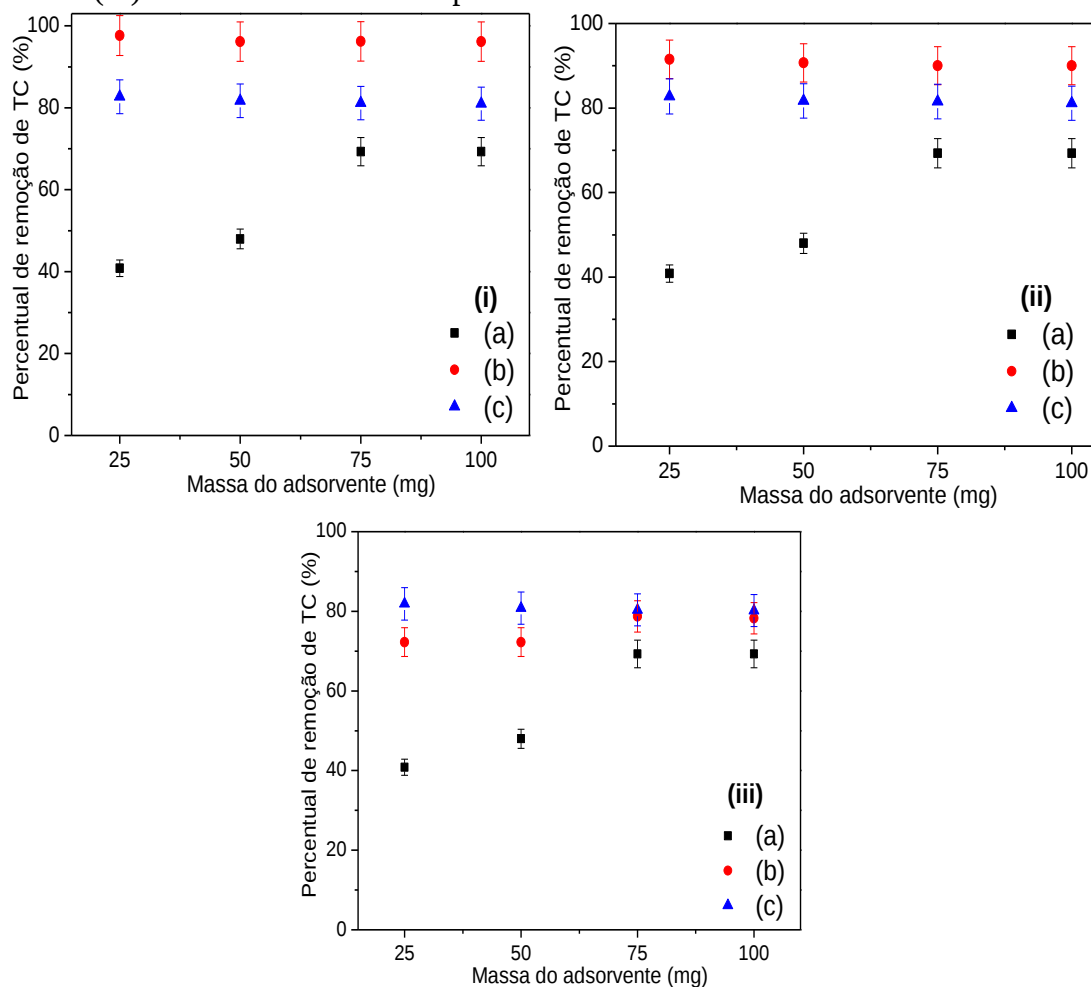
Os resultados esclarecem que os percentuais de remoção para os sólidos derivados da rota hidrotérmica assistida por micro-ondas são ligeiramente maiores, o que é concordante com as caracterizações apresentadas outrora, que apontam maiores valores de d_{001} . Todavia, o aumento da concentração de CS nos processos de modificação foi acompanhado por uma leve redução no percentual de remoção do fármaco. De modo análogo, a inserção do segundo biopolímero nas matrizes, por vezes, também promoveu diminuição da adsorção.

Figura 2.8 Efeito da dosagem de adsorventes na adsorção de TC por (a) Na-Bent e sólidos modificados com (b) CS e (c) SA para 10 mg L⁻¹ TC e 24 h para (i) Na-Bent1, (ii) Na-Bent2 e (iii) derivados de Na-Bent3 por rota convencional.



Fonte: próprio autor

Figura 2.9 Efeito da dosagem de adsorventes na adsorção de TC por (a) Na-Bent e sólidos modificados com (b) CS e (c) SA para 10 mg L⁻¹ TC e 24 h para (i) Na-Bent1, (ii) Na-Bent2 e (iii) derivados de Na-Bent3 por rota assistida em micro-ondas.

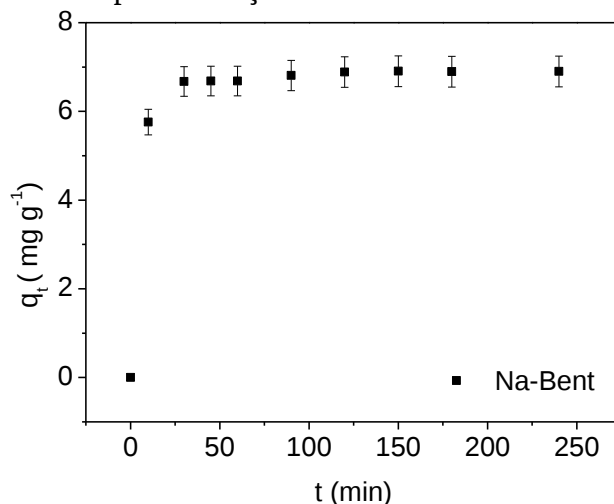


Fonte: próprio autor

2.3.4.2 Estudo cinético

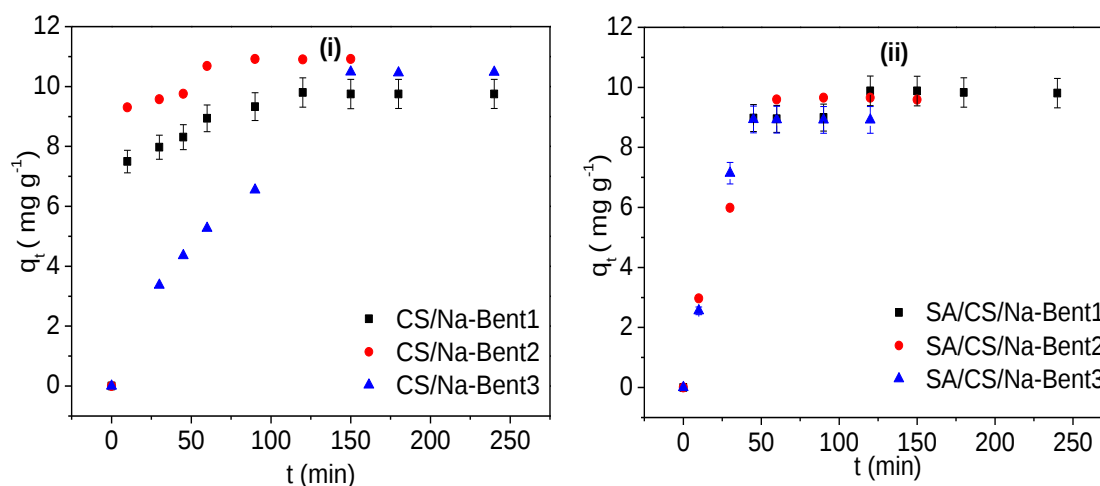
A mudança na eficiência de adsorção de TC do Na-Bent e dos nanocompósitos com o tempo de adsorção foi investigada através da realização de estudos cinéticos por 5-240 min em pH 5,5 com a dosagem ótima do adsorvente. As isothermas de adsorção da Na-Bent; dos nanocompósitos obtidos por rota convencional e dos nanocompósitos obtidos por rota em MW são mostrados nas Figuras 2.10–2.12, respectivamente.

Figura 2.10 Estudo cinético para adsorção de tetraciclina em Na-Bent.



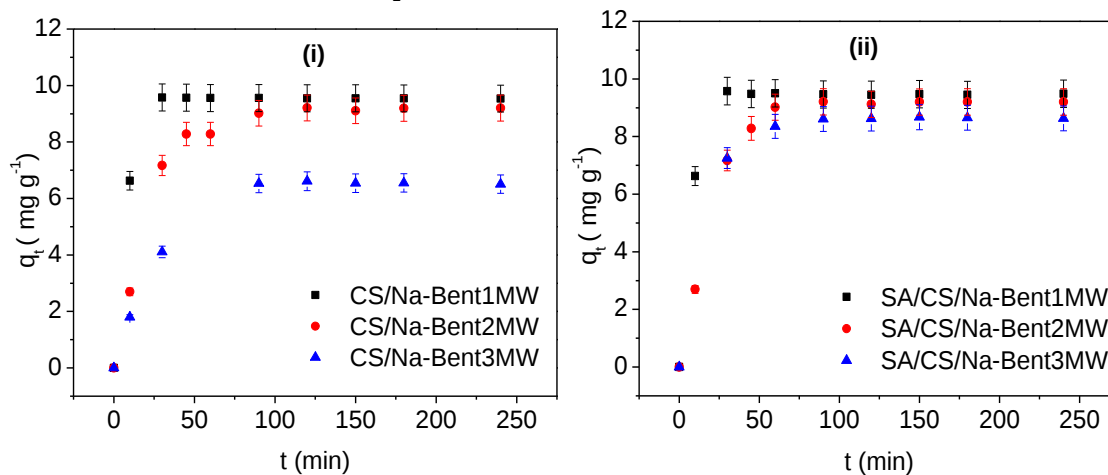
Fonte: próprio autor

Figura 2.11 Estudo cinético para adsorção de tetraciclina em: (i) CS/Na-Bent e (ii) CS/SA/Na-Bent; obtidos por rota convencional.



Fonte: próprio autor

Figura 2.12 Estudo cinético para adsorção de tetraciclina em: (i) CS/Na-BentMW e (ii) CS/SA/Na-BentMW; obtidos por rota em micro-ondas



Fonte: próprio autor

O equilíbrio de adsorção foi alcançado em 30 min para os compósitos Na-Bent e nanocompósitos CS/Na-Bent, obtidos por ambas as rotas. No entanto, tempos maiores foram observados para os compósitos ternários SA/CS/Na-Bent com SA; os tempos de equilíbrio foram 90 min para SA/CS/Na-Bent1W, e 45 min para SA/CS/Na-Bent1, SA/CS/Na-Bent2, SA/CS/Na-Bent3, SA/CS/Na-Bent1MW e SA/CS/Na-Bent3W. Esses resultados estão de acordo com os de um estudo anterior (MA et al., 2019b). Os materiais modificados apresentaram valores de q iguais a 9,8; 10,9; 10,5; 9,9; 9,7; 8,9; 8,9; 9,6; 9,2; 9,6; 9,2; 8,7 mg de TC por grama de amostra dos sólidos CS/Na-Bent1; CS/Na-Bent2; CS/Na-Bent3; CS/Na-Bent1MW; CS/Na-Bent2MW; CS/Na-Bent3MW; SA/CS/Na-Bent1; SA/CS/Na-Bent2; SA/CS/Na-Bent3; SA/CS/Na-Bent1MW; SA/CS/Na-Bent2W; SA/CS/Na-Bent3W, respectivamente, que compreendem valores mais elevados do que a matriz de partida, 6,9 mg de TC por grama de Na-Bent. O mesmo comportamento foi observado em relato anterior para adsorção de TC em hidroxiapatita modificada (OLIVEIRA et al., 2021).

2.3.4.3 Isotermas de adsorção

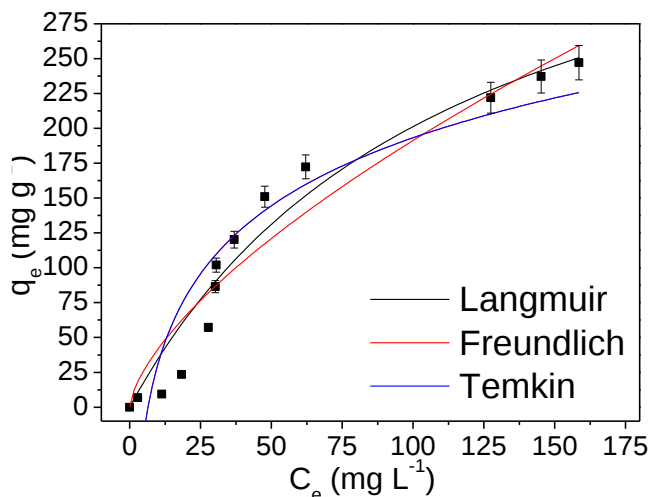
As isotermas de equilíbrio para adsorção de TC nos nanocompósitos foram obtidas na dosagem ótima de adsorvente e no tempo de contato determinado para cada sólido na faixa inicial de concentração de TC de 10–550 mg L⁻¹ em pH 5,5. As isotermas obtidas são apresentadas na Figura 2.13 para Na-Bent, na Figura 2.13 para o nanocompósitos obtidos por rota convencional, e na Figura 2.14 para os nanocompósitos obtidos por rota em micro-ondas. De acordo com a classificação IUPAC (ROUQUEROL et al., 2014), uma isoterma do tipo S foi obtida para Na-Bent, e a isoterma de adsorção indica o estabelecimento do equilíbrio em 350 mg L⁻¹, e um $q_{m\acute{a}x}$ de 247 mg de TC por grama de Na-Bent.

Os resultados apresentados mostram, inicialmente, um acréscimo de q com o aumento da concentração inicial (C_i) de TC para os sólidos provenientes de rota convencional modificados com CS. O equilíbrio foi atingido quando C_i foi 500 mg L⁻¹ para CS/Na-Bent1, e C_i igual a 450 mg L⁻¹ para CS/Na-Bent2 e CS/Na-Bent3, apresentando valores de $q_{m\acute{a}x}$ de 176,5; 113,0; 132,6 mg de TC por grama de material. Os sólidos obtidos pela reação subsequente com alginato, por rota convencional, atingiram seu equilíbrio em C_i 500 mg L⁻¹ para SA/CS/Na-Bent1, e C_i igual a 400 mg L⁻¹ para os

sólidos AS/CS/Na-Bent2 e AS/CS/Na-Bent3, com q_{max} de 113,4; 86,0; 66,1 mg de TC por grama de material.

Para os nanocompósitos CS provenientes da rota com MW, o equilíbrio de adsorção foi alcançado em 400 mg L⁻¹ Ci para CS/Na-Bent1MW e CS/Na-Bent2MW e 500 mg L⁻¹ Ci para CS/Na-Bent3, e os valores q_{max} foram 178,65, 173,25, e 63,26 mg de TC por grama do nanocompósito, respectivamente. Os nanocompósitos obtidos usando SA como biopolímero adicional exibiram equilíbrio de adsorção em 500 mg L⁻¹ Ci para SA/CS/Na-Bent1MW e 450 mg L⁻¹ Ci para SA/CS/Na-Bent2MW e SA/CS/Na-Bent3MW, e os valores q_{max} foram 123,37, 76,08 e 63,56 mg de TC por grama do material, respectivamente.

Figura 2.13 As isotermas de adsorção e os dados ajustam-se aos modelos de Freundlich e Temkin para adsorção de tetraciclina por (a) Na-Bent, a 25°C e pH da solução (~ 5,5).



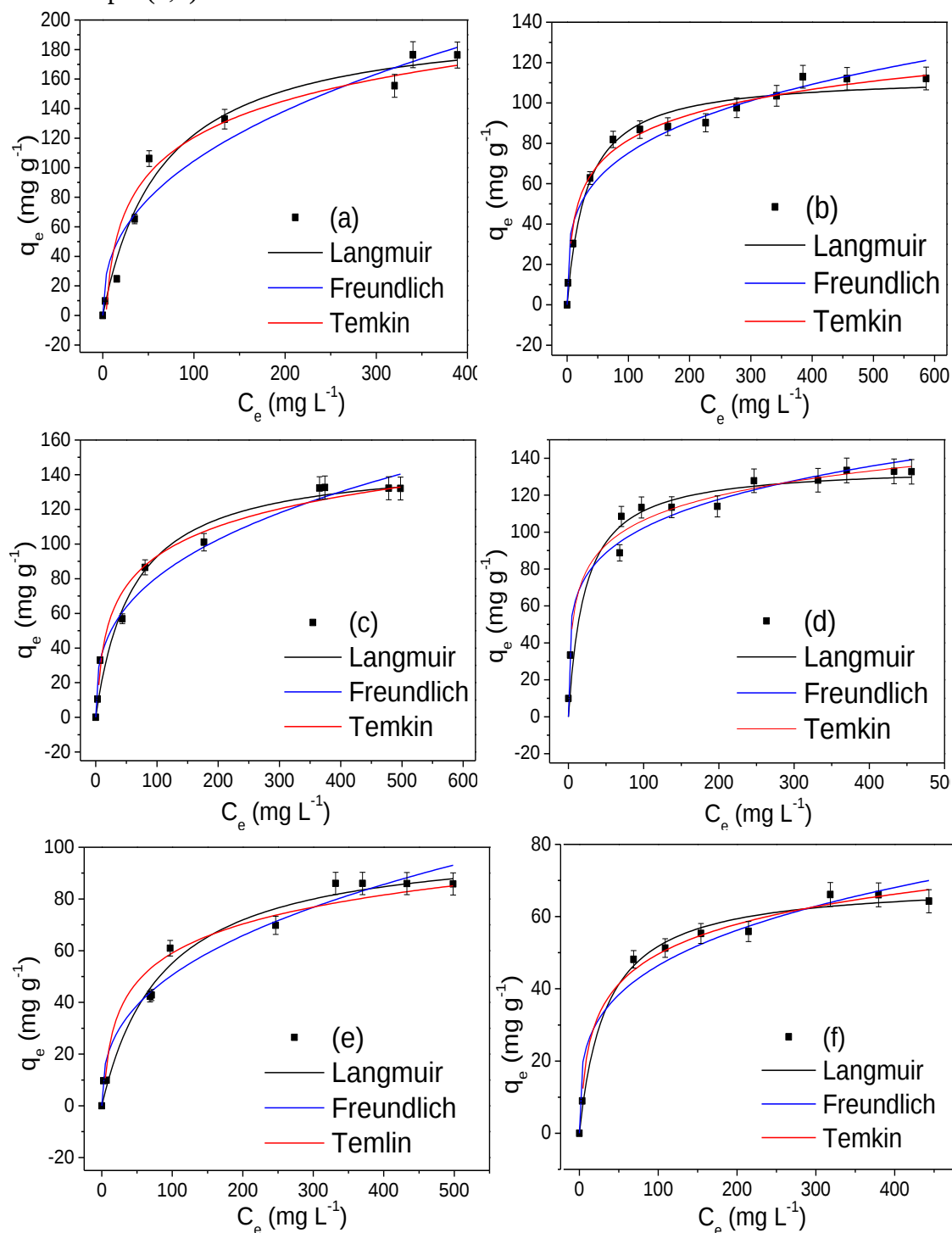
Fonte: próprio autor.

De modo geral, um melhor desempenho de remoção de TC foi observado para os nanocompósitos binários CS/Na-Bent, e o desempenho de adsorção foi afetado pela quantidade de CS utilizada na preparação do nanocompósito.

Os resultados sugerem que o Na-Bent tem melhor capacidade de adsorção do que os nanocompósitos em altas concentrações de TC. No entanto, para os testes realizados com 10 mg L⁻¹ de TC, os nanocompósitos exibiram maiores capacidades de adsorção e maiores porcentagens de remoção de TC do que a amostra de argila precursora. Este é um resultado importante, considerando que o TC é normalmente encontrado em baixas concentrações em corpos d'água; por exemplo, em efluentes e rios brasileiros, é encontrado em 10 ng L⁻¹ (LOCATELLI; SODRÉ; JARDIM, 2011), enquanto em águas africanas é encontrado em 10–30 ng L⁻¹ (AZANU et al., 2018), 1,25–98,6 ng L⁻¹ na Ásia

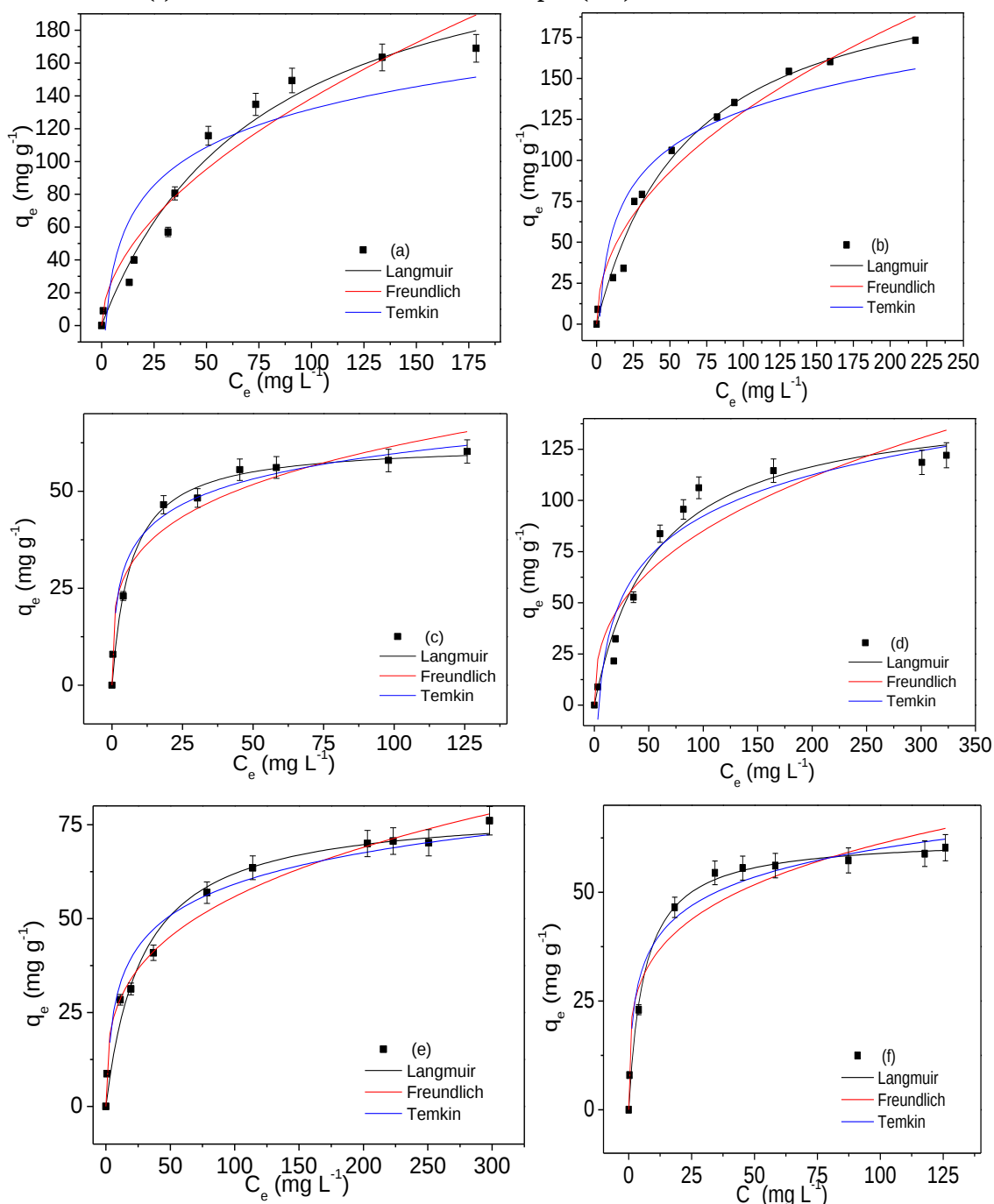
(FRANÇA et al., 2022), e 5–11 ng L⁻¹ em zona costeira europeia (FONSECA et al., 2020).

Figura 2.14 Isotermas de adsorção e ajuste dos dados aos modelos de Langmuir, Freundlich e Temkin para adsorção de tetraciclina em materiais nanocompósitos modificados com biopolímeros pela rota convencional (a) CS/Na-Bent1, (b) CS/Na-Bent2, (c) CS/Na-Bent3, (d) SA/CS/Na-Bent1, (e) SA/CS/Na-Bent2 e (f) SA/CS/Na-Bent3 a 25°C e pH (5,5).



Fonte: próprio autor.

Figura 2.15 Isotermas de adsorção e ajuste dos dados aos modelos de Langmuir, Freundlich e Temkin para adsorção de tetraciclina em materiais nanocompósitos modificados com biopolímeros pela rota do reator de micro-ondas (a) CS/Na-Bent1MW, (b) CS/Na-Bent2MW, (c) CS/Na-Bent3MW, d) SA/CS/Na-Bent1MW, e) SA/CS/Na-Bent2MW e (f) SA/CS/Na-Bent3MW a 25°C e pH (5,5).



Fonte: próprio autor.

Os parâmetros obtidos pelo ajuste das isotermas de adsorção com os modelos de Langmuir, Freundlich e Temkin estão listados na Tabela 2.3, para os sólidos da rota convencional, e na Tabela 2.4, para os sólidos obtidos por rota em micro-ondas. Considerando os valores de $R^2 < 0,99$ e altos valores de DP, os sistemas Na-Bent e

nanocompósito não seguem modelos de equilíbrio. Além disso, a alta discrepância ($> 5\%$) entre os valores q_{max} calculados e os valores experimentais ($q_{e,exp}$) indica que a característica de adsorção não segue o modelo de Langmuir.

Tabela 2.3 Parâmetros de adsorção de TC pelos nanocompósitos obtidos por rota convencional a 25 °C e pH 5,5 segundo os modelos de Langmuir, Freundlich e Temkin.

Langmuir					
Sólido	$q_{e(exp)}$ (mg g ⁻¹)	q_{max} (mg g ⁻¹)	K_L (L mg ⁻¹)	R^2	DP (mg g ⁻¹)
Na-Bent	247	430 ± 70	0.09 ± 0.02	0.956	20.78
CS/Na-Bent1	176,487	201,62 ± 11,1	1,54.10 ⁻² ± 2,9.10 ⁻³	0,978	10,424
CS/Na-Bent2	113,001	113,61 ± 3,26	3,14.10 ⁻² ± 5,0.10 ⁻³	0,980	5,501
CS/Na-Bent3	132,638	149,14 ± 6,72	1,64.10 ⁻² ± 3,2.10 ⁻³	0,979	7,700
SA/CS/Na-Bent1	133,375	136,00 ± 5,94	4,55.10 ⁻² ± 1,5.10 ⁻²	0,947	9,322
SA/CS/Na-Bent2	86,035	103,14 ± 4,90	1,15.10 ⁻² ± 1,9.10 ⁻³	0,982	4,578
SA/CS/Na-Bent3	66,124	69,64 ± 2,26	2,90.10 ⁻² ± 5,5.10 ⁻³	0,989	2,545
Freundlich					
Sólido	n	K_F (mg g ⁻¹)(mg L ⁻¹)	R^2	DP (mg g ⁻¹)	
Na-Bent	1.5 ± 0.2	9 ± 3	0.924	1.5 ± 0.2	
CS/Na-Bent1	2,462 ± 0,36	0.14 ± 0.02	0,946	16,586	
CS/Na-Bent2	3,710 ± 0,39	0.17 ± 0.02	0,961	7,653	
CS/Na-Bent3	2,906 ± 0,27	1.65 ± 0.2	0,970	8,123	
SA/CS/Na-Bent1	4,916 ± 0,66	0.21 ± 0.02	0,952	8,839	
SA/CS/Na-Bent2	2,634 ± 1,92	0.01 ± 0.01	0,970	5,834	
SA/CS/Na-Bent3	3,628 ± 0,60	1.7 ± 0.2	0,953	5,343	
Temkin					
Sólido	b_T	A_T	R^2	DP (mg g ⁻¹)	
Na-Bent	0.010 ± 0.010	0.15 ± 0.04	0.875	33.05	
CS/Na-Bent1	68,866 ± 6,83	0,285 ± 0,10	0,945	16,705	
CS/Na-Bent2	136,448 ± 6,15	0,893 ± 0,19	0,986	4,794	
CS/Na-Bent3	99,648 ± 5,43	0,421 ± 0,09	0,982	7,180	
SA/CS/Na-Bent1	131,281 ± 9,22	2,561 ± 1,07	0,975	6,355	
SA/CS/Na-Bent2	155,486 ± 13,0	0,384 ± 0,13	0,952	7,440	
SA/CS/Na-Bent3	206,819 ± 9,75	0,628 ± 0,14	0,991	2,301	

Fonte: próprio autor

Tabela 2.4 Parâmetros de adsorção de TC pelos nanocompósitos obtidos por rota em micro-ondas a 25 °C e pH 5,5 segundo os modelos de Langmuir, Freundlich e Temkin.

Langmuir					
Sólido	$q_{e(\text{exp})}$ (mg g ⁻¹)	q_{max} (mg g ⁻¹)	K_L (L mg ⁻¹)	R^2	DP (mg g ⁻¹)
Na-Bent	247	430 ± 70	0,09 ± 0.02	0,956	20,78
CS/Na-Bent1MW	178,65	251 ± 20	0,13 ± 0.02	0,972	10,40
CS/Na-Bent2MW	173,25	225 ± 12	0,16 ± 0.02	0,987	7,08
CS/Na-Bent3MW	63,26	62.4 ± 1.7	1,5 ± 0.2	0,990	2,30
SA/CS/Na-Bent1MW	123,37	149 ± 9	0,18 ± 0.03	0,962	9,89
SA/CS/Na-Bent2MW	76,05	77 ± 2	0,04 ± 0.01	0,984	3,51
SA/CS/Na-Bent3MW	63,56	62,6 ± 1.2	1,6 ± 0.2	0,993	1,88
Freundlich					
Sólido	n	K_F (mg g ⁻¹)(mg L ⁻¹)	R^2	DP (mg g ⁻¹)	
Na-Bent	1,5 ± 0.2	9 ± 3	0,924	25,75	
CS/Na-Bent1MW	1,9 ± 0.2	11 ± 3	0,937	15,20	
CS/Na-Bent2MW	2,1 ± 0.2	14 ± 3	0,960	12,27	
CS/Na-Bent3MW	3,9 ± 0.6	19 ± 3	0,951	5,07	
SA/CS/Na-Bent1MW	2,6 ± 0.4	14 ± 4	0,885	15,84	
SA/CS/Na-Bent2MW	3,3 ± 0.2	13.8 ± 1.5	0,984	3,28	
SA/CS/Na-Bent3MW	4,1 ± 0.7	20 ± 3	0,939	5,60	
Temkin					
Sólido	b_T	A_T	R^2	DP (mg g ⁻¹)	
Na-Bent	0,010 ± 0 ,010	0,15 ± 0,04	0,875	33,05	
CS/Na-Bent1MW	0,030 ± 0,010	0,05 ± 0,28	0,808	27,70	
CS/Na-Bent2MW	0,030 ± 0,001	0,52 ± 0,23	0,864	22,59	
CS/Na-Bent3MW	0,110 ± 0,010	5,7 ± 1,9	0,980	3,24	
SA/CS/Na-Bent1MW	0,034 ± 0,001	0,24 ± 0,07	0,929	12,46	
SA/CS/Na-Bent2MW	0,080 ± 0,001	1,63 ± 0,45	0,967	4,84	
SA/CS/Na-Bent3MW	0,100 ± 0,010	5 ± 2	0,976	3,50	

Fonte: próprio autor.

Os ajustes foram melhores apenas para CS/Na-Bent3 e SA/CS/Na-Bent3 ($R^2 > 0,99$), possivelmente devido às condições experimentais (menores concentrações de TC). De fato, o modelo de Langmuir é uma estrutura ideal para descrever a adsorção em interfaces gás-sólido, resultando na formação de uma monocamada do adsorvato na

superfície do adsorvente, e assume a existência de sítios de adsorção homogêneos de mesma energia superficial no adsorvente e a ausência de interação intermolecular entre as moléculas de adsorvato (ROUQUEROL et al., 2014).

Os resultados obtidos foram comparados com os dados da literatura, conforme apresentado na Tabela 2.5, que destaca o potencial de adsorção dos nanocompósitos híbridos obtidos no presente estudo.

Tabela 2.5 Potencial de adsorção de nanocompósitos para TC.

Material	Condições	$q_{e(\text{exp})}$ (mg g ⁻¹)	Referências
CMC/Mt ^a	5–400 mg L ⁻¹ TC C _i , pH 2–9, 120 min at 25–45 °C.	48,10	(MA et al., 2019a)
CS/Mt		42,45	
nZVI-Cu/Bent ^b	10–750 mg L ⁻¹ TC C _i , pH 4–9 15–90 min, 25°C.	362	(GOPAL et al., 2020)
PVDF/Mt ^c	100 mg L ⁻¹ TC C _i , pH 6–12 for 24 h at 25 °C.	25.1	(NGUYEN et al., 2020)
PVDF/PANI/Mt ^d		51	
MCC/Mt-MB ^e	10-150 mg L ⁻¹ TC C _i , pH 3-10, 30–120 min, 25°C.	291	(AMALY et al., 2022)
CS/Na-Bent1MW	10–550 mg L ⁻¹ TC C _i , pH 5,5, 5-120 min, 25°C.	178,65	Presente estudo

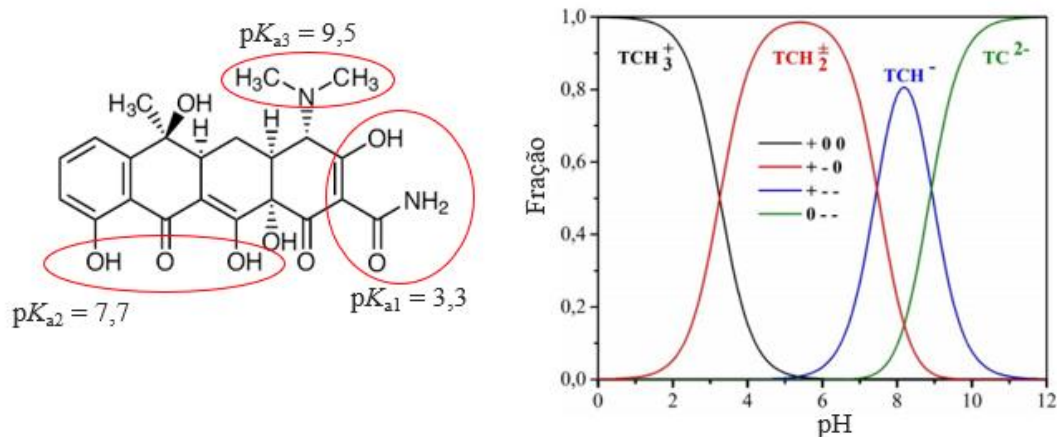
^aCarboximetilcelulose (CMC)/composto Mt; ^bMt modificado com nanopartículas nZ^{VI}-Cu de extrato de casca de romã; ^cNanocompósito de fluoreto de polivinilideno (PVDF)/Mt; ^dNanocompósitos de Mt à base de PVDF, polivinilpirrolidina (PVP) e polianilina (PANI); ^eNanocompósito de Metileno azul (MB)/Mt celulose microcristalina (MCC).

Fonte: próprio autor.

2.3.4.4 Mecanismo de adsorção

A TC tem uma estrutura quimicamente anfiprótica e contém três grupos funcionais distintos; em solução aquosa, pode ser protonada ou desprotonada, resultando em diferentes espécies químicas que interferem diretamente no mecanismo de adsorção (Scaria et al., 2021; Xu et al., 2021). A TC tem três valores de pK_a : um para o grupo tricarbonil ($pK_{a1} = 3,3$), um para a fração dicetona fenólica ($pK_{a2} = 7,7$) e um para o grupo dimetilamino ($pK_{a3} = 9,68$) (SCARIA; ANUPAMA; NIDHEESH, 2021). Uma ilustração deles é apresentada na Figura 2.16.

Figura 2.16 Estrutura do TC e sua especiação em diferentes pH.

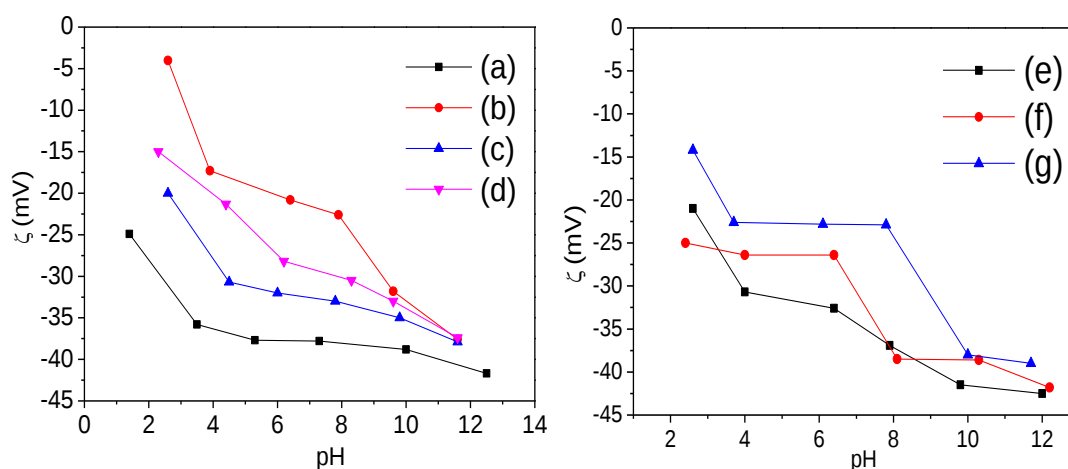


Fonte: próprio autor.

Em valores de pH abaixo de $pK_{a1} = 3,3$, espécies catiônicas (TCH_3^+) são predominantes, enquanto espécies zwitteriônicas (TCH_2^+) são formadas na solução quando $pK_{a1} < pH < pK_{a2}$ (SCARIA; ANUPAMA; NIDHEESH, 2021). À medida que o pH da solução aumenta progressivamente até $pK_{a2} = 7,7$, o processo de desprotonação continua e são formadas espécies com dois grupos carregados negativamente e um grupo carregado positivamente (TCH^-). Por fim, a desprotonação final de TC ocorre em um pH próximo ao de $pK_{a3} = 9,5$, quando são geradas espécies de TC^{2-} (ERSAN et al., 2015).

A Na-Bent e os nanocompósitos CS/Na-Bent, de ambas as rotas, apresentaram valores de potencial zeta negativos na faixa de pH de 2–12 (Figura 2.17).

Figura 2.17 Medidas de potencial Zeta para (a) Na-Bent; (b) CS/Na-Bent1MW, (c) CS/Na-Bent2MW, (d) CS/Na-Bent3MW, (e) CS/Na-Bent1, (f) CS/Na-Bent3 e (g) CS/Na-Bent3 a 25°C, PH 2- 12.



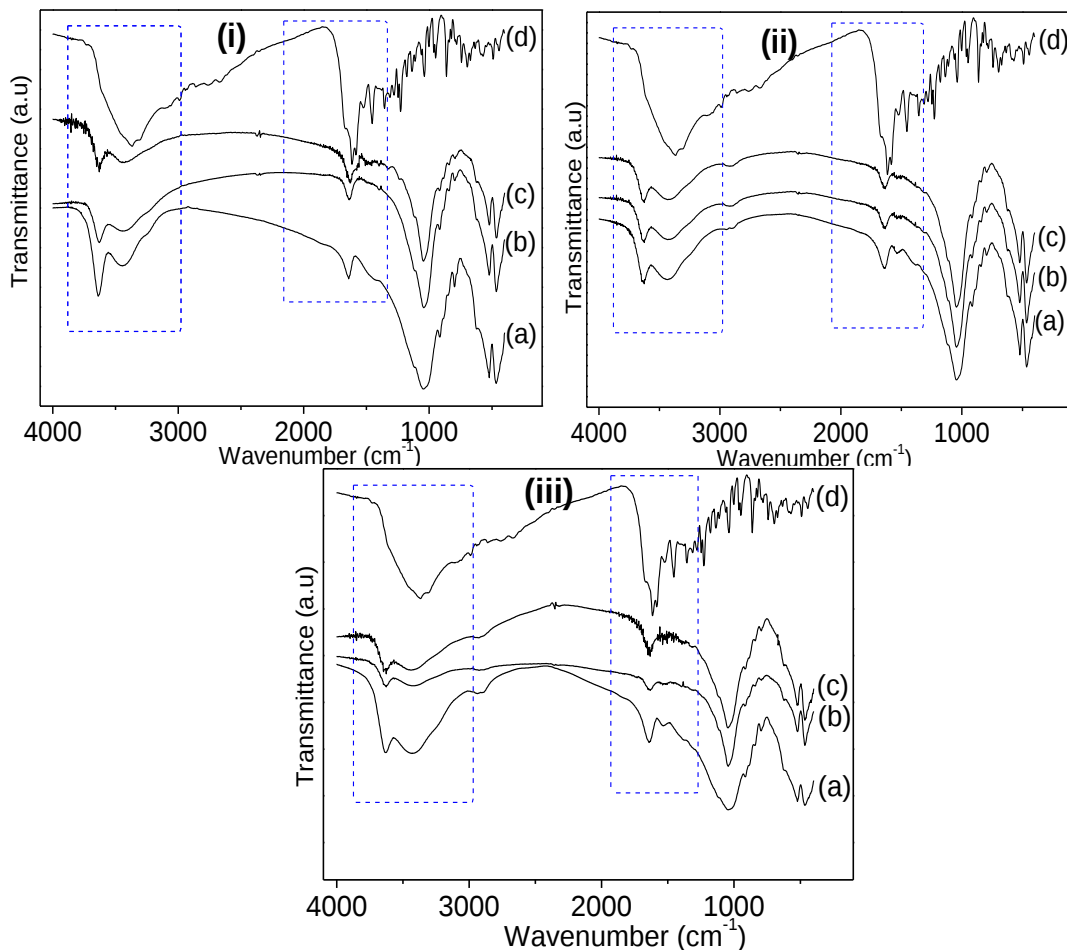
Fonte: próprio autor.

Assim, os nanocompósitos possuem cargas superficiais maiores e menos negativas, o que corrobora a entrada do biopolímero catiônico na estrutura inorgânica da argila. Nos testes de adsorção em pH 5,5, o TC existe em sua forma zwitteriônica; assim, os grupos carregados positivamente na espécie TCH^{2+} estabelecem interações eletrostáticas com as superfícies carregadas negativamente dos nanocompósitos.

Para o biopolímero SA, os valores de pK_a dos ácidos manurônico e gulurônico são 3,38 e 3,65, respectivamente (MADSEN et al., 2021; SURYA et al., 2019). Assim, SA é carregado negativamente em condições de adsorção (pH = 5,5) e pode contribuir para a adsorção de TC por meio de interações eletrostáticas entre seus ácidos manurônico e gulurônico e o grupo dimetilamino de TC carregado positivamente, que está na forma zwitteriônica.

Possíveis interações entre o adsorvente e o adsorvato também foram investigadas usando espectroscopia FT-IR (Figura 2.18) e DRX (Figura 2.19), usando os sólidos CS/Na-Bent1MW, SA/CS/Na-Bent e a argila precursora como referência. Após a adsorção de TC, todos os adsorventes apresentaram bandas -OH relativamente mais largas e o deslocamento das bandas em 3635, 3440 e 1645 cm^{-1} para números de onda menores, indicando a possibilidade de interações de pontes de hidrogênio entre TC e os grupos -OH no adsorvente superfície. A banda em 1527–1550 cm^{-1} correspondente ao grupo $-\text{NH}_2$, que estava presente nos espectros dos nanocompósitos preparados, praticamente desapareceu nos espectros dos nanocompósitos adsorvidos em TC, o que possivelmente indica interações eletrostáticas via grupos $-\text{NH}_2$ ou ligação de hidrogênio. Portanto, as mudanças espectrais FT-IR são indicativas de interações de pontes de hidrogênio entre a superfície Na-Bent e TC, conforme sugerido em relatos anteriores (CELIS et al., 2012; DA SILVA et al., 2021).

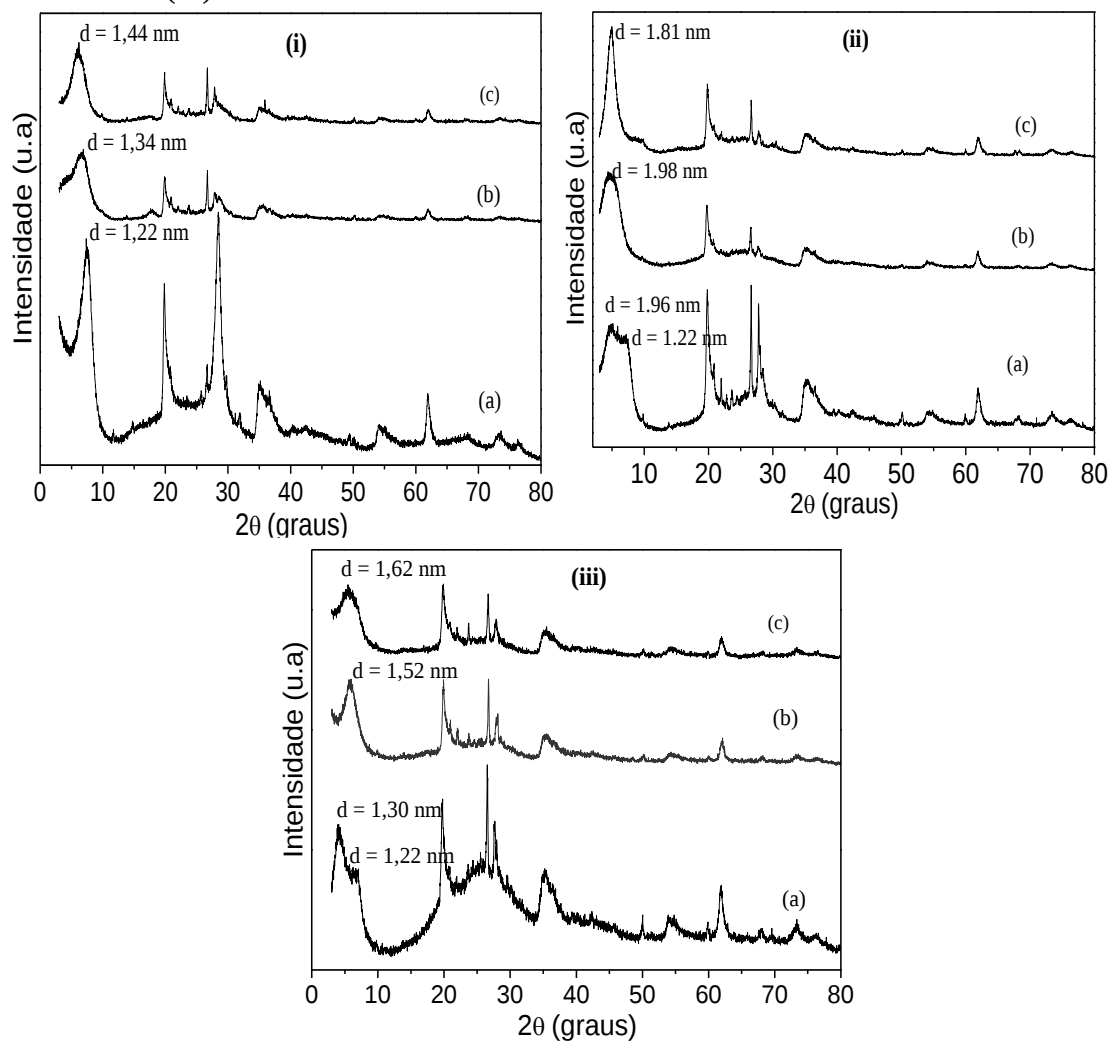
Figura 2.18 Espectros FT-IR de (a) antes e depois da adsorção da droga em concentrações iniciais de (b) 10 mg L⁻¹, (c) 500 mg L⁻¹ por (i) Na-Bent, (ii) CS/Na-Bent1MW, (iii) SA/CS/Na-Bent1MW, e (d) tetraciclina livre.



Fonte: próprio autor.

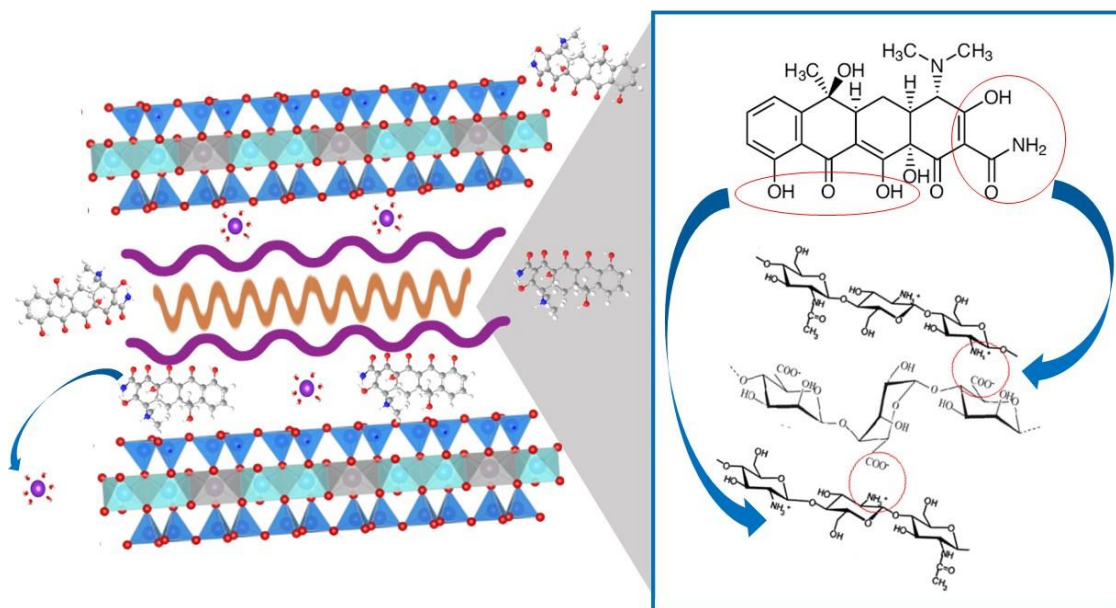
Os padrões DRX sugeriram uma mudança nos valores d_{001} para o Na-Bent adsorvido em TC de 1,34–1,44 nm. Para o híbridos com os biopolímeros em baixas concentrações de TC (10 mg L⁻¹), o valor d_{001} foi de 1,52-1,98 nm, e em altas concentrações (500 mg L⁻¹), o valor de d_{001} foi de 1,62-1,81 nm sugerindo o que ancoramento de TC em altas concentrações não é predominantemente comandado pelo processo de intercalação. Para todos os nanocompósitos, as reflexões iniciais amplas de 001 no padrão DRX mudaram para reflexões nítidas, sugerindo que as folhas intermediárias foram reorganizadas para adotar arranjos mais regulares. Com base nesses resultados, as possíveis interações entre os nanocompósitos e as moléculas de TC são ilustradas na Figura 2.20.

Figura 2.19 Padrões DRX de (a) adsorvente livre e sólidos carregados obtidos em concentrações iniciais de TC de (b) 10 mg L^{-1} e (c) 500 mg L^{-1} por (i) Na-Bent, (ii) CS/Na-Bent1MW e (iii) SA/CS/Na-Bent1MW.



Fonte: próprio autor.

Figura 2.20 Possíveis interações entre nanocompósitos e molécula de TC



Fonte: próprio autor.

2.3.5 Avaliação da atividade antimicrobiana das matrizes após a adsorção de TC

2.3.5.1 Ensaios de contato direto e potencial inibitório

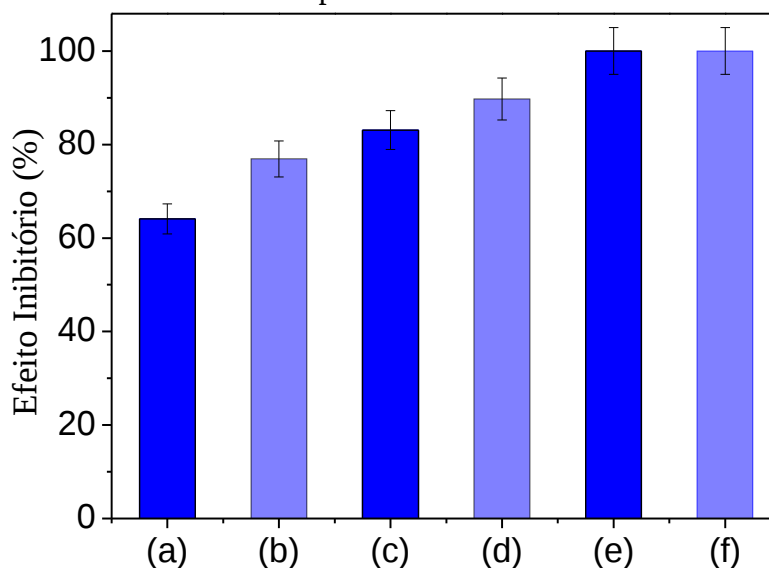
Em comparação com os tratamentos específicos, como tratamentos biológicos, coagulação/floculação, processos avançados de oxidação, processos de filtração e técnicas eletroquímicas, a adsorção pode apresentar vantagens práticas, econômicas e de eficiência (SANZ-PÉREZ et al., 2017). Dessa forma, grande impulsionamento científico tem sido observado para desenvolvimento de adsorventes naturais e biodegradáveis, buscando impactos ambientais positivos e viabilidade econômica (AKSU DEMIREZEN; DEMIREZEN YILMAZ; YILDIZ, 2023) tais preceitos fundamentaram o presente trabalho.

Para além disso, a reutilização e destinação dos materiais utilizados em adsorção, visto que o processo pode ser capaz de remover o poluente em sua forma iônica ou molecular sem quebrá-lo ou convertê-lo em outro produto/subproduto, é uma perspectiva promissora e que reforça os aspectos positivos do processo de adsorção e versatilidade dos materiais adsorventes (KHAN; CHOWDHURY; RAHMAN, 2021; PEREZ-CALDERON et al., 2023). A destinação dos materiais utilizados em adsorção, também evita processos de poluição secundária, reforçando a seguridade ambiental do processo (VELEMPINI; AHAMED; PILLAY, 2023).

Adicionalmente as perspectivas destacadas, o crescente interesse no desenvolvimento de materiais com potencial antimicrobiano tem sido reportados nas desenvolvimentos científicos (DUAN et al., 2022; ZHU et al., 2023). Então, diante do elevado potencial de adsorção da TC pelos nanocompósitos obtidos neste trabalho foram avaliadas frente às bactérias *Staphylococcus aureus* (ATCC-25923) e *Escherichia coli* (ATCC-25922), pelo método de contato direto, que é frequentemente utilizado para avaliar a atividade bacteriostática.

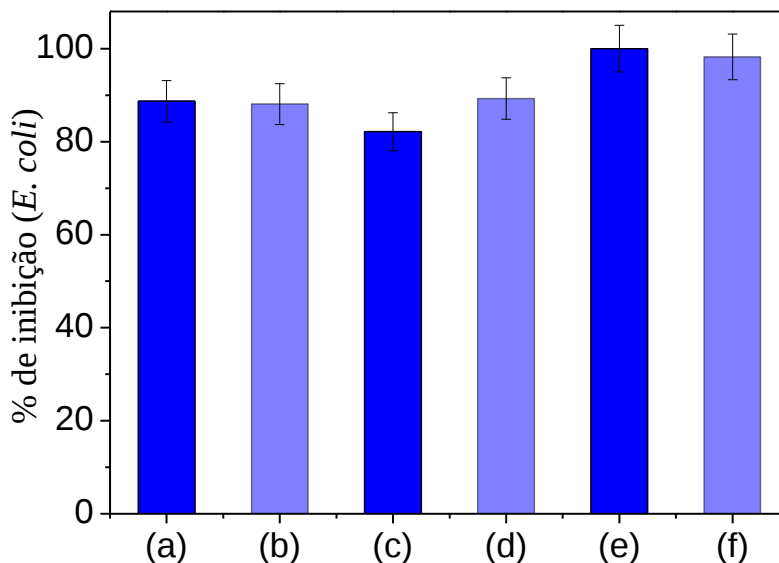
Devido ao elevado número de materiais obtidos, foram selecionados para posterior aplicação como agentes antimicrobianos, os adsorventes CS/Na-Bent1MW e Na-Bent, pois apresentaram o melhor desempenho adsorativo entre os nanocompósitos e a maior quantidade de TC adsorvida, respectivamente. Os resultados dos ensaios de contato direto dos testes de inibição para as cepas de *S. aureus* e para as cepas de *E. coli*, estão ilustrados nas Figuras 2.21 e 2.22, respectivamente. Imagens das placas referentes aos testes estão apresentadas no Anexo (Figura A3-A4).

Figura 2.21 Efeito inibitório dos sólidos: (a) 1-TC/Na-Bent1; (b) 1-TC/CS/Na-Bent1; (c) 2-TC/Na-Bent2; (d) 2-TC/CS/Na-Bent1; (e) 4-TC/Na-Bent1 e (f) 4-TC/CS/Na-Bent1; frente ao crescimento bacteriano de cepas de *S. aureus*.



Fonte: próprio autor.

Figura 2.22 Efeito inibitório dos sólidos: (a) 1-TC/Na-Bent1, (b) 1-TC/CS/Na-Bent1, (c) 2-TC/Na-Bent2, (d) 2-TC/CS/Na-Bent1, (e) 4-TC/Na-Bent1 e (f) 4-TC/CS/Na-Bent1; crescimento bacteriano de cepas de *E. coli*.



Fonte: próprio autor.

Os resultados dos ensaios de contato direto indicam elevado potencial de inibição de crescimento bacteriano para todos os sólidos em estudo. Os percentuais de inibição variaram entre 69,1–100,0% para a espécie *S. aureus*, enquanto para espécie *E. coli* o efeito de inibição apresentou intervalos de 88,7–100,0%, que revela maior sensibilidade do microrganismo Gram-negativo a atividade antibacteriana dos materiais. As matrizes precursoras, Na-Bent e CS/Na-Bent1MW não apresentaram capacidade inibitória significativa.

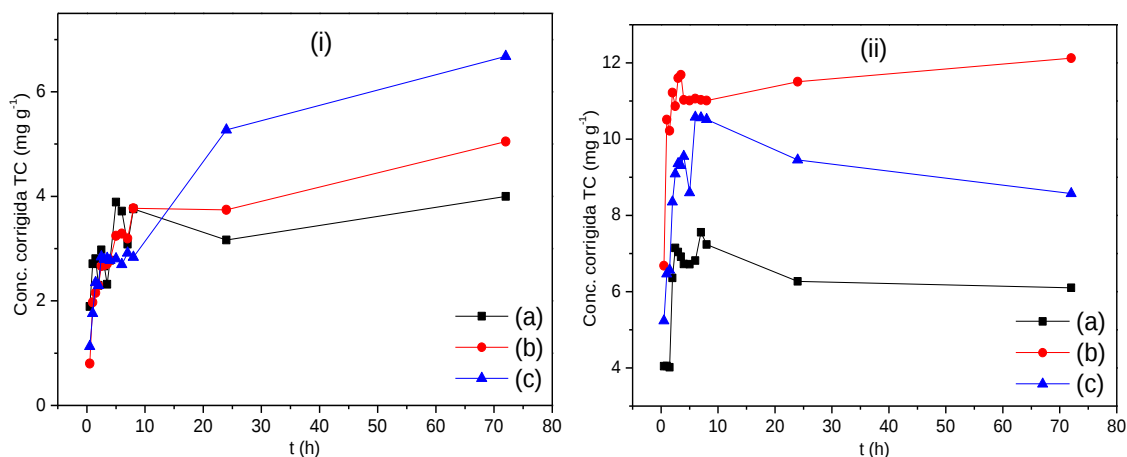
De modo geral, verifica-se que o aumento do ancoramento do fármaco antibiótico nas matrizes aumentou o efeito inibitório, em ambas as matrizes, frente às duas espécies avaliadas. Sendo assim meritório destacar que as matrizes obtidas pelo tratamento com soluções de maior concentração de TC (400 mg L^{-1}), os sólidos 4-TC/Na-Bent1 e 4-TC/CS/Na-Bent1, apresentaram percentagens de inibição de 100% para *S. aureus*, e entre 98,2–100% para *E. coli*.

2.3.5.2 Mecanismos do efeito inibitório

2.3.5.2.1 Ensaios de liberação de TC

Os ensaios de emissão da TC para os sólidos Na-Bent e CS/Na-Bent1MW foram realizados, após o contato com soluções de TC com C_i de 100; 200; 400 mg L⁻¹ em condições otimizadas de adsorção; a fim de compreender possíveis mecanismos da ação antimicrobiana das matrizes, cujos resultados estão apresentados na Figura 2.23.

Figura 2.23 Perfis de emissão dos sólidos carregados obtidos em concentrações iniciais de TC de (a) 100 mg L⁻¹; (b) 200 mg L⁻¹ e (c) 400 mg L⁻¹ por (i) Na-Bent, (ii) CS/Na-Bent1MW.



Fonte: próprio auto

Espécies intercaladas no espaço interlamelar da Na-Bent são tipicamente liberadas por reação de troca iônica com outros cátions. No entanto, espécies catiônicas orgânicas mais volumosas no espaço interlamelar podem não ser facilmente liberadas pela reação de troca iônica com os cátions simples como Na⁺, Ca²⁺, etc. (MENG et al., 2009). Conforme mostrado na Figura 2.23, a TC foi liberada continuamente ao longo de 72 h, com taxas de liberação máxima de 4,0–6,6 mg g⁻¹ para os sólidos derivados da Na-Bent e 6,9–12,1 mg g⁻¹ para os sólidos derivados do CS/Na-Bent1MW.

Apesar das baixas quantidades de liberação de TC e terem sido inferiores ao q_{max} , o objetivo era demonstrar que ação antimicrobiana pode ter sido fortemente dependente da liberação de TC para o meio ou formação de subprodutos da TC.

De fato, o termo tetraciclina é utilizado para um grupo de antibióticos importantes, que incluem doxiciclina, eravaciclina, minociclina, omadaciclina, tetraciclina. As tetraciclinas exercem seu efeito antibiótico principalmente pela ligação ao ribossomo bacteriano e interrompendo a síntese de proteínas. Após a ligação ao ribossomo, as tetraciclinas inibem alostericamente a ligação do aminoacil-tRNA no sítio aceptor, e a

síntese proteica cessa (GRIFFIN; CEBALLOS; VILLARREAL, 2011; HASH; WISHNICK; MILLER, 1964; SEMENKOV et al., 1982).

Mediante a possibilidade de formação de derivados da TC após os processos de adsorção/dessorção, o estudo de Griffin, Ceballos e Villarreal (2011), tetraciclinas quimicamente modificadas (MTCs), podem apresentar atividade bactericida. Segundo os autores, o grupo dimetilamino da TC age como centro para a atividade antimicrobiana. As 4-dimetilaminotetraciclinas, também chamadas de tetraciclinas quimicamente modificadas (MTCs), carecem de atividade antimicrobiana *in vivo*, presumivelmente devido a incapacidade da molécula de adaptar uma forma zwitteriônica necessária para a atividade (GRIFFIN; CEBALLOS; VILLARREAL, 2011). No entanto, a ligação de tetraciclinas a proteínas, incluindo proteínas presentes nos ribossomos, pode ser fortemente aumentada quando a tetraciclina é complexada com íons metálicos divalentes, como Ca^{2+} ou Mg^{2+} , que estão presentes na estrutura do filossilicato. As afinidades também diferem e são altamente dependentes do pH e da presença de outros íons metálicos. Em geral, a afinidade das tetraciclinas para diferentes metais divalentes é, em ordem decrescente de afinidade: $\text{Cu}^{2+} > \text{Co}^{2+} = \text{e}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Mn}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{Ca}^{2+}$ (GRIFFIN; CEBALLOS; VILLARREAL, 2011; RUGGIERI et al., 2023).

Então, a interação de TC com íons metálicos das camadas estruturais e do espaço interlamelar do filossilicato, é um possível mecanismo para elucidação dos sistemas, sem prejuízo a sua liberação.

Por fim, a TC apresenta concentração inibitória mínima (CIM) contra a *S. aureus* $0,21 \mu\text{g mL}^{-1}$ (GRIFFIN; CEBALLOS; VILLARREAL, 2011), e contra *E. coli* de $0,4\text{--}200 \mu\text{g mL}^{-1}$, considerando a concentração cumulativa corrigida, no processo de liberação, e o q_{max} dos sólidos em estudo, nas condições do ensaio de emissão; as concentrações finais para o fármaco variaram $197\text{--}1500 \mu\text{g mL}^{-1}$, para os sólidos derivados de Na-Bent, e entre $127\text{--}392 \mu\text{g mL}^{-1}$, para os sólidos derivados do nanocompósito CS/Na-Bent1MW. Dessa forma, constata-se que a CIM foi atingida para todos os sistemas em estudo, explicando o alto desempenho antimicrobiano.

2.4. Considerações finais

Nanocompósitos à base de quitosana com bentonita foram preparados com sucesso por rota com aquecimento convencional e por aquecimento por MW em um curto período de tempo, de 30 min. A caracterização dos materiais indicou a presença de ambos

biopolímeros nos adsorventes obtidos com formação de nanocompósitos intercalados e manutenção da morfologia da argila. Portanto, o sucesso das preparações independe da composição do material (100, 200 e 300 da CTC de Na-Bent) e da rota de síntese; isso indica que a utilização de um reator MW é uma rota eficiente e menos dispendiosa para a obtenção de materiais híbridos em um curto espaço de tempo.

A intercalação de ambos os biopolímeros na estrutura lamelar do Na-Bent modificou sua capacidade de adsorver TC em baixas concentrações, o que é relevante para estratégias de remediação de drogas ambientais porque o TC é encontrado em quantidades vestigiais em corpos d'água ambientais. A capacidade dos adsorventes em remover TC da água dependeu de sua natureza, e a presença do polímero aniônico (SA) não melhorou a capacidade de adsorção, embora a dosagem de adsorvente tenha sido maior para Na-Bent sozinho. Assim, todos os nanocompósitos exibiram desempenho de adsorção satisfatório, independentemente da dosagem de adsorvente, enquanto a adsorção de TC foi fortemente dependente da dosagem de Na-Bent puro. Portanto, os nanocompósitos obtidos são adsorventes promissores para tratamento de água, considerando sua ecologia, eficiência e baixo custo de síntese.

Ademais, a alta capacidade de adsorção do material precursor e do híbrido, CS/Na-Bent1MW, que pode ser tomado como uma amostra referência, permitiu o carregamento destes materiais com TC para aplicação como materiais antimicrobianos. Observa-se que os materiais em estudo carregados com TC apresentam excelentes atividade inibitória frente para os microrganismos *S. aureus* e *E. coli*. O aumento da concentração de fármaco como carregamento nas matrizes foi acompanhando do aumento da ação inibitório, de modo que os híbridos tratados com maiores concentrações de TC, tiveram 100% de eficiência. Os ensaios de emissão dos sólidos indicam que a ação inibitória está associada a liberação de TC e/ou subprodutos com possíveis capacidade antimicrobianas.

The background features a faint, repeating illustration of a nanocomposite structure. It consists of horizontal layers of blue and green triangles, with clusters of grey spheres (representing graphene oxide) interspersed between the layers.

Capítulo III

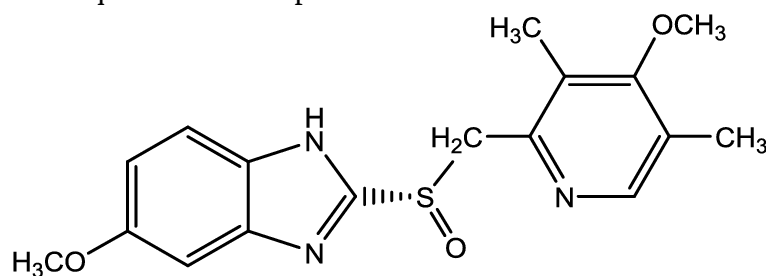
***Adsorção de omeprazol
nos nanocompósitos de
óxido de grafeno-
quitosana-bentonita***

3.1 Introdução

Recentemente, as práticas industriais e atividades humanas causaram a disseminação generalizada de contaminantes emergentes (CE), como metais pesados, corantes, agentes agrícolas e produtos de origem farmacêutica em toda a matriz ambiental (YUAN et al., 2023). Neste cenário, mesmo em quantidades vestigiais, a presença desses contaminantes em meio aquático constitui uma série de ameaças à saúde humana e à ecologia ambiental, associada a carência e alto custo de tratamentos e estratégias de remoção destes poluentes, desse modo, esta problemática tem atraído em desenvolvimentos científicos de remediação ambiental (LI et al., 2022b; YUAN et al., 2023).

Dentre os contaminantes emergentes de maiores persistência e potencial de risco a saúde humana e ambiental, é meritório destacar os fármacos (FRANÇA et al., 2022), a exemplo do omeprazol. O omeprazol (OMZ) é um dos fármacos mais frequentemente prescritos e administrados em humanos em todo o mundo para o alívio de distúrbios gastrointestinais (KOSMA; LAMBROPOULOU; ALBANIS, 2017). O OMZ, 5-metoxi-2-[[[(4-metoxi-3,5-dimetil-2-piridinil)metil]sulfinil]-1H-benzimidazol, cuja estrutura está apresenta na Figura 2.1, é um composto de benzimidazol substituído utilizado como inibidor da bomba de prótons. É uma base fraca e lipofílica com $pK_{a1} = 4,2$ (piridíneo) e $pK_{a2} = 9$ (benzimidazol) passível a fotodegradação e degradação em condições ácidas (AFKHAMI; BAHIRAEI; MADRAKIAN, 2017; ESPINOSA BOSCH et al., 2007).

Figura 3.1 Estrutura química do omeprazol.



Fonte: Luo et al. (2014).

Apesar de seu alto consumo mundial, o OMZ é muito menos frequentemente detectado em águas residuais urbanas e águas ambientais. No entanto, o OMZ foi encontrado em rios em concentrações de até 192 ng L^{-1} (VALCÁRCEL et al., 2011). Este fármaco apresenta baixa toxicidade para algas, cladóceros e peixes, e é pouco fotolisado

em ambientes aquáticos naturais (DELLAGRECA et al., 2006; VALCÁRCEL et al., 2011; ZHAO et al., 2015). Outros fatores como a presença de seus metabólitos urinários humanos – comumente 80% do OMZ ingerido é excretado como metabólitos; uso exacerbado e descarte inadequado de seus medicamentos, associado a formados por processos abióticos no ambiente denotam riscos potenciais à saúde pública e dos ecossistemas relacionados a esse fármaco (BOIX et al., 2014; KOSMA; LAMBROPOULOU; ALBANIS, 2017).

Em geral, derivados do OMZ em níveis baixos de concentração foram detectados variando em águas superficiais de 0,028 ng L⁻¹ (sulfeto de 4-OH omeprazol), 60 ng L⁻¹ (4-OH omeprazol) e 0,004 ng L⁻¹ (5-OH omeprazol), enquanto em águas residuais efluentes de 0,06–0,29 ng L⁻¹ (sulfeto de 4-OH omeprazol) e 0,12–0,25 ng L⁻¹ (5-OH omeprazol) (BOLEDA; GALCERAN; VENTURA, 2013; KOSMA; LAMBROPOULOU; ALBANIS, 2017).

Embora as concentrações ambientais de OMZ sejam geralmente baixas, os mecanismos de degradação, cinética, identificação e impacto ambiental de seus derivados são desafiadores (KOSMA; LAMBROPOULOU; ALBANIS, 2017). Os derivados formados a partir de diferentes processos de transformação, podem ser mais persistentes ou tóxicos que o composto original, podem reter as propriedades do composto original ou perder atividade e podem ter perfil ecotoxicológico diferente (LÓPEZ-SERNA; PETROVIĆ; BARCELÓ, 2012). Neste sentido, estratégias de remoção de OMZ, em ETAs, por exemplo, antes que ele atinja ambientes naturais é uma perspectiva relevante para as problemáticas ambientais associadas a este fármaco e seus derivados.

Assim, esforços em desenvolvimentos científicos de pesquisa têm buscado métodos eficientes para remover OMZ das águas, dentre as quais cabe destacar técnicas químicas (ROSAL et al., 2008), biológicas (ROSAL et al., 2010), eletroquímicas (CAVALCANTI et al., 2013), e fotocatalíticas (TANTIS et al., 2015; ZHAO et al., 2015).

Dentre os entraves enfrentados por estas técnicas e abordagens, estão a viabilidade prática e econômica (TANTIS et al., 2015). Assim, é relevante destacar a adsorção, esta abordagem tem sido proposta como uma técnica promissora para remoção de CE devido ao seu baixo custo inicial de implementação, alta eficiência e design operacional simples (FRANÇA et al., 2022). Então, a busca por adsorventes altamente eficientes, seguros e economicamente viáveis é uma perspectiva muito promissora para remoção de OMZ em efluentes.

Dentre os adsorventes bem evidenciados de origem natural, podemos destacar as argilas e seus principais componentes os argilominerais, como a Bent constituída principalmente de Mt, que apresenta notáveis capacidades de adsorção, intercalação, estabilidade térmica e mecânica, e propriedades de intumescimento (BERGAYA; LAGALY, 2013a; BRIGATTI; GALÁN; THENG, 2013). Além da extensão de perspectivas voltadas para adsorção e remediação de produtos farmacológicos, a Mt apresenta propriedades físico-químicas que oportunizam modificações químicas em sua estrutura e formação de materiais híbridos que ampliam sua capacidade de adsorção (PEREIRA et al., 2017; QUEIROGA et al., 2019; SANTOS et al., 2020).

O sinergismo entre o argilomineral e o GO oferecem novas funcionalidades à matriz inorgânica que, por sua vez, favorecem à estabilização das camadas do GO, melhorando propriedades físico-químicas, e oferecendo maior biocompatibilidade, o que amplia a possibilidade de aplicações em remediação ambiental de forma eficiente e segura (NEELAVENI et al., 2019; NUNES FILHO et al., 2021; YU et al., 2017).

Neste sentido, a união dos dois grupos de materiais, apresenta potencial promissor, em virtude da diversidade química de suas estruturas e propriedades singulares. Desse modo, os objetivos específicos deste capítulo foram sintetizar e caracterizar novos híbridos de Na-Bent com GO e CS, por diferentes rotas, e realizar um estudo de adsorção do fármaco OMZ, que é um contaminante emergente.

3.2. Metodologia experimental

3.2.1 Materiais

A argila bentonita (Na-Bent) e CS utilizadas foram descritas na seção 2.2.1. Por sua vez, o óxido de grafeno (GO), na forma de pasta não esfoliada foi obtido comercial pela Sigma-Aldrich. Em todos os ensaios, utilizou-se água destilada como solvente.

3.2.2 Preparação dos híbridos GO/Na-Bent por rota convencional

Os híbridos GO/Na-Bent foram preparados pelo tratamento com ultrassom e contato direto de suspensões aquosas de GO e Na-Bent, conforme adaptações realizadas nas metodologias descritas em Liu et al. (2018) e Wei et al. (2020). Uma massa específica

de GO (100 ou 200 mg) foi dispersa em 100 mL de água destilada e submetida a agitação magnética até a formação de uma solução de coloração amarelo-escurecida característica. Em seguida, a solução de GO foi submetido a um banho de ultrassom por 10 min. Concomitantemente, uma massa de 2,00 g de Na-Bent dispersa em 50 mL de água destilada e deixada em agitação magnética por 30 min. Então, a solução de GO foi misturada a suspensão de argila e permaneceu sob agitação magnética por 24 h. Em seguida, os sólidos foram separados por centrifugação a 8500 rpm, lavados com água destilada, secos em estufa a 60 °C e desaglomerados para caracterizações e testes posteriores.

Os sólidos obtidos foram denominados de GO/Na-Bent_x, em que x corresponde ao percentual em massa usado nas preparações, nesse caso 5 e 10%.

3.2.3 Preparação dos híbridos GO/Na-Bent em micro-ondas

Os híbridos GO/Na-BentMW foram preparados pelo tratamento com ultrassom e contato direto de suspensões aquosas de GO e Na-Bent, conforme adaptações realizadas nas metodologias descritas em Liu et al. (2018) e Wei et al. (2020).

Novamente se partiu das mesmas massas de 100 ou 200 mg de GO, que foi dispersa em 100 mL de água destilada, seguido de banho de ultrassom por 10 min. Enquanto isso, uma amostra de 2,00 g de Na-Bent dispersa em 50 mL de água destilada e foi pré-expandida por aquecimento em reator hidrotérmico de micro-ondas modelo RMW-1 IS-TEC, operando a 1100 W e 2,45 GHz a 50 °C, durante 10 min sob uma taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹. Então a solução de GO foi mistura a suspensão de Na-Bent sendo mantidas sob agitação magnética por 30 min. Posteriormente, a mistura resultante foi submetida ao aquecimento no micro-ondas a 10°C min até 50 °C por mais 30 min. Em seguida, os sólidos passaram pelas etapas de centrifugação, lavagem e secagem como descritas no item 3.2.3.

Os sólidos obtidos foram denominados de GO/Na-Bent5MW e GO/Na-Bent10MW, segundo os critérios do tópico anterior.

3.2.4 Preparação dos híbridos em reações subsequentes com CS

As reações foram realizadas utilizando quantidades de CS correspondentes à 200% da CTC da Na-Bent. As soluções de CS foram preparadas pela dissolução do biopolímero em uma solução de ácido acético 1% (v/v) e ajustadas a pH 5,0 com uma

solução de NaOH 10 mol L⁻¹, com base nas metodologias utilizadas na literatura (DARDER; COLILLA; RUIZ-HITZKY, 2003; HU et al., 2016).

As reações subsequentes com o biopolímero também foram compreendidas em duas rotas. Devido a semelhança entre as matrizes obtidas anteriormente apenas um híbrido foi escolhido para esta modificação subsequente. Na rota convencional, 2,0 g do híbrido GO/Na-Bent5, foi disperso em 100 mL de água destilada, em sequência, 100 mL da solução de CS, como descrito em 2.2.4. foi adicionada. O sistema foi mantido sob agitação à temperatura ambiente por 24 h. Após os processos de separação, lavagem e secagem, análogos aos descritos anteriormente, obteve-se o sólido CS/GO/Na-Bent5.

Na segunda rota, 2,0 g do híbrido GO/Na-Bent5MW foi disperso em 100 mL de água destilada, em sequência a solução de CS, foi adicionada. O sistema foi submetido ao aquecimento em reator de micro-ondas durante 30 min sob uma taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹. Após os processos de separação, lavagem e secagem, análogos aos descritos anteriormente, obteve-se o sólido CS/GO/Na-Bent5MW.

3.2.5 Caracterizações

Na-Bent, GO e os nanocompósitos obtidos foram caracterizados por DRX, espectroscopia FT-IR, análise elementar de CN e medidas de potencial Zeta. As descrições dos protocolos de caracterização foram expostas no tópico 2.2.6. As imagens de microscopia eletrônica de varredura foram adquiridas utilizando o microscópio com fonte de emissão de campo (FEG) modelo MIRA3 LMH, da TESCAN, operando em uma aceleração de 20 kV, equipado com um detector de energia dispersiva de raios X (EDX), Oxford ULTIM MAX 65, e um detector de elétrons difratados EBSD.

3.2.6 Ensaios de adsorção de OMZ

Os testes de adsorção foram realizados em batelada a partir de suspensões do fármaco contendo sólido. Parâmetros como concentração inicial do fármaco, dosagem do sólido, pH e tempo foram avaliados, conforme método já utilizado pelo presente grupo de pesquisa para remoção de poluentes de solução aquosa (BRITO et al., 2018; FRANÇA et al., 2019).

Os testes foram realizados sob agitação contínua a 25 °C, a partir da dispersão de uma certa quantidade dos sólidos em 25 mL da solução de OMZ. Os recipientes utilizados nos ensaios de adsorção foram recobertos com papel alumínio, para proteção frente à luz

e para evitar reações secundárias. Soluções estoque de controle tiveram concentração monitorada nos ensaios de adsorção, e não apresentaram variações significativas. 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 em um espectrômetro Shimadzu, modelo TCC-240 240 no comprimento de onda de 321 nm. As quantidades de fármaco adsorvida (q) e o percentual de remoção ($R\%$) foram calculadas conforme as Equações 2.1 e 2.2.

Diante da instabilidade do fármaco em condições ácidas e das prospecções em aplicação dos materiais em processos de remediação ambiental, optou-se por não ajustar o pH natural das soluções aquosas de OMZ ($pH \sim 6$).

O efeito da variação da dosagem de adsorvente foi avaliado utilizando massas de 25, 50, 75, 100, 150, 200 mg para 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 5–120 min (5, 10, 15, 30, 45, 60, 90, 120 min). Finalmente, nas isotermas de equilíbrio, as concentrações iniciais variaram de 8–280 $mg\ L^{-1}$ (8, 20, 40, 80, 100, 160, 180, 200, 240, 280 $mg\ L^{-1}$) de OMZ, e os ensaios foram realizados nas melhores condições para dosagem de massa de adsorvente e tempo de contato, sob $pH = 6$, natural da solução.

3.2.7 Modelos de Equilíbrio

As isotermas de equilíbrio foram analisadas ajustando-se aos modelos de Langmuir (Langmuir, 1919), Freundlich (Freundlich, 1906) e Temkin (Temkin e Pyzhev, 1940), conforme resumido nas Equações 2.3-2.5. Este estudo obedeceu às mesmas diretrizes adotadas na seção 2.2.8.

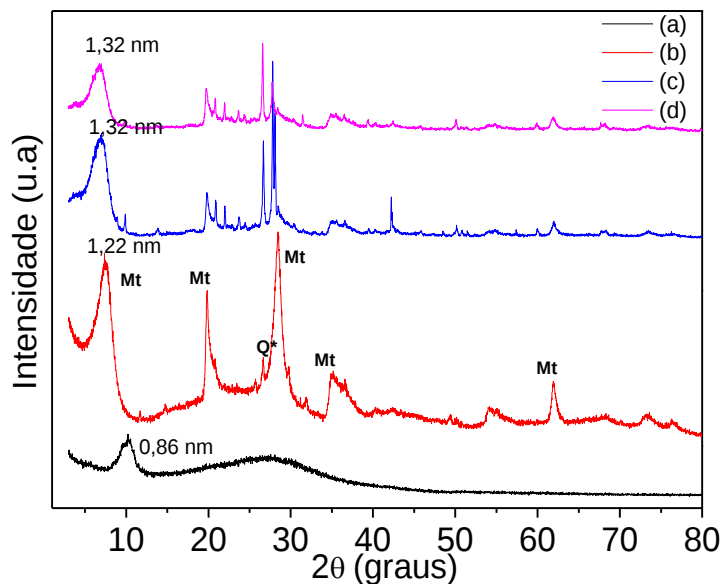
3.3 Resultados e discussões

3.3.1 DRX e análise elementar de CN

O difratograma de raios X da amostra Na-Bent apresentou o plano de reflexão característico da Mt e 2θ igual a $7,24^\circ$ (Figura 3.2 (a)), cuja análise de indexação dos planos foi relatada na seção 2.3.1.

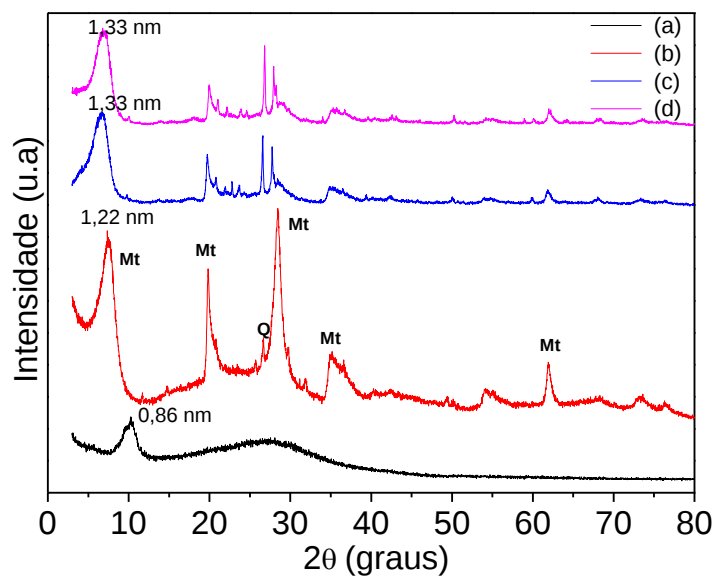
O difratograma de raios X do GO apresentou um pico intenso no plano de reflexão (002) característico do óxido de grafeno em 2θ de $10,5^\circ$; que equivale a um espaçamento basal (d_{002}) de 0,86 nm.

Figura 3.2 Difratogramas de raios X: a) GO, b) Na-Bent, c) GO/Na-Bent5 e d) GO/Na-Bent10.



Fonte: próprio autor.

Figura 3.3 Difratogramas de raios X: a) GO, b) Na-Bent, c) GO/Na-Bent5MW e d) GO/Na-Bent10MW.

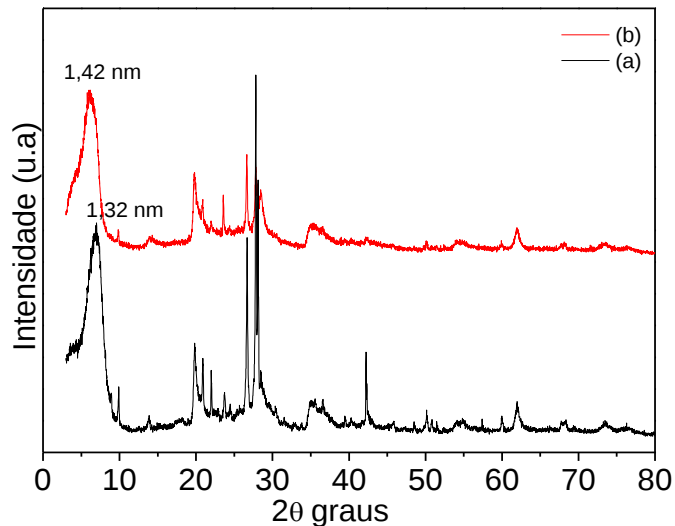


Fonte: próprio autor.

Nos produtos obtidos (Figura 3.2-3.3) observou-se manutenção dos picos característicos do argilomineral, prenunciando que a estrutura cristalina da Mt presente na Na-Bent não foi consideravelmente afetada. Ainda, ocorreu um aumento do espaçamento basal para 1,32–1,33 nm, o que é sugestivo para possíveis processos de intercalação de camadas de GO entre as camadas do argilomineral (YANG et al., 2020). Em ambas as rotas de síntese o pico característico do GO não foi observado nos híbridos, possivelmente devido processo de intercalação e/ou baixa quantidade de GO incorporada.

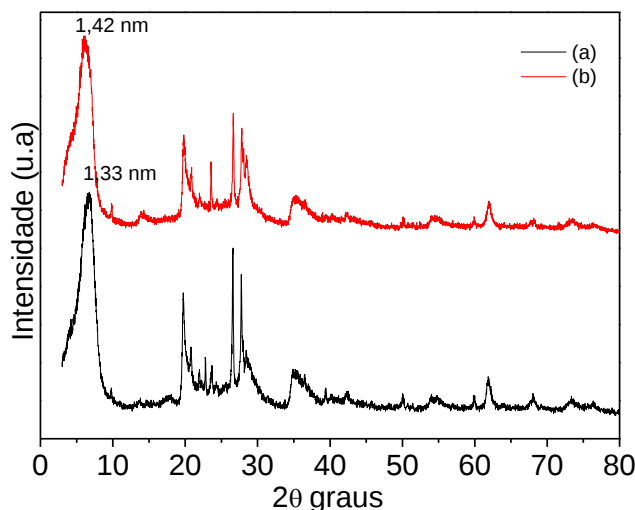
Os híbridos resultantes das reações subsequentes com CS, obtidos por ambas as rotas, apresentaram aumento do espaçamento basal em relação aos respectivos híbridos precursores, assim como diminuição das intensidades dos demais picos de reflexão, como observado na Figura 3.4 e Figura 3.5. Além de apontar a presença da CS nos híbridos, estes resultados indicam possíveis reações de intercalação do biopolímero na Mt, cuja presença leva a possíveis processos de desorganização a longo alcance na estrutura dos híbridos finais.

Figura 3.4 Difratogramas de raios X: a) GO/Na-Bent5 e b) CS/GO/Na-Bent5.



Fonte: próprio autor.

Figura 3.5 Difratomogramas de raios X: a) GO/Na-Bent5MW e b) CS/GO/Na-Bent5MW.



Fonte: próprio autor.

A quantidade de GO e CS ancorados na superfície do argilomineral, nos híbridos provenientes das reações utilizando o reator de micro-ondas foram estimadas por análise elemental de carbono e nitrogênio (CN). O conjunto de dados está apresentado na Tabela 2.1. Em virtude da semelhança do perfil e comportamento das matrizes, apenas os sólidos obtidos por esta rota foram analisados.

Tabela 3.2 Análise elemental de C, N para os híbridos obtidos das reações com CS e SA por rota convencional.

Sólido	C (%)	C (mmol/g)	N (%)	d_{001} (nm)
GO/Mt5MW	0,2	0,23	0,05	1,33
GO/Mt10MW	0,3	0,27	0,03	1,33
CS/GO/Mt5MW	3,5	2,98	0,5	1,42

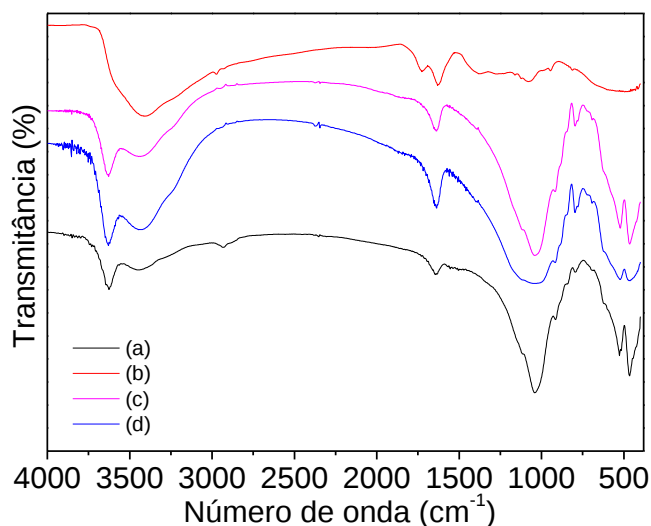
Fonte: próprio autor.

Os resultados da análise elemental confirmam a presença das estruturas carbonáceas na matriz inorgânica, corroborando com as caracterizações anteriores para a indicação da efetividade da reação. O aumento da concentração da solução inicial de GO provocou leve aumento na porcentagem de C. Ademais, observou-se que a reação subsequente com o biopolímero também foi efetiva, tal apontamento está correlacionado ao aumento significativo da quantidade de C no híbrido resultante, atribuído a macroestrutura biopolimérica, e pela presença de quantidade mensuráveis de N, atribuídas aos grupos nitrogenados da CS.

3.3.2 Espectroscopia FT-IR

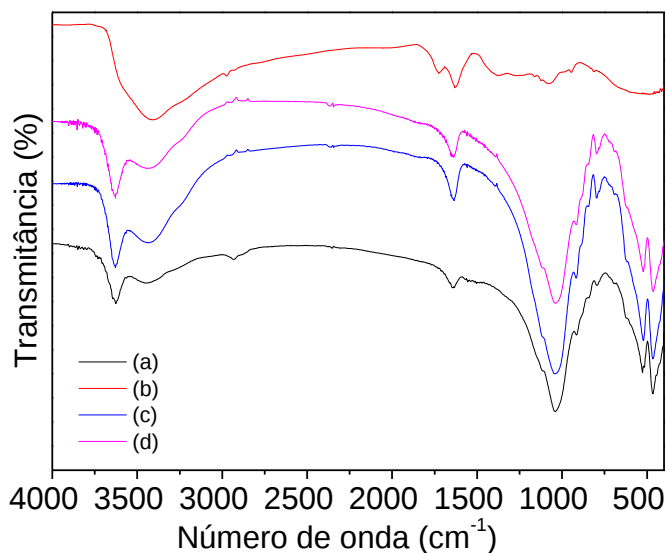
Os espectros de infravermelho para a Na-Bent e para os sólidos resultantes da reação com GO, destacados na Figura 3.6 e Figura 3.7, apresentam bandas características do esqueleto inorgânico do argilomineral, descritas e indicadas na seção 2.3.2.

Figura 3.6 Espectros de FT-IR: a) Na-Bent, b) GO, c) GO/Na-Bent5 e d) GO/Na-Bent10.



Fonte: próprio autor.

Figura 3.7 Espectros de FT-IR: a) Na-Bent, b) GO, c) GO/Na-Bent5MW e d) GO/Na-Bent10MW



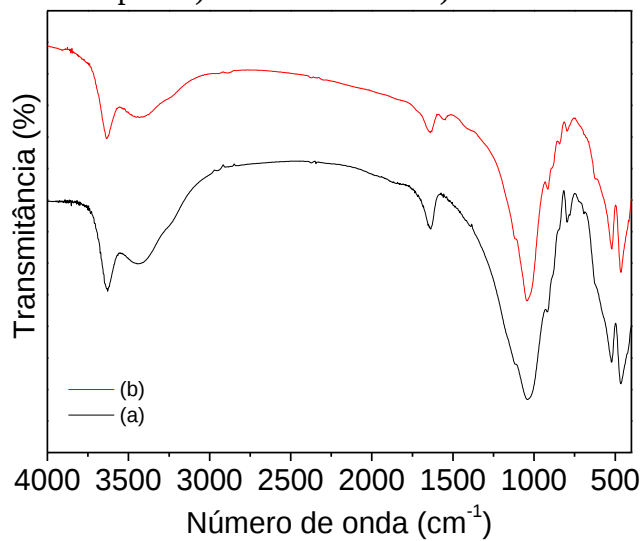
Fonte: próprio autor.

No espectro dos híbridos com GO, é possível observar manutenção das bandas referentes à estrutura inorgânica do argilomineral, com pequenas disparidades. Constatou-se que a banda na região de 3445 cm^{-1} sofreu moderado alargamento, aumento

da intensidade e deslocamento para regiões em torno 3430 cm^{-1} , o que sugere maior abundância de grupos OH e é indicativo para a presença do GO nos híbridos (NEELAVENI et al., 2019; WANG et al., 2019). A banda na região de 1640 cm^{-1} também sofre relativo aumento de intensidade, de modo análogo, essa ocorrência também é um indicativo para presença do GO, visto que os grupos oxigenados presentes em sua estrutura podem aumentar a quantidade de água adsorvida fisicamente (JOSHI et al., 2009; NEELAVENI et al., 2019).

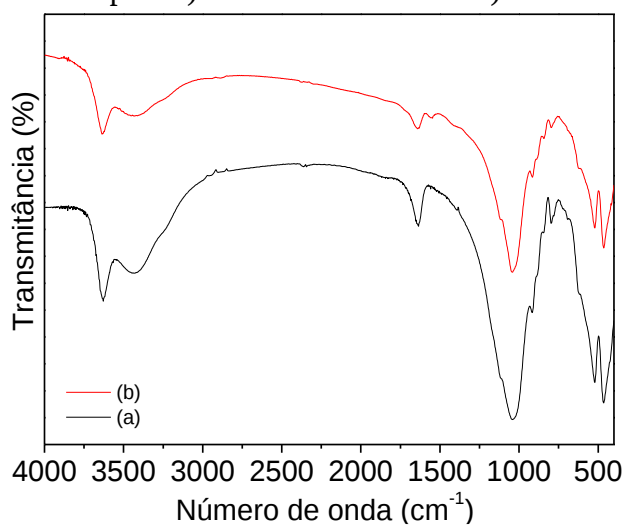
Os espectros de infravermelho dos híbridos provenientes das reações subsequentes com o biopolímero, CS, por rota convencional e utilizando o reator de micro-ondas estão apresentados na Figura 3.8 e Figura 3.9, respectivamente. Os espectros de FT-IR evidenciaram que os híbridos com CS apresentam manutenção do perfil dos espectros dos híbridos precursores, com bandas características do esqueleto inorgânico do filossilicato. No entanto, é relevante citar alterações no perfil de algumas bandas nas regiões 3640 cm^{-1} , 3430 cm^{-1} , 1645 cm^{-1} , referentes a grupos OH estruturais, de água adsorvida e presentes na estrutura, perdem intensidade. Esta observação pode ser indicativo de interação entre os materiais, por meio da formação de ligações de hidrogênio entre as folhas de GO e a superfície da Na-Bent com a CS (CAGLAR et al., 2016; CELIS et al., 2012). Ademais, o surgimento de bandas referentes ao CS, como na região de 1556 cm^{-1} característica do grupo NH_2 , foi observada no híbridos obtidos em ambas as rotas (DA SILVA et al., 2021; DARDER; COLILLA; RUIZ-HITZKY, 2003). O deslocamentos da banda do grupo amino para regiões de número de onda mais baixo, é apontado em outros trabalhos (CAGLAR et al., 2016; CELIS et al., 2012; DA SILVA et al., 2021; DARDER; COLILLA; RUIZ-HITZKY, 2003).

Figura 3.8 Espectros FT-IR para a) GO/Na-Bent5 e b) CS/GO/Na-Bent10.



Fonte: próprio autor.

Figura 3.9 Espectros FT-IR para a) GO/Na-Bent5MW e b) CS/GO/Na-Bent10MW.



Fonte: próprio autor.

3.3.3 Análise termogravimétrica (TG/DTG)

As curvas termogravimétricas estão mostradas no Anexo (Figura A5), e os eventos de perda de massa estão sumarizados na Tabela 3.2.

Tabela 3. 3 Resumo das perdas de massa e intervalos de temperatura para os eventos de decomposição térmica para Na-Bent e sólidos modificados com GO.

Sólido	Evento	Perda de Massa (%)	T (°C)	T _{máx} (°C)	Perda de massa total (%)
Na-Bent	I	9	23-200	71	15
	II	6	200-990	485	
GO/Na-Bent5	I	8	21-157	60	13
	II	5	157-990	658	
GO/Na-Bent10	I	8	27-156	68	13
	II	5	159-990	651	
GO/Na-Bent5MW	I	9	30-164	58	13
	II	4	164-990	669	
GO/Na-Bent10MW	I	9	21-158	63	13
	II	4	158-990	658	

Fonte: próprio autor.

A Na-Bent exibiu duas etapas de perda de massa, sendo a primeira entre 23-200 °C, que foi atribuída à eliminação de água fisicamente adsorvida na superfície do material e água da região interlamelar, e a segunda, entre 200-990 °C, associada à perda de água da região interlamelar e a condensação das hidroxilas estruturais dos grupos silanóis (Si-OH) com formação de grupos siloxanos (Si-O-Si) (MUÑOZ-SHUGULÍ et al., 2019) (HE et al., 2010).

Os híbridos com GO, obtidos por ambas as rotas também apresentaram dois eventos de perda de massa. Observa-se no final da primeira etapa, de remoção da água adsorvida, a presença de um pequeno evento na curva de DTG, entre 110-164°C, pode ser associado a presença do GO, que devido sua elevada hidrofilicidade e interações com as superfícies do filossilicato pode ocasionar mecanismos secundários de perda de água (DAI; HUANG; HUANG, 2018). Em posse das baixas quantidades de carbono observadas na análise elementar, esse pequeno evento térmico é mais um indicativo a presença do GO nos híbridos; ademais, processos de decomposição do material carbonáceo podem se mostrar imperceptíveis na DTG, devido as baixas percentagens de C ancorados. A segunda etapa foi associada ao processo de desidroxilação do filossilicato. De modo geral, a incorporação de GO na matriz argilosa, não foi acompanhada com um aumento progressivo de perdas de massa para o híbridos, em relação a Na-Bent, que corrobora com relatos da literatura (WANG et al., 2022), que apontam para maior

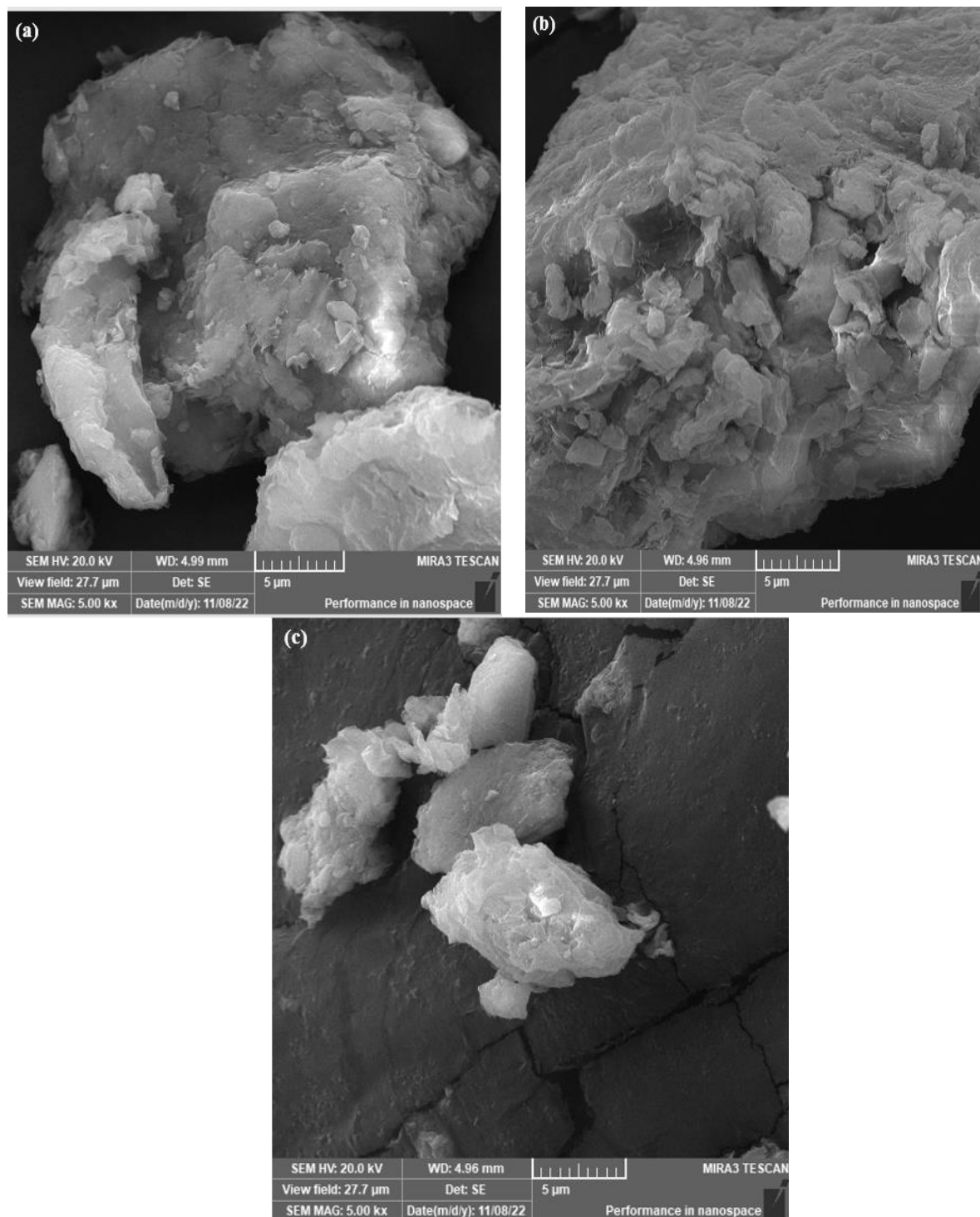
estabilidade térmica das matrizes que estão associadas à presença de interações da Mt com GO, menor hidrofilicidade dos híbridos resultantes, e baixa quantidade de folhas de GO ancoradas (DAI; HUANG; HUANG, 2018). De fato, para todos os híbridos a temperatura máxima de decomposição da segunda etapa de perda de massa ocorreu em valores superiores (658, 651 e 669 °C), comparado à matriz inicial (485 °C), embora os eventos tenham iniciado em temperatura menor (154, 157, 158 e 164 °C) se comparado com a matriz Na-Bent (200 °C). Também se verificou que o aumento da concentração inicial de GO, nas rotas sínteses, não levaram a maiores perdas de massa para os híbridos resultantes, que corrobora com a proximidade dos teores de carbono verificados na análise elementar.

Em síntese, a análise termogravimétrica foi uma das técnicas, que aliadas ao DRX e espectroscopia FT-IR, pode ser utilizada para melhorar o entendimento de como os espécies carbonáceas estão confinadas na região interlamelar, também corroborou com a análise de CN na quantificação de espécies incorporadas.

3.3.4 MEV

As imagens MEV são apresentadas na Figura 3.10. Para amostra Na-Bent, a morfologia típica em placas foi observada, conforme relatado na literatura (DA SILVA et al., 2021). De um lado, as imagens de MEV mostra que a morfologia do híbrido modificado com GO preservou a estrutura em placas com rugosidades superficiais. Por outro lado, o híbrido proveniente da reação com CS também preserva a estrutura em camadas com presença de determinados aglomerados superficiais.

Figura 3.10 Imagens MEV para a) Na-Bent, b) GO/Na-Bent5MW e c) CS/GO/Na-Bent5MW.



Fonte: próprio autor.

3.4 Adsorção de omeprazol nos nanocompósitos

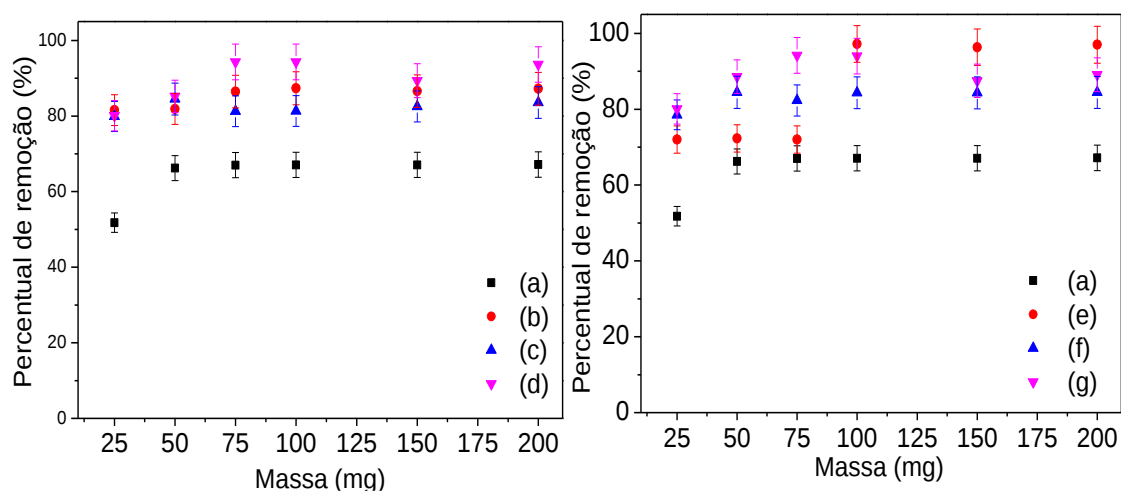
3.4.1 Efeito dosagem do adsorvente

Os ensaios com variação de massa dos híbridos adsorventes foram compreendidos a fim de encontrar a condição na qual ocorre a melhor eficiência de remoção do fármaco em solução. Os resultados apresentados na Figura 3.11. O material de partida, Na-Bent, apresentou percentual de remoção de 67,0% (75 mg do sólido), enquanto que todos os materiais híbridos derivados apresentaram desempenho superior ao material precursor.

Observou-se que todos os sólidos modificados com GO apresentaram capacidades adsorptivas elevadas e semelhantes. Os melhores resultados de percentuais de remoções foram 87,3% (100 mg); 84,5% (50 mg); 97,2% (100 mg); 84,4% (75 mg); para os sólidos GO/Na-Bent5; GO/Na-Bent10; GO/Na-Bent5MW; GO/Na-Bent10MW, respectivamente. Estes resultados indicam elevada eficiência de remoção do fármaco, com destaque para o sólido GO/Na-Bent5MW que removeu praticamente todo conteúdo de OMZ da solução, independentemente do material obtido por rotas distintas.

Os sólidos provenientes de reações subsequentes com o CS apresentaram comportamento adsorptivo praticamente idêntico, com percentuais de remoção de aproximadamente 94% (75 mg), em ambas as rotas.

Figura 3.11 Efeito da massa na adsorção de OMZ em a) Na-Bent, b) GO/Na-Bent5, c) GO/Na-Bent, d) CS/GO/Na-Bent5, e) GO/Na-Bent5MW, f) GO/Na-Bent10MMW e g) CS/GO/Na-Bent5MW, sob concentração de $40 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ por 24 h.



Fonte: próprio autor.

3.4.2 Estudo cinético

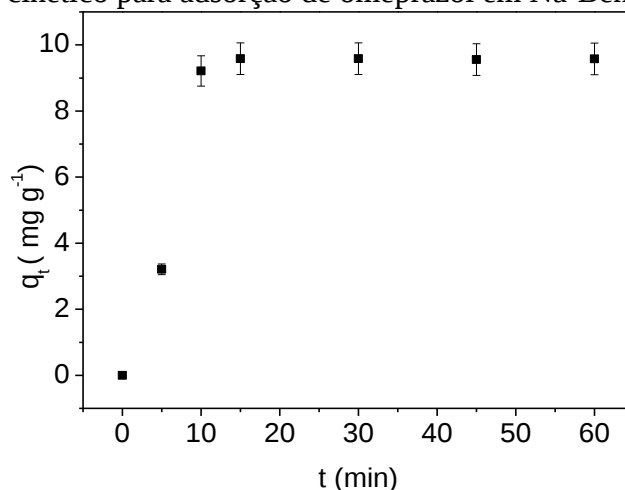
O efeito do tempo na eficiência de adsorção de OMZ na Na-Bent e demais híbridos foi investigado em estudos cinéticos em tempos de 5–120 min. As isotermas para a argila de partida, para os sólidos modificados com GO, e para os sólidos provenientes de reações subsequentes com biopolímeros, por ambas as rotas em estudo, estão respectivamente, nas Figuras 3.12; 3.13; 3.14.

Os estudos cinéticos obtidos neste trabalho foram realizados utilizando as massas correspondentes aos percentuais máximos de remoção de OMZ para cada sólido, obtidas nos ensaios da influência da dosagem de adsorvente, em pH = 6. Optou-se pelo pH em estudo pois é o pH natural das soluções preparadas com fármaco, em condições mais ácidas observou-se degradação espontânea do OMZ, desse modo, para fins de aplicação em remediação ambiental maiores ajustes de pH podem não ser interessantes.

Os ensaios em questão mostraram que o equilíbrio foi alcançado em intervalos de tempo relativamente curtos: 15 min para Na-Bent; 30 min para os sólidos modificados com GO, por ambas as rotas; e 90 min para sólidos resultantes de reações subsequentes com o biopolímero, por ambas as rotas.

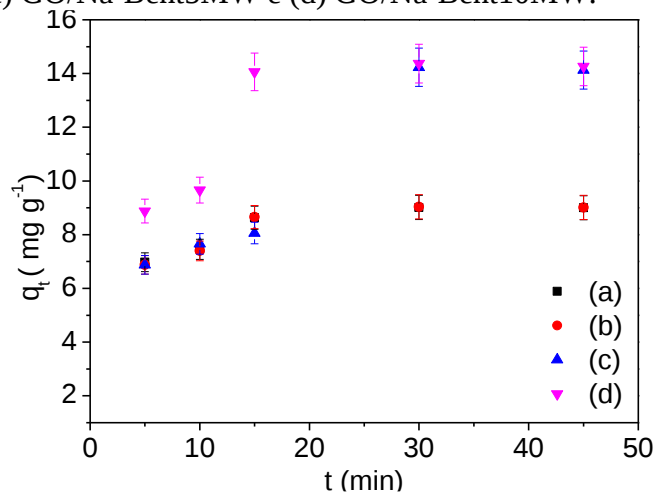
Os materiais modificados apresentaram valores de q iguais a 9,58; 9,01; 9,03; 14,23; 14,37; 12,01 e 12,12 mg de OMZ por grama de amostra dos sólidos Na-Bent; GO/Na-Bent5; GO/Na-Bent5MW; GO/Na-Bent10; GO/Na-Bent10MW; CS/GO/Na-Bent5. Ademais, a relação dos coeficientes de adsorção pode não evidenciar de forma mais nítida o elevado desempenho adsorativo dos híbridos, é meritório ressaltar que os sólidos modificados com GO, por ambas as rotas, apresentaram percentuais de remoção entre 96,3-97,5%, e o sólidos modificados em reações subsequentes com CS apresentaram percentuais de remoção de aproximadamente 99%, nas melhores condições obtidas nos estudos de adsorção.

Figura 3.12 Estudo cinético para adsorção de omeprazol em Na-Bent.



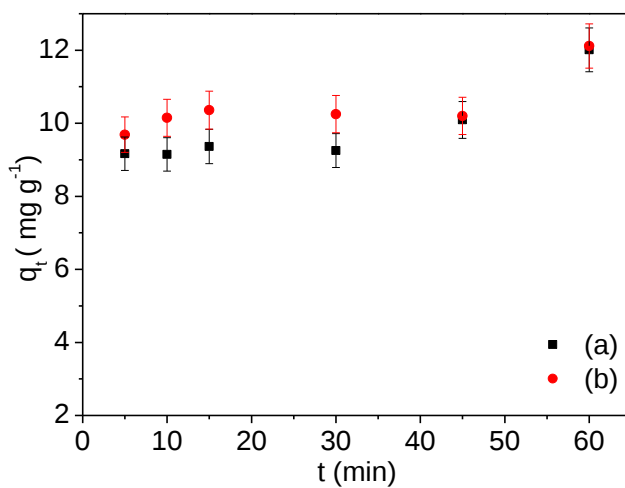
Fonte: próprio autor.

Figura 3.13 Estudo cinético para adsorção de omeprazol em: (a) CS/Na-Bent5, (b) GO/Na-Bent10, (c) GO/Na-Bent5MW e (d) GO/Na-Bent10MW.



Fonte: próprio autor.

Figura 3.14 Estudo cinético para adsorção de omeprazol em (a) CS/GO/Na-Bent5 e (b) CS/GO/Na-Bent5MW.



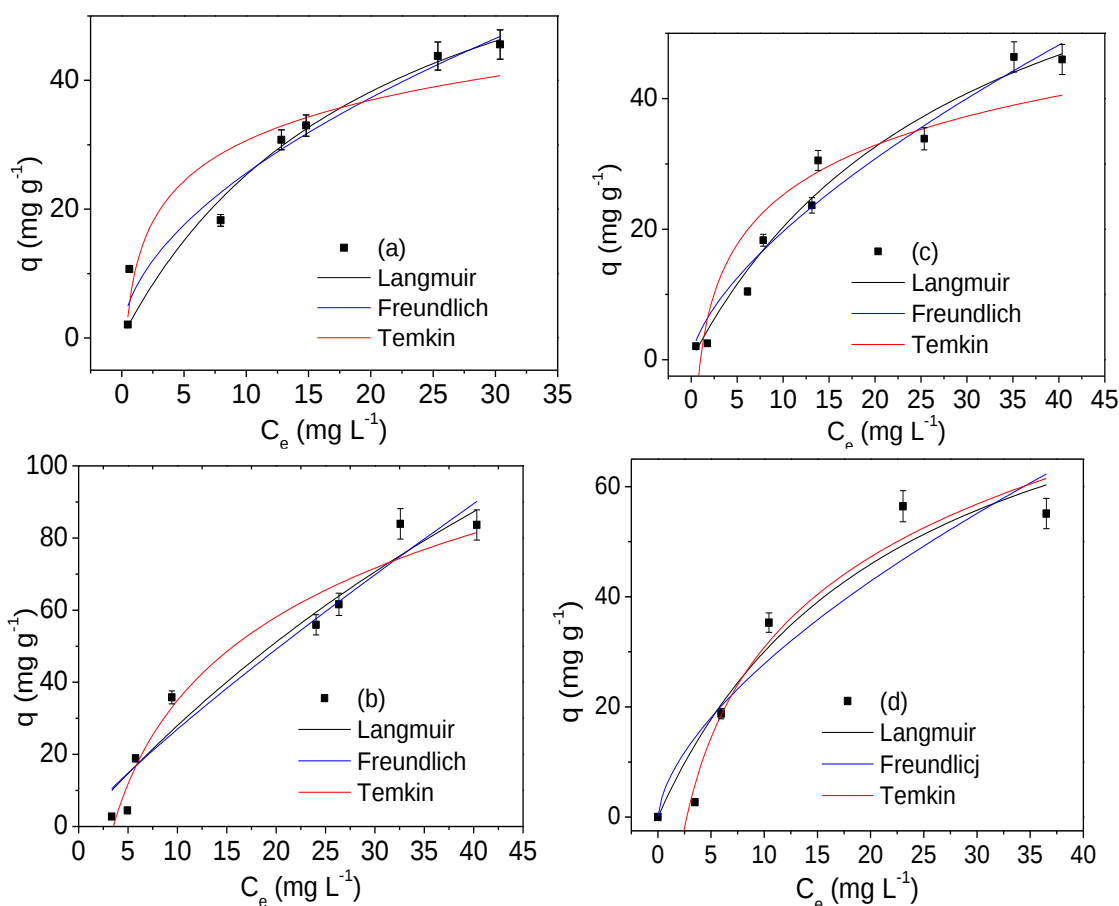
Fonte: próprio autor.

3.4.3 Isotermas de equilíbrio

As isotermas de equilíbrio dos híbridos obtidos no presente capítulo para adsorção de OMZ foram desenvolvidas utilizando os parâmetros dosagem de adsorvente e tempo de contato ótimos obtidos para cada sólido, na faixa de concentração inicial de OMZ de 8-160 mg L⁻¹, em pH 6.

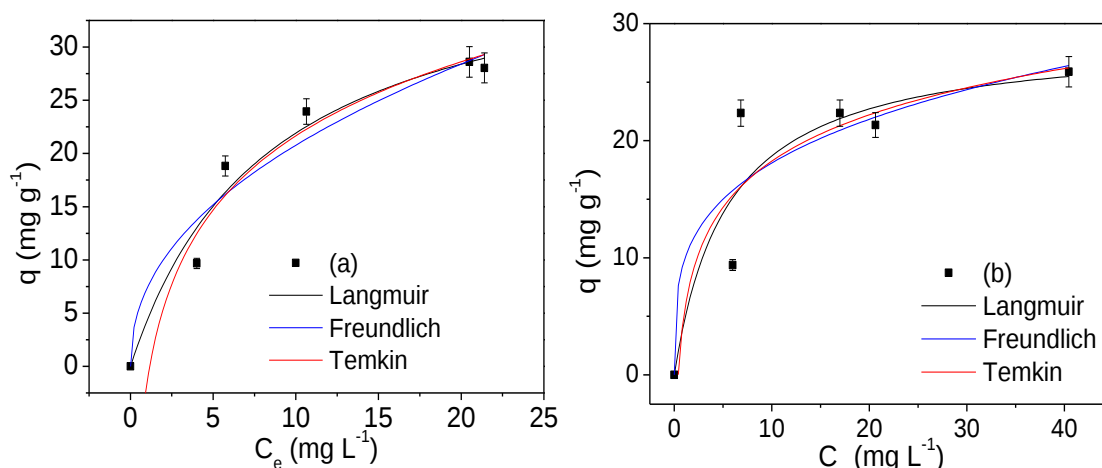
As isotermas estão apresentadas nas Figura 3.15 para os híbridos obtidos pela modificação com GO e na Figura 3.16 para os híbridos por reações subsequentes com CS.

Figura 3.15 Isotermas de adsorção e ajuste dos dados aos modelos de Langmuir, Freundlich e Temkin para adsorção de OMZ em materiais híbridos modificados com GO, por rota convencional ou rota assistida em micro-ondas: (a) GO/Na-Bent5, (b) GO/Na-Bent10, (c) GO/Na-Bent5MW e (d) GO/Na-Bent10MW, a 25°C pH 6.



Fonte: próprio autor.

Figura 3.16 Isotermas de adsorção e ajuste dos dados aos modelos de Langmuir, Freundlich e Temkin para adsorção de OMZ em materiais híbridos modificados com GO e CS por rota convencional ou rota assistida em micro-ondas (a) CS/GO/Mt5 e (b) CS/GO/Mt5MW, a 25°C em pH 6.



Fonte: próprio autor.

Os resultados apresentados mostram, inicialmente, um acréscimo de q com o aumento da concentração inicial (C_i) de OMZ para todos os sólidos adsorventes em estudo. Os demais sólidos também apresentaram saturação em C_i de 100 mg g⁻¹, com q_e de 24,5; 24,5; 47,5; 48,4; 32,5; 33,4; para os sólidos GO/Na-Bent5, GO/Na-Bent5MW, GO/Na-Bent10, GO/Na-Bent10MW, CS/GO/Na-Bent5, CS/GO/Na-Bent5MW, respectivamente.

Diante dos resultados, percebe-se que a rota com aumento da concentração inicial de GO favoreceu um aumento do q_e , sendo superiores ao material precursor. Apesar dos demais sólidos, nas melhores condições individuais, apresentarem q_e relativamente próximos ao material de partida, todos os híbridos apresentaram capacidade adsorptiva maior em baixas concentrações do fármaco. Ademais, os percentuais de remoção dos híbridos em concentrações inferiores a 40 mg g⁻¹ se apresentaram bastante elevados, entre 96,3-99,0%, para os híbridos obtidos da modificação apenas com GO e aqueles resultantes de reações subsequentes com o biopolímeros, superiores ao material precursor (50,9%).

Os resultados também apontam que as rotas convencional e assistida em micro-ondas não afetaram diretamente a capacidade adsorptiva, as matrizes obtidas pelas diferentes rotas em procedimentos análogos apresentaram desempenho equivalente.

Os parâmetros obtidos pelo ajuste das isotermas de adsorção com os modelos de Langmuir, Freundlich e Temkin estão listados na Tabela 3.3, para os sólidos

compreendidos nos ensaios de adsorção. Considerando os valores de $R^2 < 0,99$ e altos valores de DP, os sistemas Na-Bent e nanocompósito não seguiram nenhum dos modelos de equilíbrio avaliados. Além disso, a alta discrepância ($> 5\%$) entre os valores q_{max} calculados e os valores experimentais ($q_{e,exp}$) indica que a característica de adsorção.

Tabela 3.4 Parâmetros de adsorção da OMZ pela Na-Bent, e híbridos derivadas de reações com GO e CS, obtidos por rotas convencional e assistida em micro-ondas, a 25 °C e pH 6 de acordo com os modelos de Langmuir, Freundlich e Temkin.

Langmuir					
Sólido	$q_{e(exp)}$ (mg g ⁻¹)	q_{max} (mg g ⁻¹)	K_L (L mg ⁻¹)	R^2	DP (mg g ⁻¹)
GO/Mt5	24,49	78,11 ± 19,9	4,79.10 ⁻² ± 2,4.10 ⁻²	0,938	4,120
GO/Mt5MW	24,35	82,24 ± 12,19	3,28.10 ⁻³ ± 9,4.10 ⁻³	0,969	2,956
GO/Mt10	24,35	123,3 ± 6,27	4,65.10 ⁻² ± 3,56.10 ⁻³	0,939	5,368
GO/Mt10MW	48,42	97,30 ± 29,74	4,47.10 ⁻² ± 2,7.10 ⁻²	0,916	7,180
CS/GO/Mt5	32,85	40,30 ± 5,40	1,19.10 ⁻² ± 4,0.10 ⁻³	0,960	2,249
CS/GO/Mt5MW	33,54	28,94 ± 5,97	1,82.10 ⁻¹ ± 1,6.10 ⁻¹	0,812	4,336
Freundlich					
Sólido	n	K_F (mg g ⁻¹)(mg L ⁻¹)	R^2	DP (mg g ⁻¹)	
GO/Mt5	1.839 ± 0.27	7,32 ± 1,762	0,956	3,440	
GO/Mt5MW	1,543 ± 0,17	4,416 ± 1,06	0,956	3,532	
GO/Mt10	1,156 ± 0,11	3,652 ± 1,65	0,932	8,125	
GO/Mt10MW	1,606 ± 0,44	6,634 ± 3,66	0,867	9,070	
CS/GO/Mt5	2,215 ± 0,49	7,351 ± 2,00	0,937	2,82	
CS/GO/Mt5MW	3,695 ± 1,93	9,704 ± 4,09	0,801	4,469	
Temkin					
Sólido	b_T	A_T	R^2	DP (mg g ⁻¹)	
GO/Mt5	0,110 ± 0,017	2,93 ± 1,55	0,863	6,096	
GO/Mt5MW	0,091 ± 0,0139	1,01 ± 0,39	0,824	6,710	
GO/Mt10	0,028 ± 0,0025	0,267 ± 0,01	0,930	4,652	
GO/Mt10MW	0,042 ± 0,0046	0,367 ± 0,06	0,961	4,908	
CS/GO/Mt5	0,099 ± 0,014	0,864 ± 0,13	0,961	2,231	
CS/GO/Mt5MW	0,175 ± 0,085	2,45 ± 4,31	0,807	4,391	

Fonte: próprio autor.

Os ensaios de adsorção indicaram que os híbridos obtidos neste trabalho são adsorventes eficazes, passíveis a remoção de OMZ em processos de remediação ambiental para este fármaco. Os híbridos obtidos apresentam desempenho superior ou equivalente em relação a outras estratégias relatadas na literatura, como podemos

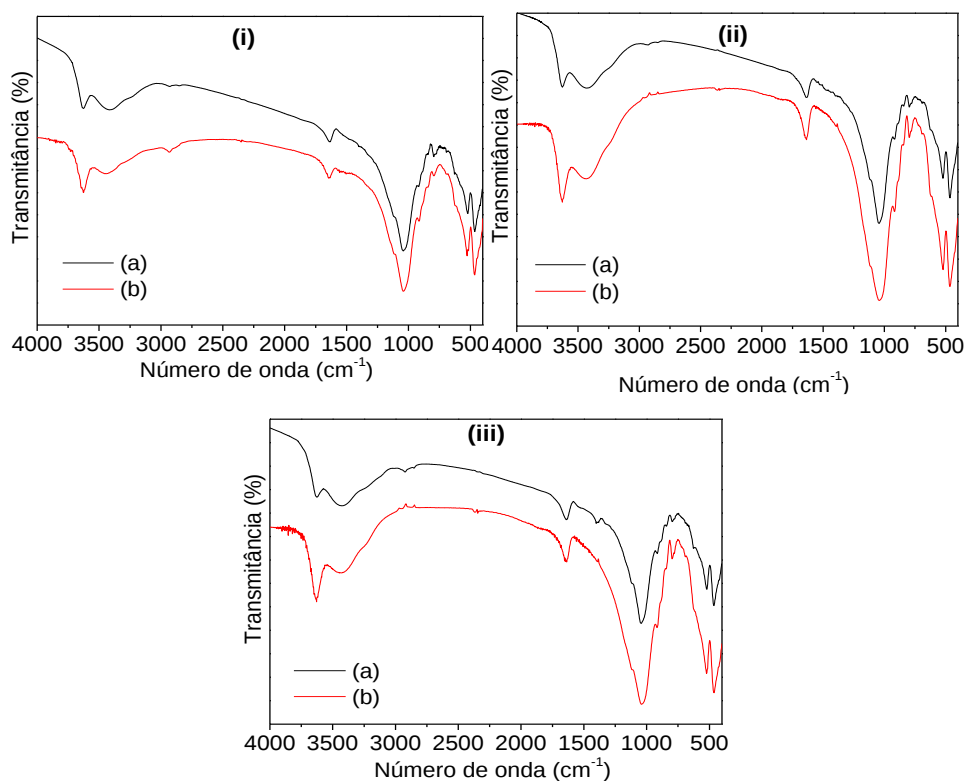
contemplar no estudo de Cavalcanti et al. (2013), em que um ânodo de Pt/Diamante dopados com boro demonstram capacidade de degradação eletroquímica do fármaco de 78 e 100% para o ânodo de diamante dopado e os sistemas binários com ânodo de diamante e platina, respectivamente.

Por sua vez, Tantis et al. (2015) utilizaram um material baseado em titânia nanocristalina (nc-TiO₂), obtendo uma degradação fotocatalítica de até 93% de OMZ. Neste sentido, apesar da eficiência dos trabalhos destacados, o presente trabalho apresenta vantagens de não formação de subprodutos derivados de processos de degradação, que podem apresentar problemáticas secundários e necessidade de tratamentos e caracterizações subsequentes, com eficiência equivalente ou melhorada.

3.5 Entendimento da adsorção

Os espectros de FT-IR das amostras após a adsorção, dispostos para o material precursor e os sólidos obtidos por rota no micro-ondas (Figura 3.17), mostraram deslocamentos nas bandas para menores números de onda, acompanhados de modo geral de alargamentos e aumento da intensidade de algumas bandas típicas da Na-Bent e híbridos. Essas alterações espectrais são sugestivas para possíveis interações eletrostáticas entre a superfície heterogênea dos híbridos e as moléculas de OMZ. O deslocamento e/ou aumento na intensidade na região de: 3646 – 3625 cm⁻¹ é sugestivo para formação de ligações de hidrogênio entre a superfície das matrizes híbridas e o OMZ; 3431 cm⁻¹ indicativo para estiramento do grupo (N–H), 1627 cm⁻¹ indicativo para estiramento do grupo (C=C), 1070 cm⁻¹ indicativo para estiramento de grupo (C=S), 885-821 cm⁻¹ indicativo para estiramento de grupo (C–H), referentes a estrutura do fármaco indicam a presença do OMZ nos híbridos (AL-BADR, 2010).

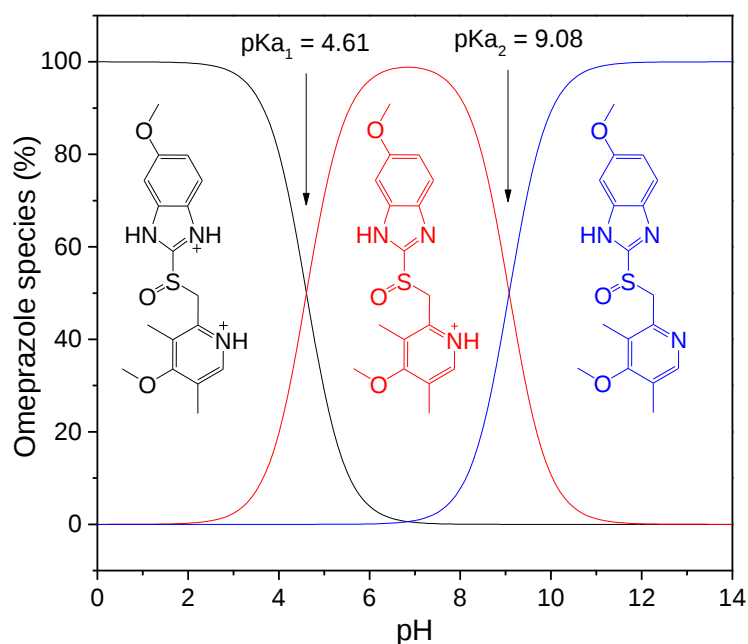
Figura 3.17 Espectros FT-IR (a) antes e (b) após a adsorção do fármaco na concentração inicial de 100 mg L⁻¹: para (i) Na-Bent; (ii) GO/Na-Bent5MW e (iii) CS/GO/NaBent10MW em pH 6.



Fonte: próprio autor.

O fármaco OMZ em solução nas condições de análise pH 6,0 é majoritariamente catiônico, conforme ilustrado na Figura 3.18. Dessa forma, sugere-se que a interação com a bentonita precursora seja preponderante por troa iônica e ligação de hidrogênio. Para os sólidos modificados, interações entre os grupos orgânicos e os grupos nitrogenados do OMZ devem contribuir para o processo de interação.

Figura 3.18 Especiação do fármaco OMZ em função do pH



3.4 Considerações finais

Nanocompósitos à base de bentonita, óxido de grafeno e quitosana foram preparados com sucesso por rota convencional e para a rota com aquecimento por MW em tempo de 30 min. A caracterização inicial dos materiais indicou a presença do óxido de grafeno nos adsorventes obtidos, formação de nanocompósitos intercalados e manutenção da morfologia da argila, bem como a presença, do biopolímero nos nanocompósitos finais. Portanto, o sucesso das preparações independe da concentração inicial do material carbonáceo e da rota de síntese; isso indica que a utilização de um reator MW é uma rota eficiente e menos dispendiosa para a obtenção de materiais híbridos em um curto espaço de tempo.

A interação do óxido de grafeno com Na-Bent modificou sua capacidade de adsorver OMZ em baixas concentrações e a presença do biopolímero, resultou num aumento do potencial adsorptivo em relação as matrizes anteriores.



Capítulo IV

**Avaliação da atividade
antimicrobiana de
nanocompósitos de óxido
de zinco-quitosana-
bentonita**

4.1 Introdução

As infecções causadas por microrganismos resistentes têm sido uma das principais problemáticas da medicina há décadas, devido a expansão crescente destas espécies no meio ambiente e em hospitais (PERDIGÃO NETO et al., 2020).

Bactérias e fungos podem colonizar diversos objetos e superfícies de uso cotidiano e hospitalar (ABU SULIMAN et al., 2021). A exemplo, estima-se que até 60% dos funcionários de hospitais utilizam roupas e objetos de vestimenta contaminados com bactérias resistentes a medicamentos, e que podem causar infecções em pacientes (ABU SULIMAN et al., 2021). Nesta perspectiva, o desenvolvimento de materiais com a capacidade de inibir o crescimento bacteriano tem sido de grande interesse nos últimos anos devido a possibilidade de sua incorporação em produtos de uso diário como tintas, utensílios de cozinha, escolares e hospitalares (KUMAR et al., 2017). Nesta perspectiva, busca-se agentes antimicrobianos que possuam elevada durabilidade, estabilidade térmica, menor toxicidade, baixo custo e eficiência.

Os materiais inorgânicos antibacterianos têm apresentado características vantajosas frente aos compostos orgânicos tradicionalmente utilizados para este fim; como a estabilidade química, resistência térmica, segurança ao usuário, ação por longa duração etc. Dentre as espécies inorgânicas antimicrobianas, comumente empregados, como Ag^I e Cu^{II} (ALMASI; JAFARZADEH; MEHRYAR, 2018; CAO et al., 2014); uso de Zn^{II} vêm ganhando cada vez mais espaço nos desenvolvimento de agentes antimicrobianos (BUMBUDSANPHAROKKE et al., 2019). Em particular, o óxido de zinco, ZnO , é conhecido por sua capacidade antimicrobiana frente a uma variedade de espécies, como *E. coli*, *S. aureus* e *Aspergillus niger* (ERAZO; MOSQUERA; RODRÍGUEZ-PAÉZ, 2019; ROY; JOSHI; BUTOLA, 2019). Ademais, as nanopartículas de ZnO são amplamente aplicadas devido sua biocompatibilidade, menor toxicidade, estabilidade química e eficácia bactericida. O ZnO tem ação antimicrobiana frente à fungos e bactérias em baixas concentrações e pH neutro. Por exemplo, em recente relato a adição de 2%, em massa, de compósitos de ZnO , em matriz de haloisita, conferiu propriedades antimicrobianas relevantes à embalagens de alimentos de ácido polilático, atribuídas diretamente a presença de ZnO (BORO; MOHOLKAR, 2022). No entanto, o processo de destruição da estrutura celular pelo ZnO pode ser indistinto, atribuindo citotoxicidade e potencial poluição (DANANJAYA et al., 2018; DOBRETISOV et al., 2020; LIU et al., 2019a). Neste sentido a incorporação de ZnO em diferentes matrizes

tanto de natureza orgânica como inorgânicas têm sido uma alternativa para aplicação mais segura deste material como agente antimicrobiano (LI et al., 2021).

Nesta perspectiva, a incorporação de ZnO em Bent resulta em nanoestruturas estáveis. Estes compósitos podem melhorar a disposição e disponibilização das nanopartículas antimicrobianas, ZnO, nas perspectivas de aplicação, bem como, o melhoramento da biocompatibilidade. Bioplásticos antimicrobianos contendo polietileno de alta densidade (HDPE), ZnO e Mt mostraram atividade antimicrobiana contra bactérias *E. coli*, *S. aureus* e fungos *A. niger*. Os nanocompósitos foram avaliados contra eritrócitos humanos e células sanguíneas e apresentaram comportamento hemotóxico e citotóxico moderado quando sem uso de Mt, porém os compósitos com Mt mostraram comportamento de lise celular leve (~11% de hemólise até 1900 ppm) e compatibilidade total, 100% de citocompatibilidade e nenhuma lise nos compósitos de HDPE/ZnO/Mt, sugerindo inércia à células fibroblásticas dérmicas (ROY; JOSHI; BUTOLA, 2019).

Um novo material híbrido baseado em um Bent silanizada e intercalada com polipirrol, óxido de zinco e nanopartículas de prata foi preparado por fotopolimerização *in situ* do pirrol, usando nitrato de prata como um iniciador Jlassi et al. (2020),. O material híbrido foi avaliado como um revestimento ecológico, anticorrosivo e antibacteriano, para aço carbono. Os ensaios mostraram redução no crescimento de bactérias *E. coli* em 86% com concentração inibitória mínima (CIM) de 0,03 mg mL⁻¹. Ensaios de citotoxicidade também foram realizados na linha de células epiteliais A549, e o híbrido com ZnO e Mt se mostrou menos tóxico, dentre os materiais testados, pois não causou nenhuma redução significativa da viabilidade celular, mesmo em concentrações altas.

Mt modificada com brometo de cetiltributílfosfônio (CTPB) dopado com colbalto, e com ZnO foi aplicada como agente antimicrobiano de alta eficiência (LIU et al., 2021). cuja taxa de inibição com CIM foi de 3,0 mg mL⁻¹ para bactérias Gram-negativas *E. coli*, bactérias Gram-positivas *S. aureus* e fungos *Aspergillus flavus*, com valores de 97,9%, 95,6% e 88,0% respectivamente. O mecanismo da ação antibacteriana foi explorado por ressonância paramagnética eletrônica (EPR), aliadas a outras técnicas como medidas de potencial Zeta e análises de área superficial. A alta eficiência antimicrobiana deve-se à um processo bidirecional do híbrido, associado a alta capacidade de adsorção de bactérias pelo compósito que permitem o contato direto com o CTPB que causam mudanças na rigidez e morfologia da membrana celular, promovendo vazamento citoplasmático. Além disso, a geração de espécies reativas de oxigênio (ROS) geradas pelo ZnO dopado com cobalto intensificou a eficiência biocida.

O uso de quitosana (CS) para produzir compósitos com ZnO também tem sido uma alternativa para melhorar atividade antimicrobiana aliada com melhorias de propriedades mecânicas e térmica (LI; ZHUANG, 2020; VERLEE; MINCKE; STEVENS, 2017). Assim adição de CS em um nanocompósito de polivinilpirrolidona (PVP) e ZnO promoveu o aumento da estabilidade térmica e mecânica da matriz, e melhorou a capacidade de inibição bacteriana para as espécies *S. aureus* e *E. coli* (KARPURARANJITH; THAMBIDURAI, 2017) quando se usou o nanocompósito CS/ZnO-PVP comparado com o material ZnO-PVP. Membranas de quitosana foram obtidas pelo método de fundição usando partículas de sílica e nanopartículas de ZnO, simultaneamente, sintetizadas. A membrana inibiu o crescimento bacteriano da espécie Gram-negativa *K. planticola* e da espécie Gram-positiva *Bacillus subtilis*, apresentando melhores resultados que CS livre Malini et al. (2015)

Filmes de CS, nanopartículas de prata e de ZnO, com atividade antimicrobiana contra *B. subtilis*, *E. coli*., *S. aureus*, *Penicillium*, *Aspergillus* e *Rhizopuse* foram obtidas cuja atividade inibitória foi atribuída à distribuição uniforme e granular das nanopartículas de ZnO e Ag pela rede polimérica Li et al., (2010). De fato, a combinação de nanopartículas metálicas em CS, contribui para o melhoramento de alguns entraves práticos da CS, como baixa estabilidade mecânica, solubilidade e prejuízo na atividade antimicrobiana em pH neutro (DANANJAYA et al., 2018; DOBRETsov et al., 2020; GHAFARI et al., 2020; VERLEE; MINCKE; STEVENS, 2017). Portanto, a combinação de CS e ZnO apresenta-se como uma estratégia promissora para obtenção de agentes antimicrobiano eficientes, menos tóxicos e menos poluentes, visto que, a introdução do biopolímero pode acarretar uma menor utilização das espécies e derivados metálicos (BOURA-THEODORIDOU et al., 2020; VERLEE; MINCKE; STEVENS, 2017). No entanto, nanocompósitos de CS-metal podem apresentar baixa estabilidade térmica, formando materiais de forma e rigidez difíceis de controlar, bem como, tamanho de partícula, processos de aglomeração e distribuição das nanopartículas (GHAFARI et al., 2020; KUMAR et al., 2019; LI et al., 2020, 2021). Assim, explorar portadores que sustentem a formação destes híbridos, melhorando suas propriedades físico-químicas, mecânicas e atividade antibacteriana faz-se necessário Li et al. (2021). Nesse caso, os argilominerais se apresentam como uma alternativa na síntese de materiais antimicrobianos.

Em face ao exposto, o presente capítulo teve como objetivos a síntese de diferentes materiais híbridos de ZnO e bentonita, comparando as rotas de aquecimento

convencionais com rotas assistidas por micro-ondas e mediadas por uma fosfoproteína (caseína) como direcionador para auxiliar o crescimento das nanopartículas do óxido em diferentes concentrações. Em adição, reações subsequentes foram realizadas com o biopolímero CS, cujos materiais foram aplicados como agentes antimicrobianos.

4.2. Metodologia experimental

4.2.1 Materiais

A Na-Bent e a CS utilizados neste trabalho foram descritos na seção 2.2.1. Para a síntese dos nacompositos foram utilizados acetato de zinco di-hidratado ($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), Sigma-Aldrich 98%). A caseína utilizada é uma mistura de fosfoproteínas (formas alfa, beta e kappa) comercial, fornecida pela REAGEN Ultrapure Chemicals do Brasil Ltda., nenhum isolamento de isômero específico foi realizado antes do uso. Todos os produtos químicos foram usados sem qualquer purificação posterior. Todas as preparações foram realizadas em água destilada.

4.2.2 Preparação dos compósitos ZnO/Na-Bent

Primeiramente, 2 g de Na-Bent foi dispersa em 100 mL de água destilada sob agitação mecânica constante e rigorosa (1200 rpm por 60 min). O pH da suspensão resultante foi ajustado para 10 com adição de hidróxido de amônio $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, e monitorado durante toda síntese. O pH escolhido facilita a nucleação de zinco para formar o ZnO na matriz do argilomineral. Separadamente, uma quantidade de 50 mL de uma solução aquosa de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de acetato de zinco anidro em pH 6 foi preparada, transferida para uma bureta, em seguida, gotejada à suspensão de Na-Bent à razão de 2 mL min^{-1} . A solução foi agitada magneticamente a 320 rpm durante 30 min, e o pH foi ajustado para 10 conforme necessário, em acordo com metodologia já utilizada no presente grupo de pesquisa (OLIVEIRA et al., 2021). Depois que a solução de acetato de zinco foi adicionada à suspensão anterior, a mistura permaneceu sob agitação magnética a 320 rpm por 30 min. Ao final do processo, o precipitado sólido foi coletado, lavado com água destilada e centrifugado, até atingir pH 7. O produto final foi separado e seco em estufa a 80°C por 24 h, desaglomerado em almofariz e pistilo, e peneirado em até $0,074 \text{ mm}$ (200 mesh). O sólido obtido foi calcinado a 500°C por 12 h sob uma atmosfera de

O₂ e taxa de aquecimento de 2 °C min⁻¹ para formação do óxido de zinco na matriz do argilomineral. Por fim, o material foi obtido e seguiu para caracterização. As quantidades de acetato de zinco em relação à massa de Na-Bent foi variada visando à formação de 10%, 20% e 30% de óxido de zinco nas superfícies do argilomineral e os compósitos correspondentes foram nomeados como ZnO/Na-Bent1, ZnO/Na-Bent2 e ZnO/Na-Bent3, respectivamente. Uma síntese análoga, sem a presença do argilomineral foi realizada, para obtenção de um material de controle, o sólido obtido foi denominado de ZnO.

4.2.3 Preparação dos compósitos ZnO/Na-Bent por rota com reator de micro-ondas

Esta rota de síntese foi norteadada pelo mesmo método descrito em Oliveira et al. (2021). Primeiramente, 0,75 g da proteína caseína foi dispersa em 100 mL de água destilada sob agitação mecânica constante e rigorosa (1200 rpm por 60 min) o que resultou na formação de uma suspensão espumosa em pH 5, que caracteriza a formação das micelas de caseína. Em seguida, a mistura de caseína foi adicionada a uma suspensão de 2,0 g de Na-Bent pré-expandida em um reator hidrotérmico de micro-ondas (modelo RMW-1 IS-TEC; operado a 1100 W, 2,45 GHz) por 10 min a 50 °C, cuja taxa de aquecimento foi de 10 °C min⁻¹. O pH dessa suspensão resultante foi ajustado para 10 com adição de hidróxido de amônio 0,1 mol L⁻¹, e monitorado durante toda síntese a seguir.

Separadamente, uma quantidade de 50 mL de uma solução aquosa de 0,1 mol L⁻¹ de acetato de zinco anidro em pH 6 foi preparada, transferida para uma bureta, em seguida, gotejada à suspensão de caseína e Na-Bent à vazão de 2 mL min⁻¹. A solução foi agitada magneticamente a 320 rpm durante o gotejamento, e o pH foi ajustado para 10, conforme necessário. Depois que a solução de acetato de zinco foi adicionada à suspensão anterior, a mistura permaneceu sob agitação magnética a 320 rpm por 30 min.

A suspensão contendo caseína/solução de acetato de zinco/Na-Bent foi transferida para o copo de Teflon e colocada no reator de micro-ondas. O sistema foi aquecido a 80 °C sob uma taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹ por 30 min. Ao final do processo, o precipitado sólido foi coletado, lavado com água destilada e centrifugado, até atingir pH 7. Ao final do processo, o precipitado sólido foi submetido aos mesmos processos de separação, lavagem, desaglomeração, calcinação, descritos no tópico anterior.

As quantidades de acetato de zinco em relação à massa de Na-Bent foi variada visando à formação de 10%, 20% e 30% de óxido de zinco nas superfícies do argilomineral e os compósitos correspondentes foram nomeados como ZnO/Na-Bent1MW, ZnO/Na-Bent2MW e ZnO/Na-Bent3MW, respectivamente.

Uma síntese análoga, sem a presença do argilomineral foi realizada, para obtenção de um material de controle, cujo sólido foi denominado de ZnOMW.

4.2.4 *Preparação dos compósitos CS/ZnO/Na-Bent*

As reações foram realizadas utilizando uma quantidade de CS correspondente a 200% da capacidade de troca catiônica da Na-Bent em estudo, preparadas conforme descrito na seção 2.2.2 (DARDER; COLILLA; RUIZ-HITZKY, 2003; HU et al., 2016). O sólido modificado com ZnO na proporção de 30% em aquecimento convencional foi escolhido tendo em vista que apenas esse sólido apresentou presença de ZnO na superfície.

Uma certa massa do híbrido ZnO/Na-Bent3 foi dispersa em 100 mL de água destilada por agitação mecânica. Na sequência, a solução de CS foi adicionada lentamente a dispersão e o sistema foi mantido sob agitação mecânica por 24 h. O sólido obtido foi separado por centrifugação, sendo posteriormente lavado com água destilada, seco a 50 °C em estufa, desaglomerado até 0,074 mm, e denominado de CS/ZnO/Na-Bent.

4.2.5 *Preparação dos compósitos CS/ZnO/Na-Bent por rota com reator de micro-ondas*

As reações foram realizadas igualmente em quantidade de CS correspondente a 200% da CTC da Na-Bent, conforme descrito no item anterior. Uma certa massa do híbrido ZnO/Na-Bent3MW foi dispersa em 100 mL de água destilada por agitação mecânica. Na sequência, a solução de CS foi adicionada lentamente a dispersão de argila e o sistema foi homogeneizado e submetido ao aquecimento no reator de micro-ondas a 50 °C durante 30 min, sob uma taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹, como descrito em Silva et al. (2021).

O sólido obtido foi separados por centrifugação, 8500 rpm por 5 min, sendo posteriormente lavados com água destilada, secos a 50 °C em estufa e desaglomerados até 0,074 mm. O sólido obtido foi denominado de CS/ZnO/Na-Bent3MW.

4.2.6 Caracterizações

A Na-Bent e os híbridos derivados das reações com ZnO e/ou com CS foram caracterizados por DRX, análise elementar de CN, FT-IR, conforme condições descritas no tópico 2.2.6, e a análise de MEV, em mesmas condições citadas no tópico 2.2.5.

4.2.7 Avaliação da atividade antimicrobiana

A avaliação da atividade antimicrobiana foi realizada via ensaios de contatos direto, conforme descrito na seção 2.2.9.2, de modo que as preparações para as culturas bacterianas utilizadas seguiram o procedimento descrito no tópico 2.2.9.1.

4.3 Resultados e discussões

4.3.1 Difractometria de raios X e análise elementar de CN

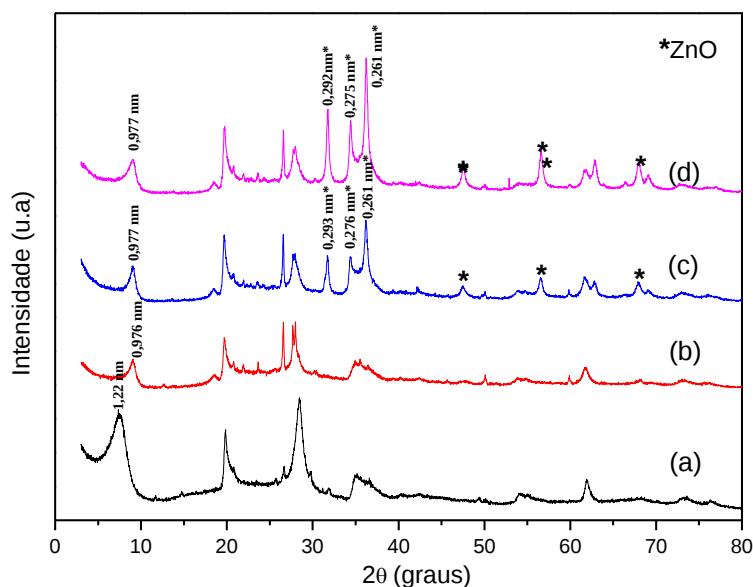
O difratograma de raios X da Na-Bent, Figura 4.1. (a) e Figura 4.2 (a), apresentou o plano de reflexão característico da Mt e 2θ igual a $7,24^\circ$, que equivalente a uma distância basal de 1,22 nm (d_{001}), como previsto na literatura (LAGALY; OGAWA; DÉKÁNY, 2013). Os demais picos de 2θ característicos deste argilomineral foram indexados anteriormente, Figura 2.1 (a) 2,2 (b), conforme a ficha (ICDD: 01.070-8055).

Os difratogramas de raios X dos produtos obtidos das reações de modificação da Mt com o ZnO estão dispostos a seguir, por rota convencional na Figura 4.1, e os produtos obtidos por rota assistida por micro-ondas com caseína na Figura 4.2.

Para os híbridos ZnO/Na-Bent obtidos pela rota convencional observou-se uma diminuição do espaçamento basal (d_{001}) do argilomineral, para valores de $\sim 0,977$ nm. Ademais, independente da concentração de ZnO pré-disposta na síntese, os híbridos apresentaram picos de reflexão característicos do ZnO em $31,7^\circ$; $34,4^\circ$ e $36,2^\circ$, correspondentes aos planos (100), (002) e (101), indexados de acordo com a ficha (ICDD: 00-036-1451), indicando a presença rede wurtzita de ZnO, em que os átomos de oxigênio

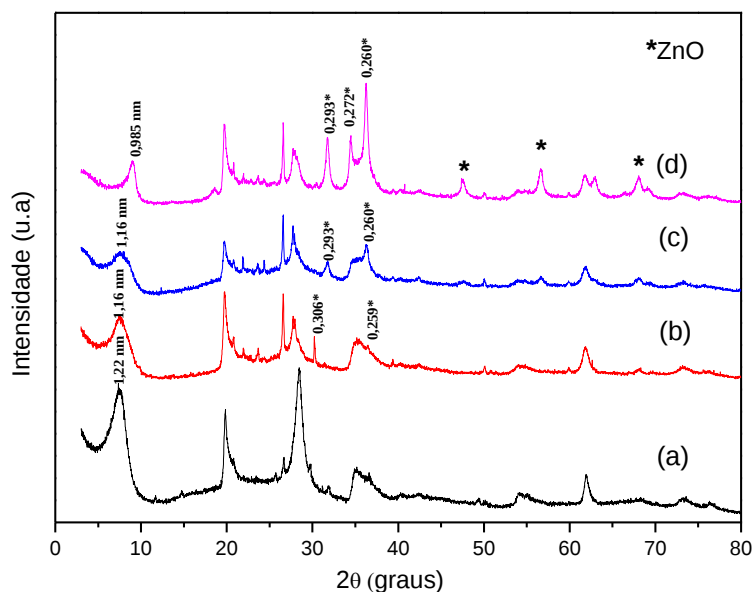
estão dispostos em uma estrutura hexagonal fechada e são sincronizados tetraedricamente com os átomos de zinco (AHMAD; MAQSOOD, 2021; ÇAVAS, 2018; YE et al., 2015; ZAMIRI et al., 2014). No caso dos híbridos ZnO/Na-BentMW obtidos por rota com aquecimento no micro-ondas e presença de caseína, novamente verificou-se diminuição do espaçamento basal do argilomineral, que variou de 0,978-1,16 nm. Constatou-se, novamente, a presença dos picos característicos do ZnO, confirmando a presença deste material em todos os híbridos obtidos, exceto para o material ZnO/Na-Bent1. A ausência de reflexões do ZnO para esta amostra pode ser atribuída a não cristalização adequada do óxido ou formação de material com características amorfas durante o processo ou ainda intercalação. Fenômeno semelhante foi relatado em rotas de síntese análogas com hidroxiapatitas (OLIVEIRA et al., 2021) e em outras com o mesmo argilomineral (KHAORAPAPONG; KHUMCHOO; OGAWA, 2011). Por este ângulo, também constatou-se que a intensidade dos picos característicos do ZnO aumentaram com a elevação da concentração do ZnO na amostras, esse comportamento foi observado com híbridos análogos com os argilominerais sepiolita (LI et al., 2020) e paligorskita (ROSENDO et al., 2020).

Figura 4.1 Difratogramas de raios X: a) Na-Bent, b) ZnO/Na-Bent1, c) ZnO/Na-Bent2 e d) ZnO/Na-Bent3.



Fonte: próprio autor

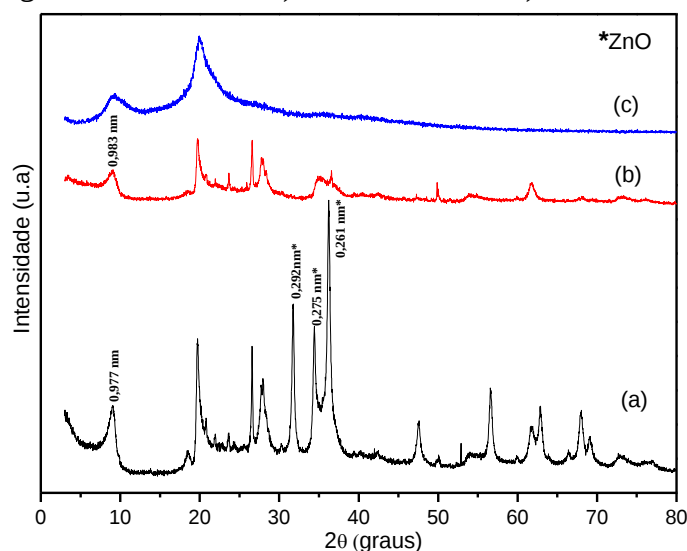
Figura 4.2 Difrátogramas de raios X: a) Na-Bent, b) ZnO/Na-Bent1MW, c) ZnO/Na-Bent2MW e d) ZnO/Na-Bent3MW.



Fonte: próprio autor

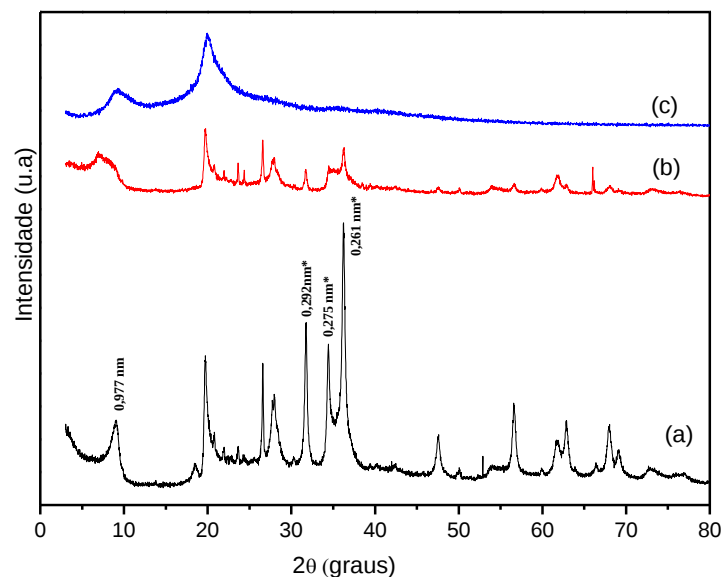
Os difratogramas correspondentes aos sólidos provenientes de reações subsequentes com CS, estão dispostos na Figura 4.3 e Figura 4.4. É possível observar diminuição da intensidade e alargamentos dos picos característicos dos materiais de partida nestes híbridos, o que indica que a inserção da biopolímero na estrutura dos compósitos promove relativa desorganização a longo alcance da estrutura. A ausência do picos característicos do ZnO presentes nas amostras precursoras, indica processos de amorfização ou lixiviação do óxido durante a reação com o biopolímero.

Figura 4. 3 Difrátogramas de raios X: a) ZnO/Na-Bent3, b) CS/ZnO/Na-Bent3 e c) CS.



Fonte: próprio autor

Figura 4.4 Difratomogramas de raios X: a) ZnO/Na-Bent3MW, b) CS/ZnO/Na-Bent3MW e c) CS.



Fonte: próprio autor

As quantidades de biopolímero nos nanocompósitos foram estimadas pela análise de CN, e os resultados são apresentados na Tabela 4.1. Os resultados confirmam a presença de CS nos nanocompósitos provenientes das reações subsequentes com o biopolímero (Celis et al., 2012; da Silva et al., 2021). Na presente modificação com CS, observou-se relativo favorecimento para a rota convencional, indicado pela maior quantidade de matéria orgânica ancorada.

Tabela 4.1 Análise elementar de CN para nanocompósitos baseados em ZnO, CS e Na-Bent.

Sólido	C (%)	C (mmol/g)	N (%)	N (mmol/g)
CS/ZnO/Na-Bent3	7.4	6,2	1.3	0.9
CS/ZnO/NaBent3MW	2.7	2,2	0.9	0.6

Fonte: próprio autor

4.3.2 Espectroscopia FT-IR

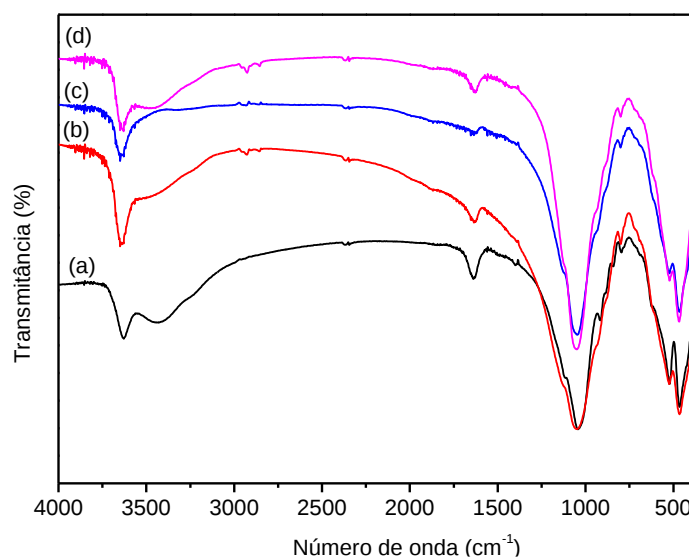
Os espectros de FT-IR dos híbridos provenientes das reações com ZnO por rota convencional e utilizando o reator de micro-ondas estão apresentados na Figura 4.5 e Figura 4.6, respectivamente.

Todos os espectros dos híbridos apresentam manutenção das bandas características da Mt, que indica que a presença do ZnO e o tratamento térmico sofrido

no processo de calcinação, para obtenção do óxido, não comprometeu a integridade da estrutura inorgânica do silicato. Apesar da manutenção do perfil do espectro Na-Bent, os híbridos com ZnO, obtidos por ambas as rotas mostram sutis mudanças derivadas do processo de síntese e que podem sugerir interações entre os componentes do compósito.

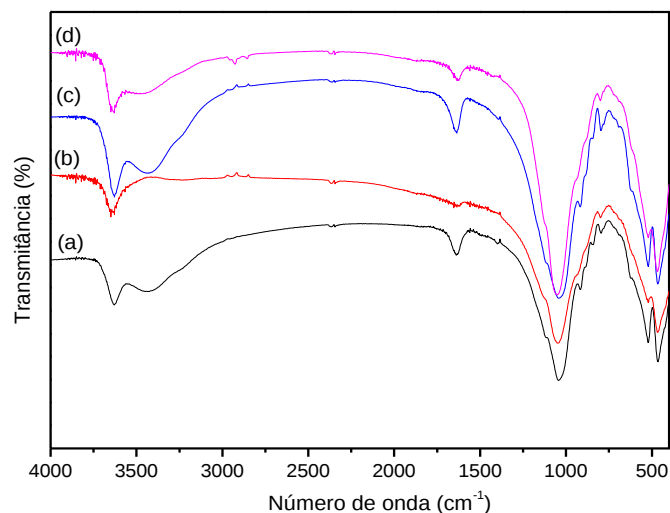
A exemplo, a remoção de água coordenada e adsorvida devido a calcinação a 500 °C pode ser atestada pela diminuição na intensidade ou desaparecimento das bandas características do grupo OH e de água de hidratação na região de 3440 cm^{-1} . Nesta direção, a banda na região de 1640 cm^{-1} referente a deformação de H_2O também sofre diminuição de intensidade (ROSENDO et al., 2020; SLANÝ; JANKOVIČ; MADEJOVÁ, 2019). Este fenômeno pode estar associado a alterações na estrutura cristalina do argilomineral, resultando em processos de condensação dos grupos silanóis ou aluminóis devido a perda de água de coordenação, e corrobora com observações de diminuição de intensidade e alargamento picos referentes ao plano de reflexão (001) característico da Mt, observados anteriormente nos difratogramas de raios X, um comportamento semelhante foi observado com outros argilominerais (ROSENDO et al., 2020). É interessante notar, que ocorre extensão desse fenômeno com o aumento da concentração de ZnO no híbrido, que pode ser indicativo para interações entre o óxido metálico e o argilomineral.

Figura 4.5 Espectros de infravermelho: a) Na-Bent, b) ZnO/Na-Bent1, c) ZnO/Na-Bent2 e d) ZnO/Na-Bent3.



Fonte: próprio autor

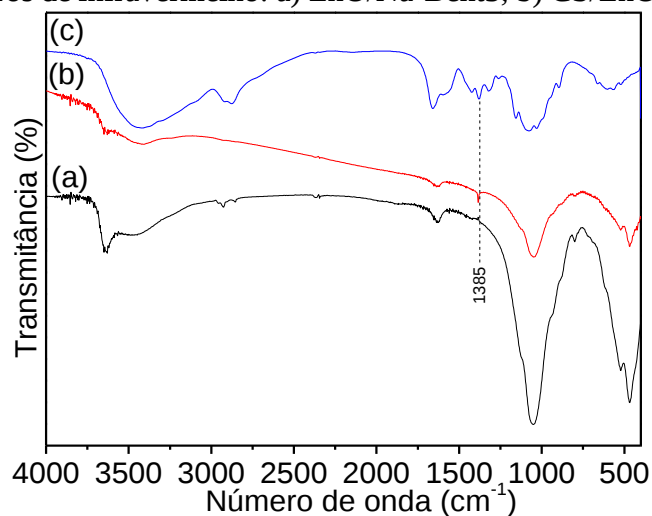
Figura 4.6 Espectros de infravermelho: a a) Na-Bent, b) ZnO/Na-Bent1, c) ZnO/Na-Bent2 e d) ZnO/Na-Bent3.



Fonte: próprio autor

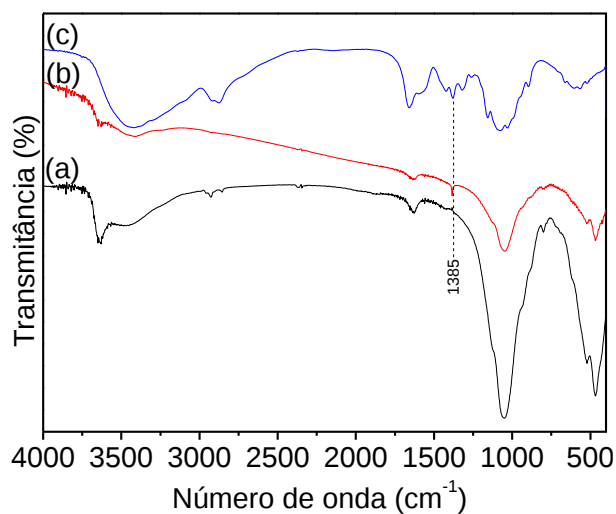
Os híbridos provenientes de reações subsequentes com CS, apresentaram manutenção do perfil dos espectros dos respectivos híbridos, no entanto, o ombro na região de 3440 cm^{-1} e a banda na região de 3625 cm^{-1} referente ao estiramento vibracional de grupos OH em cátions octaédricos se tornaram consideravelmente menos pronunciadas nos sólidos provenientes de ambas as rotas, esse comportamento indica, novamente, possíveis ligações de hidrogênio entre o CS e hidroxilas da matriz inorgânica (LI et al., 2020). Uma nova banda também foi verificada em 1385 cm^{-1} relacionada a vibração de flexão da ligação N–H do grupo amino, que confirma a presença do biopolímero no material obtido (GHAFARI et al., 2020; LI et al., 2020).

Figura 4. 7 Espectros de infravermelho: a) ZnO/Na-Bent3, b) CS/ZnO/Na-Bent3 e c) CS.



Fonte: próprio autor.

Figura 4.7 – Espectros de infravermelho: a) ZnO/Na-Bent3MW, b) CS/ZnO/Na-Bent3MW e c) CS.

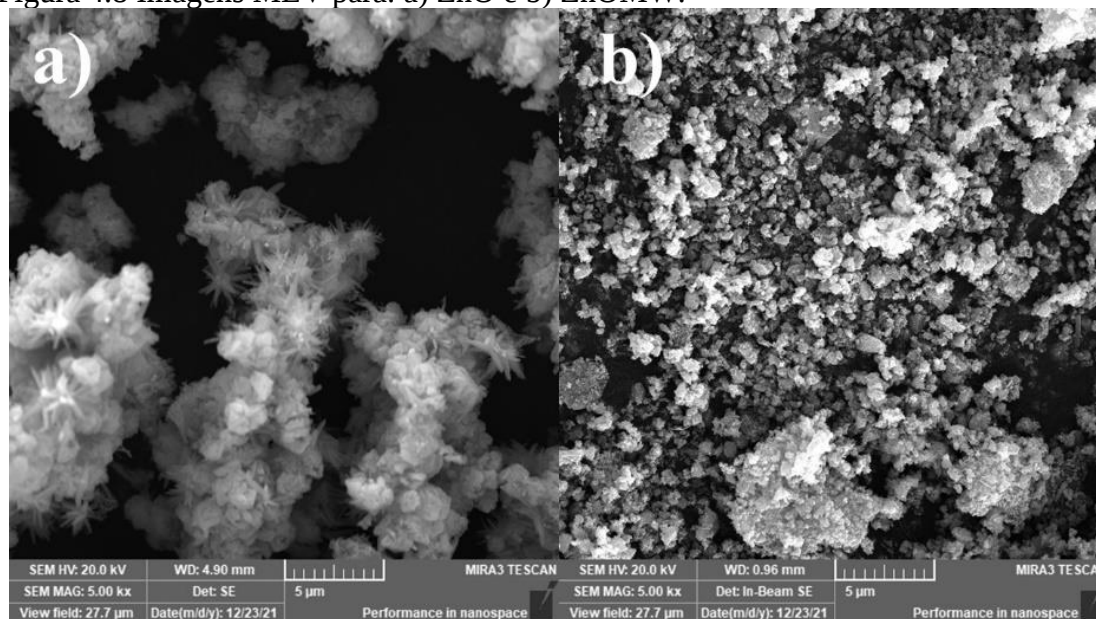


Fonte: próprio autor

4.3.3 Microscopia eletrônica de varredura e EDX

As características morfológicas das amostras foram examinadas por imagens de MEV e estão ilustradas nas Figuras 4.8 e 4.9. As amostras de ZnO obtidas por rota convencional (Figura 4.8) mostraram estruturas hierárquicas na forma de aglomerados de bastões, com troncos de ramificações, que em tamanho total excede a faixa de nanômetros. Em estruturas wurtzita, como indicado nos difratogramas de raios X, a anisotropia intrínseca do ZnO e a energia superfície polar mais alta podem promover o crescimento preferencial ao longo de uma direção. Como resultado, nanoestruturas de ZnO, como nanobastões e nanofios, são mais facilmente formadas a partir do crescimento em solução (AHMAD; MAQSOOD, 2021).

Figura 4.8 Imagens MEV para: a) ZnO e b) ZnOMW.

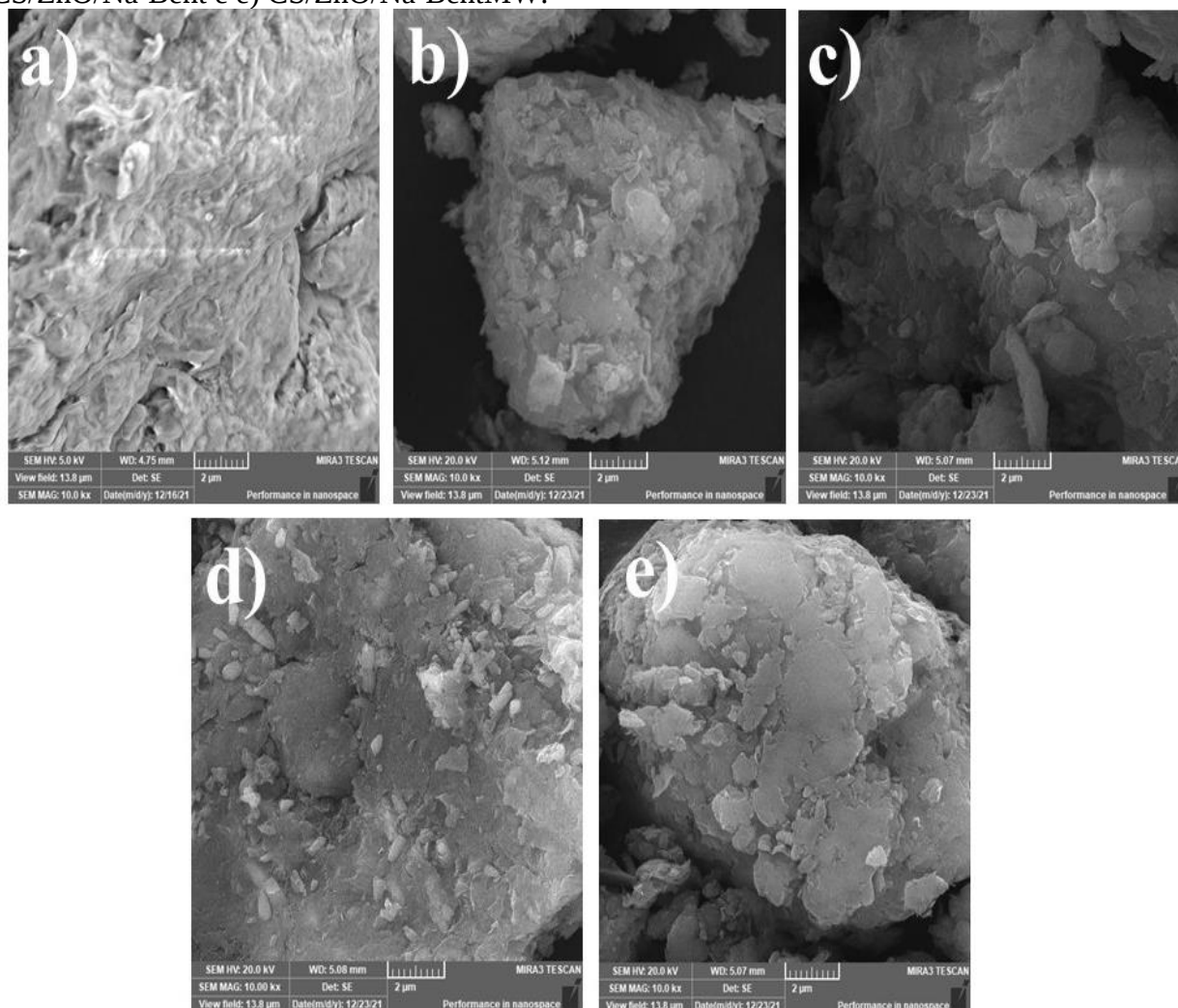


Fonte: próprio autor.

Estas estruturas bastonetes ramificadas se apresentaram distribuídas na superfície da Na-Bent, no híbrido ZnO/Na-Bent3, (Figura 4.9(b)). No caso das amostras de ZnO, obtidas por rotas com aquecimento em micro-ondas (Figura 4.8 (b)), foi observado a formação de aglomerados de partículas mais planas e menos rugosas, que também apresentam dispersão menos evidente sob a superfície da Na-Bent no híbrido resultante, ZnO/Na-Bent3MW (Figura 4.9 (c)).

Os híbridos provenientes das reações com biopolímero, para ambas as rotas (Figura 4.9 (d), (e)), mostram superfícies irregulares e menos rugosas que pode ser um indicativo do recobrimento de determinadas regiões pela estrutura do biopolímero, como relatado em Revathi e Thambidural (2018).

Figura 4.9 Imagens MEV para: a) Na-Bent, b) ZnO/Na-Bent, c) ZnO/Na-BentMW, d) CS/ZnO/Na-Bent e e) CS/ZnO/Na-BentMW.

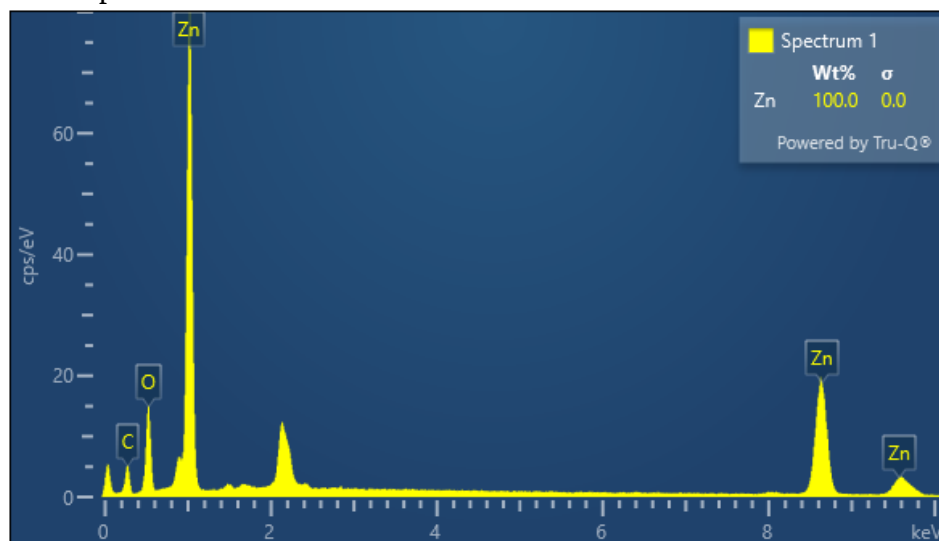


Fonte: próprio autor.

O espectro de EDX e o mapeamento elementar das amostras de ZnO e dos híbridos com o argilomineral são mostrados nas Figuras 4.10 a 4.14. O espectro de EDX do ZnO obtido por rota com micro-ondas mostrou a presença do Zn como principal componente, com possíveis frações de C como contaminantes resquícios da preparação com utilização da caseína, sem demais impurezas. Nos híbridos, obtidos por ambas as rotas, foi possível observar a presença do Zn, com demais elementos que compõem a estrutura inorgânica do argilomineral Si, Al, Mg e Na, o que corrobora com análises anteriores, para indicação da presença de ZnO e formação dos compósitos. A presença de Au é atribuída ao processo de preparação de algumas amostras. A presença do Zn nas amostras resultantes das reações subsequentes com CS, em consonância com o desaparecimento dos picos

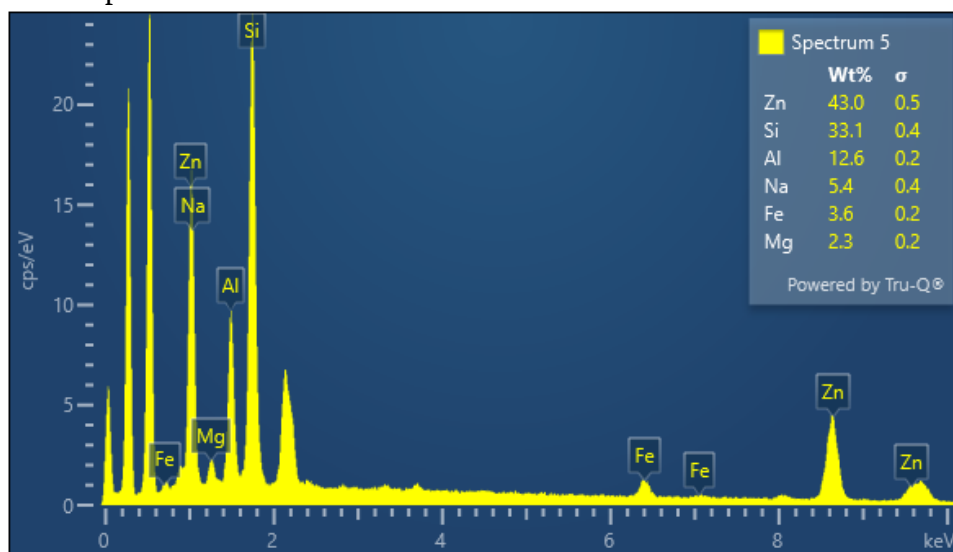
característicos do ZnO presentes nos híbridos anteriores, denotam que a rota de síntese pode ter ocasionado decomposição do ZnO ou processos de amorfização do óxido.

Figura 4.10 Espectros EDX da amostra ZnOMW.



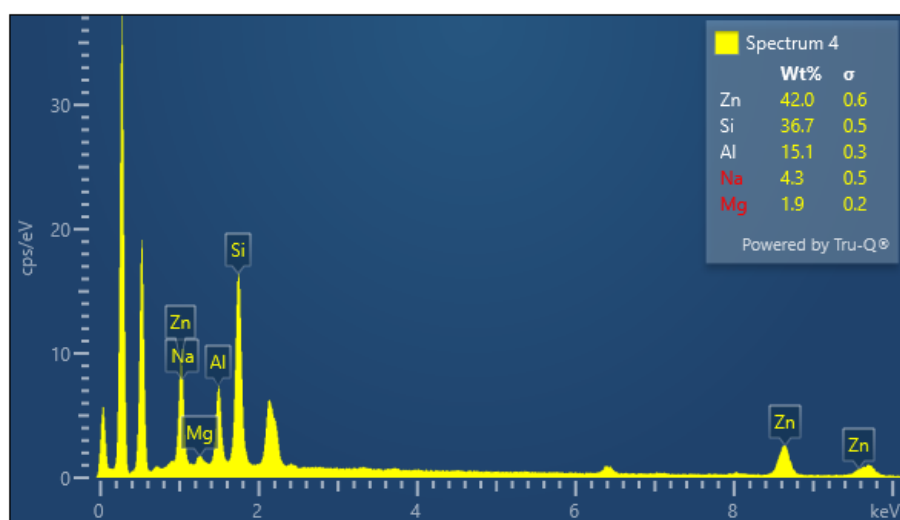
Fonte: próprio autor.

Figura 4.11 Espectros EDX da amostra ZnO/Na-Bent3.



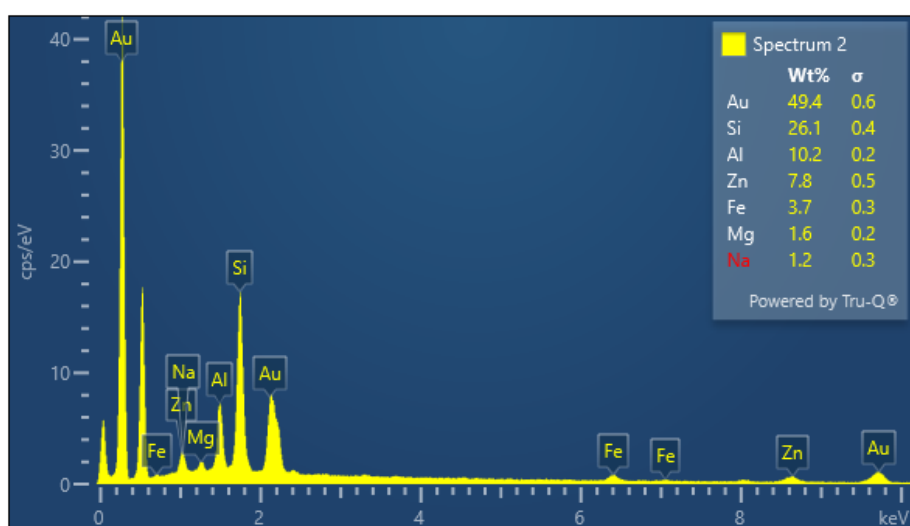
Fonte: próprio autor.

Figura 4.12 Espectros EDX amostra ZnO/Na-Bent3MW.



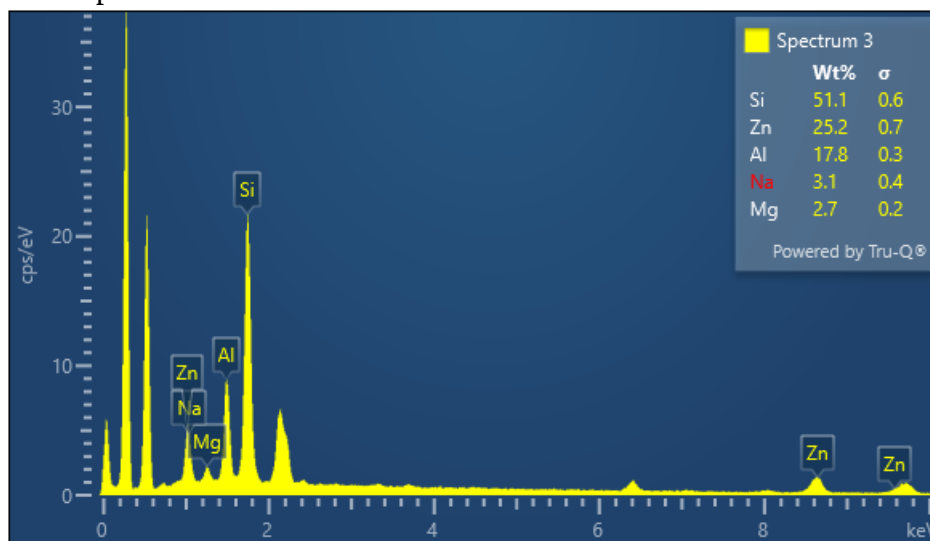
Fonte: próprio autor.

Figura 4.13 Espectros EDX da amostra CS/ZnO/Na-Bent3.



Fonte: próprio autor.

Figura 4.14 Espectros EDX da amostra CS/ZnO/Na-Bent3MW.



Fonte: próprio autor.

4.3.4 Avaliação da atividade antimicrobiana

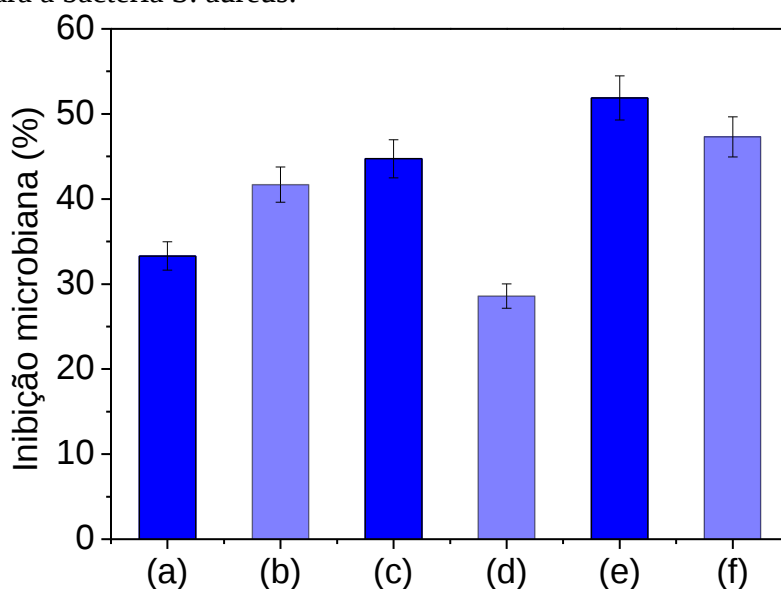
Há um crescente interesse em estudar o potencial antimicrobiano de novos materiais para inibir o crescimento de microrganismos, passíveis a aplicação em materiais de uso cotidiano e hospitalar (HAMED et al., 2023). A vista disso, o comportamento antibacteriano dos híbridos e óxidos livres, obtidos por duas vertentes de síntese e reações subsequentes, foi avaliado frente às bactérias *Staphylococcus aureus* (ATCC-25923) e *Escherichia coli* (ATCC-25922), pelo método de contato direto, que é frequentemente utilizado para avaliar a atividade bacteriostática.

Estudos preliminares ilustram que a Na-Bent, em estudo, não apresenta atividade antimicrobiana de inibição relevante. A avaliação da atividade antimicrobiana para *S. aureus* e *E. coli* estão ilustrados nas Figuras 4.15 a 4.16, e no Anexo Figura A6 e A7, respectivamente.

Os resultados dos ensaios de contato direto indicam que ZnO obtido por rota com aquecimento em micro-ondas e caseína apresentou uma melhor inibição para cepas de *S. aureus*, 41,7%. do que o ZnO obtido por rota convencional, que apresentou uma inibição de 33,3%. O híbrido obtido por rota convencional, ZnO/Na-Bent3, apresentou potencial inibição conservado e levemente melhorado frente a referida bactéria, 44,7%, quando comparado ao óxido livre obtido pela mesma rota. No entanto, o híbrido ZnO/Na-BentMW apresentou potencial de inibição um pouco menor, de 28,6%, quando comparado o óxido livre obtido por rota em micro-ondas. A introdução do biopolímero

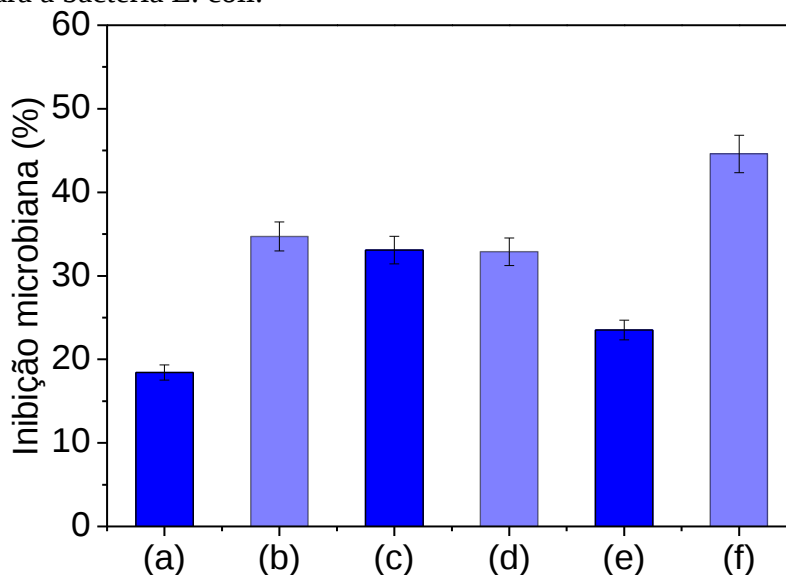
CS, em reações subsequentes com os híbridos anteriores, melhorou a inibição em ambas as rotas para 51,9% e 47,3%, para os materiais CS/ZnO/Na-Bent3 e CS/ZnO/Na-Bent3MW, respectivamente.

Figura 4.15 Percentual de inibição de crescimento microbiano (a) ZnO, (b) ZnOMW, (c) ZnO/Na-Bent3, (d) ZnO/Na-Bent3MW, (e) CS/ZnO/Na-Bent3 e (f) CS/ZnO/Na-Bent3MW para a bactéria *S. aureus*.



Fonte: próprio autor.

Figura 4.16 Percentual de inibição de crescimento microbiano (a) ZnO, (b) ZnOMW, (c) ZnO/Na-Bent3, (d) ZnO/Na-Bent3MW, (e) CS/ZnO/Na-Bent3, (f) CS/ZnO/Na-Bent3MW para a bactéria *E. coli*.



Fonte: próprio autor.

Os resultados dos ensaios de contato direto para as cepas de *E. coli*, mostram potencial de inibição inferiores ao microrganismo anterior, em que novamente o ZnO obtido em rota por micro-ondas apresentou maior porcentagem de inibição de 34,7%, em relação ao óxido obtido por rota convencional que foi de 18,4%. No caso do híbrido ZnO/Na-Bent obtido por rota convencional, a inibição aumentou para 33,1%, com a presença do argilomineral. O material ZnO/Na-Bent3MW, a inibição permaneceu praticamente igual ao óxido livre, com um valor de 33,0%. A adição da CS, aumentou consideravelmente a inibição do sólido obtido por rota em micro-ondas, CS/ZnO/Na-Bent3 com 44,6%, porém a rota convencional assumiu comportamento inverso, em que o CS/ZnO/Na-Bent3 apresentou uma inibição de 23,5%, que foi inferior ao sólido sem o CS.

A atividade antimicrobiana de um material depende de muitos fatores intrínsecos ao material e ao microrganismo avaliado. No que tange o material, ressalta-se que a atividade antibacteriana de nanopartículas de ZnO comumente é baseada na formação de espécies reativas de oxigênio (ROS), que podem causar danos na membrana externa ou no interior das células, eventualmente provendo um efeito bacteriostático ou bactericida (KUMAR et al., 2017; LAKSHMI PRASANNA; VIJAYARAGHAVAN, 2015; REVATHI; THAMBIDURAI, 2018; YAMAMOTO, 2001). Outra possibilidade de ação antimicrobiana do ZnO é a liberação de íons Zn^{2+} , que podem se ligar a membrana celular e apresentar permeabilidade a mesma, interpenetrando nas células e causando à interrupção de processos metabólicos levando a morte ou inatividade celular (FANG et al., 2006; SIRELKHATIM et al., 2015).

Apesar da relevância deste mecanismo da lixiviação de íons de zinco da suspensão de ZnO que entram na célula, comprometendo organelas vitais e DNA, o mecanismo de atividade antibacteriana considerado dominante para ZnO é o estresse oxidativo pela formação de ROS (APPLEROT et al., 2009; LI, YANG; ZHANG, WEN; NIU, JUNFENG; CHEN, 2012; YU et al., 2008). Este mecanismo é muito explorado e estudado na presença de luz, porém, é meritório ressaltar que ZnO exibe atividade antibacteriana significativa no escuro, como evidenciado nos resultados deste trabalho, e que a formação de ROS pôde ser evidenciada sem a presença de luz (LAKSHMI PRASANNA; VIJAYARAGHAVAN, 2015).

A produção de radicais hidroxilas em suspensões aquosas de nanopartículas de ZnO foi evidenciada no escuro, por espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica (ESR) (LIPOVSKY et al., 2009); assim como a presença de H_2O_2 gerados em

suspensões aquosas de ZnO mesmo no escuro, em um relato que também destaca a atividade antimicrobiana por estresse oxidativo atribuído às espécies H_2O_2 (XU et al., 2013). Apesar dos mecanismos não serem discutidos ou totalmente compreendidos, é relatado que a geração de ROS pelo ZnO tem grande relevância no desempenho antimicrobiano mesmo no escuro.

Prasanna e Vijayaraghavan (2015) demonstraram a atividade antimicrobiana do ZnO no escuro é principalmente atribuída a formação de ROS, pela interação água/umidade com espécies de superóxido que são geradas por defeitos na superfície do óxido, enfatizando que a ação de íons de Zn^{2+} lixiviados tem papel secundário e menos importante. O trabalho faz uma descrição meritória sobre a formação de espécies $\cdot\text{OH}$; H_2O_2 e O_2^- , associados a defeitos cristalinos das nanoestruturas de ZnO no escuro, direcionado a atuação das mesmas frente a uma bactéria modelo que possui resistência ao estresse oxidativo, a *S. aureus*. Estes relatos exaltam as possibilidades de implementação destes agentes antimicrobianos nos projetos e perspectivas de produção de objetos e produtos de uso cotidiano e hospitalar.

Dentre rotas utilizadas neste trabalho, pode-se evidenciar potencial inibitório semelhante, entre os materiais obtidos. A rota sintética convencional levou a obtenção de materiais com melhor desempenho antimicrobiano, para *S. aureus*, e rota sintética com aquecimento em micro-ondas apresentou desempenho superior para *E. coli*. Diante deste cenário, aventa-se que os processos sintéticos refletiram na morfologia e disposição partículas de ZnO, que são fatores relevantes para o desempenho antibacteriano (MADAN et al., 2016; YAMAMOTO, 2001). Como observado nas imagens de MEV, as partículas de ZnO mostram-se mais desaglomeradas e dispersas nos materiais obtidos na rota com o micro-ondas, o que pode ter gerado uma maior disponibilidade das nanopartículas para ação antimicrobiana. Este resultado corrobora com o relato de Oliveira et al. (2021), que demonstraram que a presente rota sintética com utilização de micro-ondas e caseína melhorou a dispersão das partículas de ZnO formadas na matriz de hidroxiapatitas.

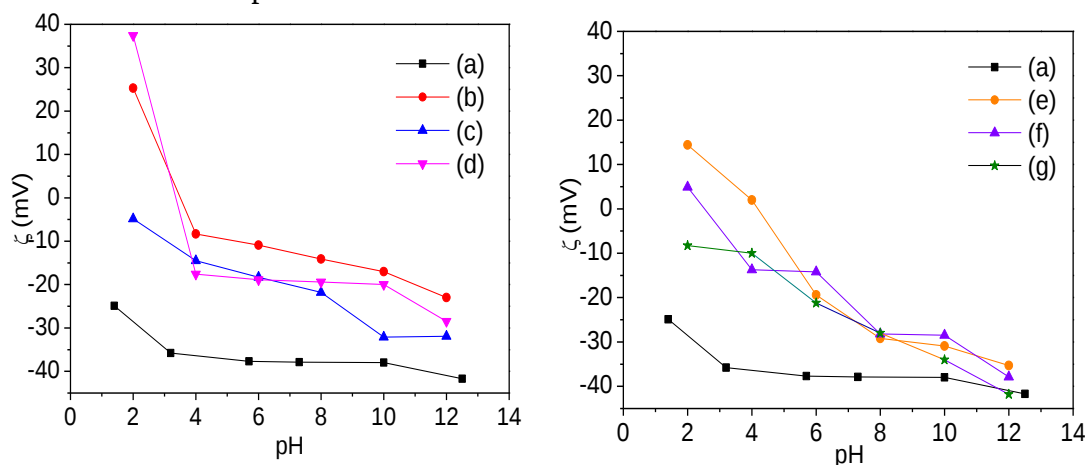
As imagens de MEV também revelaram formação de hastes em formato de bastonetes das partículas de ZnO, obtidas por rota convencional, que pode refletir arranjos com tamanho de partículas maiores. Esta disposição pode tocar em outro fator importante para a ação antimicrobiana, o tamanho de partícula, em que comumente, o menor tamanho de partícula favorece ação antibacteriana, porque a penetração de partículas menores na membrana celular e poros celulares é estericamente mais facilitada (MADAN et al., 2016;

YAMAMOTO, 2001). No entanto, interações associadas aos grupos presentes na superfície bacteriana, relacionadas aos aspectos morfológicos citados, podem desencadear mecanismos individuais de inibição, entre as espécies bacterianas.

A introdução do biopolímero CS aumentou a atividade antimicrobiana dos híbridos obtidos. Desse modo, além do desempenho marcante das partículas de ZnO como agentes antimicrobianos, este biopolímero contribui com o processo de inibição bacteriana. A CS é um agente antimicrobiano amplamente discutido na literatura, porém existem muitos fatores que podem influenciar essa propriedade, como concentração do biopolímero, tipo de bactéria, fonte da quitosana, grau de desacetilação, temperatura, pH, interação com metais e óxidos, presença de agentes modificadores, massa molar média etc., o que dificulta o apontamento de mecanismos específicos (LI et al., 2022a; LI; ZHUANG, 2020).

No entanto, de modo geral, este biopolímero pode formar interações eletrostáticas fortes com a superfície bacteriana promovendo permeabilização celular (COSTA et al., 2012; LI et al., 2019b). As medidas de potencial Zeta dos materiais em estudo (Figura 4.17) dão indicativos para tal processo, de modo que a análise das mesmas aponta que a introdução do ZnO e do biopolímero CS levam à uma elevação da carga superficial resultante nos híbridos em relação à Na-Bent, naturalmente carregada negativamente devido a substituições isomórficas típicas ao material. A elevação da carga dos híbridos pode ser atribuída a presença de grupos carregados positivamente provenientes do óxido metálico e do biopolímero. Assim, a presença dessas densidades de carga positiva nas superfícies dos híbridos, como grupos amino carregados positivamente remanescentes da matriz polimérica, pode proporcionar fortes interações em regiões dotadas de grupos carregados negativamente na membrana celular bacteriana, como os grupos carboxil dentro de peptidoglicanos e grupos fosforil de ácidos teicoicos e teicurônicos presentes na superfície celular bacteriana, o que pode resultar, dentre outros processos, no vazamento dos constituintes intracelulares, que eventualmente levam à morte celular (LI; ZHUANG, 2020).

Figura 4.17 Medidas de potencial Zeta (ζ) para (a) Na-Bent, (b) ZnO, (c) ZnO/Na-Bent3, (d) CS/ZnO/Na-Bent3, (e) ZnOMW, (f) ZnO/Na-Bent3MW e g) CS/ZnO/Na-Bent3MW a 25°C e pH 2 – 12.



Fonte: próprio autor.

Além dos mecanismos biocidas baseados em interações eletrostáticas, a CS também pode afetar a expressão do DNA ligando-se ao ácido nucleico, porém, para desencadear reações intracelulares especiais, o biopolímero deve penetrar na membrana plasmática das células bacterianas, de modo que esta situação é limitada por inúmeros fatores (LI; ZHUANG, 2020; XU et al., 2007).

Em adição as perspectivas apontadas, o aumento das interações entre os microrganismos e os híbridos por interações eletrostáticas desempenhadas pelo biopolímero, podem viabilizar um maior contato das bactérias com nanopartículas de ZnO, facilitando a atuação do óxido no processo de inibição. Observou-se em outro relato (REVATHI; THAMBIDURAI, 2018), que quando nanopartículas de ZnO são dispersas em compósitos à base de CS, íons Zn^{2+} são liberados à medida que os materiais interagem em solução aquosa. Os íons Zn^{2+} liberados podem interpenetrar na parede celular bacteriana para desativar e inibir processos celulares vitais, como explanado outrora.

Assim, uma atuação combinada dos materiais componentes indicada por mecanismos diversos pode ser esperada para descrição da atividade antimicrobiana dos híbridos finais deste trabalho.

4.4 Considerações finais

As rotas de síntese empregadas neste trabalho levaram a formação de materiais híbridos com ZnO presente na matriz inorgânica da Na-Bent, que manteve integridade estrutural, como indicado nas caracterizações de DRX e FT-IR. As caracterizações também revelaram melhor cristalização de ZnO na matriz, para maiores concentrações iniciais do precursor de zinco (300% CTC). As reações subsequentes com CS levaram a introdução deste biopolímero na matriz dos híbridos resultantes, como apontado na espectroscopia FT-IR e análise elementar CN. O DRX e EDX indicam que o processo de síntese dos híbridos finais levou a decomposição ou processos de amorfização do ZnO presente na matriz inorgânica. De ponto de vista dos métodos de preparação, ambas as rotas de síntese foram eficientes para produção dos híbridos iniciais, destacando-se assim a rota em micro-ondas, por ser menos dispendiosa. Nas reações subsequentes a rota convencional levou a um maior ancoramento do biopolímero. Os materiais obtidos apresentaram atividade inibitória para as bactérias *S. aureus* e *E. coli*, foi possível constatar um desempenho inibitório semelhante entre as rotas em estudo, e que os híbridos finais CS/ZnO/Na-Bent apresentaram os melhores potenciais de inibição. Assim, os materiais obtidos neste estudo têm potencialidades para protagonizar o desenvolvimento de produtos e materiais com propriedades antimicrobianas, que podem se traduzir em estratégias de combate a micro-organismos patogênicos.

The background of the page features a repeating pattern of overlapping triangles in shades of blue, teal, and grey, with small red dots at their vertices. Interspersed among these triangles are several larger, semi-transparent purple spheres. The entire pattern is slightly tilted and layered, giving it a three-dimensional appearance.

Capítulo V

*Conclusões, perspectivas e
referências bibliográficas*

5.1 Conclusões

Neste trabalho, grande diversidade de novos adsorventes e materiais com propriedades antimicrobianas foram obtidos, por uma sequência de reações de modificação de bentonita com biopolímeros, óxido de grafeno e óxido de zinco. O estudo avaliativo sintético revelou novas rotas de síntese eficientes, com sucesso na obtenção dos novos compósitos. O êxito na produção dos materiais obtidos refletiu na potencialidade das aplicações obtidas em estudo, de modo geral, não foi observado variações significativas no potencial adsorativo ou de atividade antimicrobiana relacionados a rota de síntese. Dessa forma, a rota com aquecimento em micro-ondas, ganha destaque pelo curto período tempo, baixa demanda energética, e efetividade equiparada ou superior à rota com período de tempo mais longo; sendo uma perspectiva promissora para estudos de produção de materiais em desenvolvimentos científicos e industriais.

Os compósitos obtidos no presente trabalho de tese podem protagonizar estratégias de reparação ambiental, diante de problemáticas socioambientais relacionadas a atividades antrópicas, pela capacidade de remover fármacos, que são contaminantes emergentes persistentes com tecnologias de tratamento e remoção ainda escassas, de alto custo e de difícil implementação. Desse modo, explorar o processo de adsorção com materiais naturais e/ou biodegradáveis, como argilas e biopolímeros, desencadeiam projeções positivas para produção de tecnologias de tratamento de água de baixo custo, eficientes e aplicáveis.

A remoção de contaminantes farmacológicos como o omeprazol, que é um dos fármacos mais utilizados no mundo, com a alta eficiência apresentada neste estudo, pode oportunizar o desenvolvimento de sistemas de tratamento que evitem o disposição desse fármaco no meio ambiente. Pois apesar de sua degradação em condições ambientais por fatores abióticos, os derivados desse fármaco apresentam ecotoxicidade, gerando processos de contaminação secundária, que eleva o nível de dificuldade nos tratamentos; sendo essa problemática, então possivelmente evitada.

No caso da remoção de antibióticos, com a tetraciclina, de amplo espectro de aplicações em medicina humana e veterinária, a eficiência dos adsorventes em estudo, dispõe materiais fundamentalmente naturais, com possibilidade de desenvolvimento de tratamento de remoção deste antibiótico, que além da proteção ambiental, gera impactos positivos em problemáticas complexas da medicina moderna e saúde pública, no que toca

a resistência bacteriana. O impedimento do acesso de antibióticos ao ambientais naturais, previne o contato de cepas bacterianas com doses subterapêuticas, reduzindo a problemática citada. Outro desdobramento inovador no presente trabalho, é a reutilização de materiais utilizados em processos de adsorção, que amplia o leque de aplicação dos materiais obtidos, além prover destinação para os materiais utilizados, diminuindo impactos ambientais em processos de poluição secundária. Ademais, as preocupações ambientais, demarcam grande relevância nos desenvolvimentos científicos, o que exalta o êxito dos compósitos obtidos neste trabalho.

Uma série de materiais com ação antimicrobiana, para duas cepas bacterianas padrão, foram obtidos. A potencialidade dos compósitos denota a possibilidade de desenvolvimento de materiais com ação antibacteriana aplicáveis na produção de utensílios domésticos, produtos hospitalares e industriais, dentre outros; que podem compor estratégias de proteção bacteriana e impedimento de contaminação microbiológica. Também relevam materiais com possibilidades de extensão da sua capacidade inibitória, por meio de novas modificações ou investigações frente a outros microrganismos, fomentando novos trabalhos de pesquisa.

É meritório destacar a importância de perspectivas de reparação e proteção de efluentes aquáticos naturais no contexto regional, visto que regiões como sertão e o cariri paraibano têm um enfrentamento histórico de problemas de abastecimento. Ressalta-se também a utilização de argilas bentonitas como matriz primária, estes recursos naturais têm importantes fontes a nível nacional e mundial no estado da Paraíba, gerando possibilidade de valorização de recursos locais, barateamento de desenvolvimento de tecnologias, e impulsionamentos científicos, também, com possibilidade de implicações diretas na realidade das comunidades locais.

5.2. Perspectivas

Diante do trabalho apresentado, sugere-se para trabalho futuros:

- ✓ Investigar a adsorção de compósitos de quitosana e bentonita obtidos em microondas para outros fármacos;
- ✓ Investigar o potencial adsorativo de subprodutos e metabólitos do omeprazol, assim como outros fármacos bloqueadores de bomba de prótons, com estruturas

análogas ao referido fármaco, pelos compósitos de bentonita, óxido de grafeno e quitosana;

- ✓ Desenvolver novas composições para os compósitos de óxido de zinco, quitosana e bentonita, para extensão da atividade antibacteriana apresentada no presente trabalho, e investigação da atividade fungicida dos materiais.

5.3. Referências bibliográficas

ABDOLLAHI, M.; ALBOOFETILEH, M.; REZAEI, M.; BEHROOZ, R. Comparing physico-mechanical and thermal properties of alginate nanocomposite films reinforced with organic and/or inorganic nanofillers. **Food Hydrocolloids**, vol. 32, no. 2, p. 416–424, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2013.02.006>.

ABU SULIMAN, O. A.; KATTAN, W. M.; MARGLANI, O. A.; RAZA, Syed A.; FELIMBAN, R. A.; ALZHRANI, M. K.; BAHRI, S. E.; JAMEEL, W. S.; ALKNAWY, M.; TANTAWY, E.; SHEERIN, S. N.; SAHA, B.; ALJEDANI, H.; AWAD, T.; HEFNAWY, M. E. The relationship between traditional dress and bacterial contamination in the hospital setting-a crosssectional study. **Human Factors in Healthcare**, vol. 1, no. October, p. 100002, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.hfh.2021.100002>.

ABUBAKAR, H.; AHMAD, M. B.; ZOBIR, M.; AZOWA, N.; MUSA, A.; SALEH, T. A. Nanocomposite of ZnO with montmorillonite for removal of lead and copper ions from aqueous solutions. **Process Safety and Environmental Protection**, vol. 109, p. 97–105, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2017.03.024>.

ACHARI, A.; DATTA, K. K.; DE, M.; DRAVID, Vinayak K.; ESWARAMOORTHY, M. Amphiphilic aminoclay-RGO hybrids: A simple strategy to disperse a high concentration of RGO in water. **Nanoscale**, vol. 5, no. 12, p. 5316–5320, 2013. <https://doi.org/10.1039/c3nr01108a>.

AFKHAM, A.; BAHIRAEI, A.; MADRAKIAN, T.. Application of nickel zinc ferrite/graphene nanocomposite as a modifier for fabrication of a sensitive electrochemical sensor for determination of omeprazole in real samples. **Journal of Colloid and Interface Science**, vol. 495, p. 1–8, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2017.01.116>.

AHMAD, F.; MAQSOOD, A.. Structural , electric modulus and complex impedance analysis of ZnO at low temperatures. **Materials Science & Engineering B**, vol. 273, no. September, p. 115431, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2021.115431>.

AHMAD, I.; SHUKRULLAH, S.; NAZ, M. Y.; AHMED, E.; AHMAD, M.; AKHTAR, M. S.; ULLAH, S.; FAROOQ, M. U.; IQBAL, S.; ASSIRI, M. A. ScienceDirect synthesis of V and La co-doped ZnO / CNTs nanocomposite for boosted photocatalytic hydrogen production. **International Journal of Hydrogen Energy**, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.09.214>.

AIROLDI, C. Relevante potencialidade dos centros básicos nitrogenados disponíveis em polímeros inorgânicos e biopolímeros na remoção catiônica. **Química Nova**, vol. 31, no. 1, p. 144–153, 2008. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422008000100026>.

AKSU DEMIREZEN, D.; DEMIREZEN YILMAZ, D.; YILDIZ, Y. Ş. Magnetic chitosan/calcium alginate double-network hydrogel beads: Preparation, adsorption of anionic and cationic surfactants, and reuse in the removal of methylene blue. **International Journal of Biological Macromolecules**, vol. 239, no. April, 2023. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2023.124311>.

AL-BADR, A. A. **Omeprazole**. 1st ed. [S. l.]: Elsevier Inc., 2010. vol. 35, . [https://doi.org/10.1016/S1871-5125\(10\)35004-7](https://doi.org/10.1016/S1871-5125(10)35004-7).

AL-KHAZRAJY, O. S. A.; BOXALL, A. B. A. Impacts of compound properties and sediment characteristics on the sorption behaviour of pharmaceuticals in aquatic systems. **Journal of Hazardous Materials**, vol. 317, p. 198–209, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2016.05.065>.

ALAVI, M.; NOKHODCHI, A.. An overview on antimicrobial and wound healing properties of ZnO nanobiofilms, hydrogels, and bionanocomposites based on cellulose, chitosan, and alginate polymers. **Carbohydrate Polymers**, vol. 227, no. July 2019, p. 115349, 2020a. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2019.115349>.

ALCÂNTARA, A. C. S.; DARDER, M. Building up functional bionanocomposites from the assembly of clays and biopolymers. **Chemical Record**, vol. 18, p. 1–18, 2018. <https://doi.org/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**, vol. 79, no. 10, p. 1801–1829, 2007. <https://doi.org/10.1351/pac200779101801>.

ALMASI, H.; JAFARZADEH, P.; MEHRYAR, L.. Fabrication of novel nanohybrids by impregnation of CuO nanoparticles into bacterial cellulose and chitosan nanofibers: Characterization, antimicrobial and release properties. **Carbohydrate Polymers**, vol. 186, no. January, p. 273–281, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2018.01.067>.

AMALY, Noha; EL-MOGHAZY, Ahmed Y.; NITIN, Nitin; SUN, Gang; PANDEY, Pramod K. Synergistic adsorption-photocatalytic degradation of tetracycline by microcrystalline cellulose composite aerogel dopped with montmorillonite hosted methylene blue. **Chemical Engineering Journal**, vol. 430, no. P3, p. 133077, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.133077>.

AN, Y. X.; QU, W. J.; YU, P. Z.; LÜ, J. G. The assembly of a composite based on nano-sheet graphene oxide and montmorillonite. **Petroleum Science**, vol. 15, no. 2, p. 366–374, 2018. <https://doi.org/10.1007/s12182-018-0216-3>.

APPLEROT, B. G.; LIPOVSKY, A.; DROR, R.; PERKAS, N.; NITZAN, Y.; LUBART, R.; GEDANKEN, A.. Enhanced Antibacterial Activity of Nanocrystalline ZnO Due to Increased ROS-Mediated Cell Injury. **Advanced Functional Materials**, vol. 29, no. 6, p. 842–852, 2009. <https://doi.org/10.1002/adfm.200801081>.

ARABKHANI, P.; ASFARAM, A.; ATEIA, M.. Easy-to-prepare graphene oxide/sodium montmorillonite polymer nanocomposite with enhanced adsorption performance. **Journal of Water Process Engineering**, vol. 38, no. August, p. 101651, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2020.101651>.

ARORA, B.; BHATIA, R.; ATTRI, P. **Bionanocomposites: Green materials for a sustainable future**. Elsevier Inc., 2018. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-811033-1.00027-5>.

ARSAND, J. B.; HOFF, R. B.; JANK, L.; BUSSAMARA, R.; DALLEGRAVE, A.; BENTO, F. M.; KMETZSCH, L.; FALÇÃO, D. A.; DO CARMO RUARO PERALBA, M.; GOMES, A. A. G.; PIZZOLATO, T. M.. Presence of antibiotic resistance genes and its association with antibiotic occurrence in Dilúvio River in southern Brazil. **Science of the Total Environment**, vol. 738, p. 139781, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.139781>.

AZANU, D.; STYRISHAVE, B.; DARKO, G.; WEISSER, J. J.; ABAIDOO, R. C.. Occurrence and risk assessment of antibiotics in water and lettuce in Ghana. **Science of the Total Environment**, vol. 622–623, p. 293–305, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.11.287>.

AZIZAH, N.; MUHAMMADY, S.; ABIYYU, M.; PURBAYANTO, K.; NURFANI, E.; WINATA, T.; SUSTINI, E.; WIDITA, R.; DARMA, Y. Influence of Al doping on the crystal structure , optical properties , and photodetecting performance of ZnO fi lm. **Progress in Natural Science: Materials International**, vol. 30, no. April 2019, p. 28–34, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.pnsc.2020.01.006>.

BAKANDRITSOS, A.; KOUVELO, E.; STEROTIS, Th; PETRIDIS, D. Aqueous and gaseous adsorption from montmorillonite-carbon composites and from derived carbons. **Langmuir**, vol. 21, no. 6, p. 2349–2355, 2005. <https://doi.org/10.1021/la047495g>.

BANERJEE, P.; MUKHOPADHYAY, A.; DAS, P. Graphene oxide–nanobentonite composite sieves for enhanced desalination and dye removal. **Desalination**, vol. 451, no. March 2017, p. 231–240, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2017.06.010>.

BASNET, P.; CHATTERJEE, S. Nano-Structures & Nano-Objects Structure-directing property and growth mechanism induced by capping agents in nanostructured ZnO during hydrothermal synthesis — A systematic review. **Nano-Structures & Nano-Objects**, vol. 22, p. 100426, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.nanoso.2020.100426>.

BERGAYA, F.; LAGALY, G. **Some other materials related to clay minerals**. Structure and mineralogy of clay minerals. In: BERGAYA, F.; LAGALY, G. (eds.). **Handbook of Clay Science**. 2nd ed. Amsterdam: Elsevier, Developments in Clay Science, 2013. vol. 5, p. 743 (Chapter 14). <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-098258-8.00002-X>.

BIZI, M.; EL BACHRA, F. E. Evaluation of the ciprofloxacin adsorption capacity of common industrial minerals and application to tap water treatment. **Powder Technology**, vol. 362, p. 323–333, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2019.11.047>.

BOIX, C.; IBÁÑEZ, M.; ZAMORA, T.; SANCHO, J. V.; NIESSEN, W. M.A.; HERNÁNDEZ, F. Identification of new omeprazole metabolites in wastewaters and surface waters. **Science of the Total Environment**, vol. 468–469, p. 706–714, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.08.095>.

BOLEDA, M. R.; GALCERAN, M. T.; VENTURA, F. Validation and uncertainty estimation of a multiresidue method for pharmaceuticals in surface and treated waters by liquid chromatography-tandem mass spectrometry. **Journal of Chromatography A**, vol.

1286, p. 146–158, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2013.02.077>.

BORO, B.; GOGOI, B.; RAJBONGSHI, B. M.; RAMCHIARY, A. Nano-structured TiO₂ / ZnO nanocomposite for dye-sensitized solar cells application: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, vol. 81, no. May 2017, p. 2264–2270, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.06.035>.

BORO, U.; MOHOLKAR, V. S. Antimicrobial bionanocomposites of poly(lactic acid)/ZnO deposited halloysite nanotubes for potential food packaging applications. **Materials Today Communications**, vol. 33, no. July, p. 104787, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2022.104787>.

BOURA-THEODORIDOU, O.; GIANNAKAS, A.; KATAPODIS, P.; STAMATIS, H.; LADAVOS, A.; BARKOULA, N. M. Performance of ZnO/chitosan nanocomposite films for antimicrobial packaging applications as a function of NaOH treatment and glycerol/PVOH blending. **Food Packaging and Shelf Life**, vol. 23, no. May 2019, p. 100456, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.fpsl.2019.100456>.

BOXALL, A. B. A.; RUDD, M. A.; BROOKS, B. W.; CALDWELL, D. J.; CHOI, K.; HICKMANN, S.; INNES, E.; OSTAPYK, K.; STAVELEY, J. P.; VERSLYCKE, T.; ANKLEY, G. T.; BEAZLEY, K. F.; BELANGER, S. E.; BERNINGER, J. P.; CARRIQUIRIBORDE, P.; COORS, A.; DELEO, P. C.; DYER, S. D.; ERICSON, J. F. VAN DER KRAAK, G. Pharmaceuticals and personal care products in the environment: What are the big questions? **Environmental Health Perspectives**, vol. 120, no. 9, p. 1221–1229, 2012. <https://doi.org/10.1289/ehp.1104477>.

BRAHMI, M.; ESSIFI, K.; ELBACHIRI, A.; TAHANI, A. Adsorption of sodium alginate onto sodium montmorillonite. **Materials Today: Proceedings**, no. xxxx, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2021.03.565>.

BRIGATTI, M. F.; GALÁN, E.; THENG, B. K. G.; BRIGATTI, M. F. F.; GALÁN, E.; THENG, B. K. G. K. G. Structure and mineralogy of clay minerals. In: BERGAYA, F.; LAGALY, G. (eds.). **Handbook of Clay Science**. 2nd ed. Amsterdam: Elsevier, Developments in Clay Science, 2013. vol. 5, p. 21-81 (Chapter 2). <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-098258-8.00002-X>.

BRITO, D. F.; DA SILVA FILHO, Edson C.; FONSECA, M. G.; JABER, M. Organophilic bentonites obtained by microwave heating as adsorbents for anionic dyes. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, vol. 6, no. 6, p. 7080–7090, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.11.006>.

BUMBUDSANPHAROKE, N.; CHOI, J.; PARK, H. J.; KO, S. Zinc migration and its effect on the functionality of a low density polyethylene-ZnO nanocomposite film. **Food Packaging and Shelf Life**, vol. 20, no. January, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.fpsl.2019.100301>.

BURUGA, K.; SONG, H.; SHANG, J.; BOLAN, N.; JAGANNATHAN, T. K.; KIM, K. H. A review on functional polymer-clay based nanocomposite membranes for treatment of water. **Journal of Hazardous Materials**, vol. 379, no. November 2018, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.04.067>.

CAGLAR, B.; TOPCU, C.; COLDUR, F.; SARP, G.; CAGLAR, S.; TABAK, A.; SAHIN, E. Structural, thermal, morphological and surface charge properties of dodecyltrimethylammonium-smectite composites. **Journal of Molecular Structure**, vol.

1105, p. 70–79, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2015.10.017>.

CAMPESE, G. M.; TAMBOURGI, E. B.; GUILHERME, M. R.; DE MOURA, M. R.; MUNIZ, E. C.; YOUSSEF, E. Y. Resistência mecânica de hidrogéis termo-sensíveis constituídos de alginato- Ca^{2+} /PNIPAAm, tipo semi-IPN. **Química Nova**, vol. 30, no. 7, p. 1649–1652, 2007. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422007000700028>.

CAO, G. F.; SUN, Y.; CHEN, J. G.; SONG, L. P.; JIANG, J. Q.; LIU, Z. T.; LIU, Z. W. Sutures modified by silver-loaded montmorillonite with antibacterial properties. **Applied Clay Science**, vol. 93–94, p. 102–106, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2014.03.007>.

CAVALCANTI, E. B.; GARCIA-SEGURA, S.; CENTELLAS, F.; BRILLAS, E. Electrochemical incineration of omeprazole in neutral aqueous medium using a platinum or boron-doped diamond anode: Degradation kinetics and oxidation products. **Water Research**, vol. 47, no. 5, p. 1803–1815, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2013.01.002>.

ÇAVAS, M.. Investigation morphological , electrical , and optical properties of Mn-doped ZnO thin film by sol – gel spin-coating method. **Journal of Theoretical and Applied Physics**, vol. 3, no. 2017, p. 325–331, 2018. <https://doi.org/10.1007/s40094-018-0274-3>.

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**, vol. 209–210, p. 67–76, 2012. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.12.074>.

CHEN, Q.; P. Y.; KOWALSKI, B. J.; PIENIEK, A.; ZHU, G.; LI, J.. Growth mechanism of tubular ZnO in aqueous solution. **nanotechnology**, vol. 17, p. 1740–1744, 2006. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/17/6/033>.

CHEN, W.; ZHANG, X.; MAMADIEV, M.; ZHAO, C.; WANG, Z.; XU, H.. Synthesis of interstratified graphene/montmorillonite composite material through organics-pillared, delamination and co-stacking and its application in hexavalent chromium removal from aqueous solution. **Advanced Powder Technology**, vol. 28, no. 2, p. 521–533, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.appt.2016.10.021>.

CHIEW, C. S. C.; YEOH, H. K.; PASBAKSH, P.; KRISHNAIAH, K.; POH, P. E.; TEY, B. T.; CHAN, E. S.. Halloysite/alginate nanocomposite beads: Kinetics, equilibrium and mechanism for lead adsorption. **Applied Clay Science**, vol. 119, p. 301–310, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2015.10.032>.

CHINNASAMY, B.. Mapping of quantitative analysis of research trend in nanomaterials. **Materials Today: Proceedings**, vol. 49, p. 2922–2927, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2021.11.094>.

CONSONNI, V.; LORD, A. M. Polarity in ZnO nanowires: A critical issue for piezotronic and piezoelectric devices. **Nano Energy**, vol. 83, no. January, p. 105789, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2021.105789>.

COSTA, E. M; SILVA, S.; PINA, C.; TAVARIA, F. K; PINTADO, M. M. Anaerobe Evaluation and insights into chitosan antimicrobial activity against anaerobic oral pathogens. **Anaerobe**, vol. 18, no. 3, p. 305–309, 2012. <https://doi.org/10.1016/j.anaerobe.2012.04.009>.

DA 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**, vol. 609, no. June 2020, p. 125584, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2020.125584>.

DAI, H.; HUANG, Y.; HUANG, H. Eco-friendly polyvinyl alcohol/carboxymethyl cellulose hydrogels reinforced with graphene oxide and bentonite for enhanced adsorption of methylene blue. **Carbohydrate Polymers**, vol. 185, no. 381, p. 1–11, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2017.12.073>.

DAI, W. J.; WU, P.; LIU, D.; HU, J.; CAO, Y.; LIU, T. Z.; OKOLI, C. P.; WANG, B.; LI, L. Adsorption of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons from aqueous solution by Organic Montmorillonite Sodium Alginate Nanocomposites. **Chemosphere**, vol. 251, p. 126074, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.126074>.

DANANJAYA, S. H. S.; KUMAR, R. S.; YANG, M.; NIKAPITIYA, C.; LEE, J.; DE ZOYSA, M.. Synthesis, characterization of ZnO-chitosan nanocomposites and evaluation of its antifungal activity against pathogenic *Candida albicans*. **International Journal of Biological Macromolecules**, vol. 108, p. 1281–1288, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2017.11.046>.

DARDER, M.; ARANDA, P.; RUIZ-GARCÍA, C.; FERNANDES, F. M.; RUIZ-HITZKY, E. The Meeting Point of Carbonaceous Materials and Clays: Toward a New Generation of Functional Composites. **Advanced Functional Materials**, vol. 28, no. 27, p. 1–16, 2018. <https://doi.org/10.1002/adfm.201704323>.

DARDER, M.; COLILLA, M.; RUIZ-HITZKY, E.. Biopolymer-clay nanocomposites based on chitosan intercalated in montmorillonite. **Chemistry of Materials**, vol. 15, no. 20, p. 3774–3780, 2003. <https://doi.org/10.1021/cm0343047>.

DARDER, M.; COLILLA, M.; RUIZ-HITZKY, E. Chitosan-clay nanocomposites: Application as electrochemical sensors. **Applied Clay Science**, vol. 28, no. 1-4 SPEC. ISS., p. 199–208, 2005. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2004.02.009>.

DARDER, M.; RUIZ-HITZKY, E. Caramel-clay nanocomposites. **Journal of Materials Chemistry**, vol. 15, no. 35–36, p. 3913–3918, 2005. <https://doi.org/10.1039/b505958e>.

DE BOER, S.; GONZÁLEZ-RODRÍGUEZ, J.; CONDE, J. J.; MOREIRA, Maria Teresa. Benchmarking tertiary water treatments for the removal of micropollutants and pathogens based on operational and sustainability criteria. **Journal of Water Process Engineering**, vol. 46, no. October 2021, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2022.102587>.

DE OLIVEIRA, L. H.; TRIGUEIRO, P.; SOUZA, J. S. N.; DE CARVALHO, M. S.; OSAJIMA, J. A.; DA SILVA-FILHO, E. C.; FONSECA, M. G. Montmorillonite with essential oils as antimicrobial agents, packaging, repellents, and insecticides: an overview. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, vol. 209, no. September 2021, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2021.112186>.

DEL MAR ORTA, M.; MARTÍN, J.; MEDINA-CARRASCO, S.; SANTOS, J. L.; APARICIO, I.; ALONSO, E.. Adsorption of propranolol onto montmorillonite: Kinetic,

isotherm and pH studies. **Applied Clay Science**, vol. 173, no. July 2018, p. 107–114, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2019.03.015>.

DELLAGRECA, M.; IESCE, M. R.; PREVITERA, L.; RUBINO, M.; TEMUSSI, F.; BRIGANTE, M. Degradation of lansoprazole and omeprazole in the aquatic environment. **Chemosphere**, vol. 63, no. 7, p. 1087–1093, 2006. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2005.09.003>.

DHAMECHA, D.; MOVASAS, R.; SANO, U.; MENON, J. U. Applications of alginate microspheres in therapeutics delivery and cell culture: Past, present and future. **International Journal of Pharmaceutics**, vol. 569, no. May, p. 118627, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.ijpharm.2019.118627>.

DING, R.; CHEN, S.; LV, J.; ZHANG, W.; ZHAO, X.; LIU, J.; WANG, X.; GUI, T.; LI, B.; TANG, Y.; LI, W.. Study on graphene modified organic anti-corrosion coatings: A comprehensive review. **Journal of Alloys and Compounds**, vol. 806, p. 611–635, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.07.256>.

DOBRETISOV, S.; SATHE, P.; BORA, T.; BARRY, M.; MYINT, M. T. Z.; ABRI, Mohammed Al. Toxicity of Different Zinc Oxide Nanomaterials at 3 Trophic Levels: Implications for Development of Low-Toxicity Antifouling Agents. **Environmental Toxicology and Chemistry**, vol. 39, no. 7, p. 1343–1354, 2020. <https://doi.org/10.1002/etc.4720>.

DOMINGO-ECHABURU, S.; LOPEZ DE TORRE-QUEREJAZU, A.; VALCÁRCEL, Y.; ORIVE, G.; LERTXUNDI, U. Hazardous drugs (NIOSH's list-group 1) in healthcare settings: Also a hazard for the environment? **Science of the Total Environment**, vol. 817, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.152954>.

DU, G.; WU, F.; CONG, Y.; NIE, L.; LIU, S.; GAO, G.; FU, J. Versatile controlled ion release for synthesis of recoverable hybrid hydrogels with high stretchability and notch-insensitivity. **Chemical Communications**, vol. 51, no. 85, p. 15534–15537, 2015. <https://doi.org/10.1039/c5cc06721a>.

DUAN, S.; WU, R.; XIONG, Y. H.; REN, H. M.; LEI, C.; ZHAO, Y.; ZHANG, X. Y.; XU, F. J. Multifunctional antimicrobial materials: From rational design to biomedical applications. **Progress in Materials Science**, vol. 125, no. October 2021, p. 100887, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2021.100887>.

E, T.; MA, D.; YANG, S.; HAO, X. Graphene oxide-montmorillonite/sodium alginate aerogel beads for selective adsorption of methylene blue in wastewater. **Journal of Alloys and Compounds**, vol. 832, p. 154833, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.154833>.

EL-KOUSY, S. M.; EL-SHORBAGY, H. G.; EL-GHAFFAR, M. A. A. Chitosan/montmorillonite composites for fast removal of methylene blue from aqueous solutions. **Materials Chemistry and Physics**, vol. 254, no. April, p. 123236, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2020.123236>.

EL-SHERIF, H.; EL-MASRY, M. Superabsorbent nanocomposite hydrogels based on intercalation of chitosan into activated bentonite. **Polymer Bulletin**, vol. 66, no. 6, p. 721–734, 2011. <https://doi.org/10.1007/s00289-010-0301-2>.

ERAZO, A.; MOSQUERA, S. A.; RODRÍGUEZ-PAÉZ, J. E. Synthesis of ZnO nanoparticles with different morphology: Study of their antifungal effect on strains of

Aspergillus niger and *Botrytis cinerea*. **Materials Chemistry and Physics**, vol. 234, no. May, p. 172–184, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2019.05.075>.

ERSAN, M.; GULER, U. A.; ACIKEL, U.; SARIOGLU, M. Synthesis of hydroxyapatite/clay and hydroxyapatite/pumice composites for tetracycline removal from aqueous solutions. **Process Safety and Environmental Protection**, vol. 96, p. 22–32, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2015.04.001>.

ESPINOSA BOSCH, M.; RUIZ SÁNCHEZ, A. J.; SÁNCHEZ ROJAS, F.; BOSCH OJEDA, C. Analytical methodologies for the determination of omeprazole: An overview. **Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis**, vol. 44, no. 4, p. 831–844, 2007. <https://doi.org/10.1016/j.jpba.2007.04.022>.

ESPITIA, P. J. P.; OTONI, C. G.; SOARES, N. F. F. **Zinc Oxide Nanoparticles for Food Packaging Applications**. Elsevier Inc., 2016. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-800723-5.00034-6>.

EWIS, D.; HAMEED, B. H. A review on microwave-assisted synthesis of adsorbents and its application in the removal of water pollutants. **Journal of Water Process Engineering**, vol. 41, no. April, p. 102006, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2021.102006>.

FABRYANTY, R.; VALENCIA, C.; SOETAREDJO, F. E.; PUTRO, J. N.; SANTOSO, S. P.; KURNIAWAN, A.; JU, Y. H.; ISMADJI, S.. Removal of crystal violet dye by adsorption using bentonite – alginate composite. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, vol. 5, no. 6, p. 5677–5687, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2017.10.057>.

FANG, M.; CHEN, J. H.; XU, X. L.; YANG, P. H.; HILDEBRAND, H. F. Antibacterial activities of inorganic agents on six bacteria associated with oral infections by two susceptibility tests. **International Journal of Antimicrobial Agents**, vol. 27, no. 6, p. 513–517, 2006. <https://doi.org/10.1016/j.ijantimicag.2006.01.008>.

FARIAS, A. F. F.; MOURA, K. F.; SOUZA, J. K. D.; LIMA, R. O.; NASCIMENTO, J. D. S. S.; CUTRIM, A. A.; LONGO, E.; ARAUJO, A. S.; CARVALHO-FILHO, J. R.; SOUZA, A. G.; SANTOS, I. M. G. Biodiesel obtained by ethylic transesterification using CuO, ZnO and CeO₂ supported on bentonite. **Fuel**, vol. 160, p. 357–365, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2015.07.102>.

FAROOQUI, U. R.; AHMAD, A. L.; HAMID, N. A. Graphene oxide: A promising membrane material for fuel cells. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, vol. 82, no. August 2016, p. 714–733, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.09.081>.

FARSHI AZHAR, F.; OLAD, A. A study on sustained release formulations for oral delivery of 5-fluorouracil based on alginate-chitosan/montmorillonite nanocomposite systems. **Applied Clay Science**, vol. 101, p. 288–296, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2014.09.004>.

FATIMAH, I; WANG, S.; WULANDARI, D. Applied Clay Science ZnO / montmorillonite for photocatalytic and photochemical degradation of methylene blue. **Applied Clay Science**, vol. 53, no. 4, p. 553–560, 2011. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2011.05.001>.

FERNÁNDEZ-PÉREZ, M.; VILLAFRANCA-SÁNCHEZ, M.; GONZÁLEZ-PRADAS, E.; FLORES-CÉSPEDES, F. Controlled release of diuron from an alginate-

bentonite formulation: Water release kinetics and soil mobility study. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, vol. 47, no. 2, p. 791–798, 1999. <https://doi.org/10.1021/jf980878y>.

FERNANDO, I. P. S.; LEE, W. W.; HAN, E. J.; AHN, G.. Alginate-based nanomaterials: Fabrication techniques, properties, and applications. **Chemical Engineering Journal**, , p. 123823, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.123823>.

FONSECA, E.; HERNÁNDEZ, F.; IBÁÑEZ, M.; RICO, A.; PITARCH, E.; BIJLSMA, L.. Occurrence and ecological risks of pharmaceuticals in a Mediterranean river in Eastern Spain. **Environment International**, vol. 144, no. June, p. 106004, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2020.106004>.

FRANÇA, D. B.; ALCÂNTARA, A. C.; SILVA-FILHO, E. C.; FONSECA, M. G. Bionanocompósitos poliméricos à base de montmorillonita – materiais de interesse contínuo. vol. 43, no. 10, p. 1–16, 2020. .

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**, vol. 222, p. 980–990, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.01.154>.

FRANÇA, D. B.; OLIVEIRA, L. S.; NUNES FILHO, F. G.; FILHO, E. C. S.; OSAJIMA, J. A.; JABER, M.; FONSECA, M. G. The versatility of montmorillonite in water remediation using adsorption: Current studies and challenges in drug removal. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, vol. 10, no. 2, p. 107341, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2022.107341>.

FREUNDLICH, H. M. F. Over the adsorption in solution. **The Journal of Physical Chemistry**, vol. 57, p. 385–471, 1906.

GABRIEL, J. S.; GONZAGA, V. A. M.; POLI, A. L.; SCHMITT, Carla C. Photochemical synthesis of silver nanoparticles on chitosans/montmorillonite nanocomposite films and antibacterial activity. **Carbohydrate Polymers**, vol. 171, p. 202–210, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2017.05.021>.

GAO, W.; LIU, Y.; DONG, J.. Progress in Natural Science : Materials International Immobilized ZnO based nanostructures and their environmental applications. **Progress in Natural Science: Materials International**, vol. 31, no. 6, p. 821–834, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.pnsc.2021.10.006>.

GARCIA-CRUZ, C. H.; FOGGETTI, U.. Alginato bacteriano: Aspectos tecnológicos, características e produção. **Química Nova**, vol. 31, no. 7, p. 1800–1806, 2008. .

GARMIA, D.; ZAGHOUANE-BOUDIAF, H.; IBBORA, C. V. Preparation and characterization of new low cost adsorbent beads based on activated bentonite encapsulated with calcium alginate for removal of 2,4-dichlorophenol from aqueous medium. **International Journal of Biological Macromolecules**, vol. 115, p. 257–265, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2018.04.064>.

GEIM, A. K.; NOVOSELOV, K. S. The rise of graphene. **Nanoscience and Technology: A Collection of Reviews from Nature Journals**, , p. 11–19, 2009. https://doi.org/10.1142/9789814287005_0002.

GERSTL, Z.; NASSER, A.; MINGELGRIN, U. Controlled Release of Pesticides into

Water from Clay - Polymer Formulations. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, vol. 46, no. 9, p. 3803–3809, 1998. <https://doi.org/10.1021/jf980184p>.

GHAFFARI, S. B.; SARRAFZADEH, M. H.; SALAMI, M.; KHORRAMIZADEH, M. R.. A pH-sensitive delivery system based on N-succinyl chitosan-ZnO nanoparticles for improving antibacterial and anticancer activities of curcumin. **International Journal of Biological Macromolecules**, vol. 151, p. 428–440, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.02.141>.

GHAZY, O. A.; KHALIL, S. A.; SENNA, M. M. Synthesis of montmorillonite/chitosan/ammonium acrylate composite and its potential application in river water flocculation. **International Journal of Biological Macromolecules**, vol. 163, p. 1529–1537, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.08.022>.

GOGOI, J.; CHOUDHURY, A. D.; CHOWDHURY, Devasish. Graphene oxide clay nanocomposite as an efficient photo-catalyst for degradation of cationic dye. **Materials Chemistry and Physics**, vol. 232, no. May, p. 438–445, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2019.05.010>.

GOKTAS, S; GOKTAS, A. A comparative study on recent progress in efficient ZnO based nanocomposite and heterojunction photocatalysts_ A review. **Journal of Alloys and Compounds**, vol. 863, p. 158734, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.158734>.

GONÇALVES, N. P F; LOURENÇO, M. A O; BALEURI, S. R; BIANCO, S.; JAGDALE, P.; CALZA, P.. Journal of Environmental Chemical Engineering Biochar waste-based ZnO materials as highly efficient photocatalysts for water treatment. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, vol. 10, no. 2, p. 107256, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2022.107256>.

GOPAL, G.; SANKAR, H.; NATARAJAN, C.; MUKHERJEE, A.. Tetracycline removal using green synthesized bimetallic nZVI-Cu and bentonite supported green nZVI-Cu nanocomposite: A comparative study. **Journal of Environmental Management**, vol. 254, no. June 2019, p. 109812, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2019.109812>.

GOPALAKANNAN, V.; PERIYASAMY, S.; VISWANATHAN, N.. Synthesis of assorted metal ions anchored alginate bentonite biocomposites for Cr(VI) sorption. **Carbohydrate Polymers**, vol. 151, no. Vi, p. 1100–1109, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2016.06.030>.

GRIFFIN, M. O.; CEBALLOS, G.; VILLARREAL, F. J. Tetracycline compounds with non-antimicrobial organ protective properties: Possible mechanisms of action. **Pharmacological Research**, vol. 63, no. 2, p. 102–107, 2011. <https://doi.org/10.1016/j.phrs.2010.10.004>.

GUBERNAT, M.; FRACZEK-SZCZYPTA, A.; TOMALA, J.; BLAZEWICZ, Stanislaw. Catalytic effect of montmorillonite nanoparticles on thermal decomposition of coal tar pitch to carbon. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, vol. 130, no. September 2017, p. 249–255, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2018.01.023>.

GULEN, B.; DEMIRCI, P. Adsorption properties of fluoroquinolone type antibiotic ciprofloxacin into 2:1 dioctahedral clay structure: Box-Behnken experimental design. **Journal of Molecular Structure**, vol. 1206, 2020.

<https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2019.127659>.

GÜNİSTER, E.; PESTRELI, D.; ÜNLÜ, C. H.; ATICI, O.; GÜNGÖR, N. Synthesis and characterization of chitosan-MMT biocomposite systems. **Carbohydrate Polymers**, vol. 67, no. 3, p. 358–365, 2007. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2006.06.004>.

GUO, L.; JI, Y. L.; XU, H.; SIMON, P. Regularly Shaped , Single-Crystalline ZnO Nanorods with Wurtzite Structure. **Journal of the American Chemical Society**, vol. 124, p. 14864–14865, 2002. .

HACKENBERG, S.; SCHERZED, A.; KESSLER, M.; HUMMEL, S.; TECHNAU, A.; FROELICH, K.; GINZKEY, C.; KOEHLER, C.; HAGEN, R.; KLEINSASSER, N. Silver nanoparticles: Evaluation of DNA damage, toxicity and functional impairment in human mesenchymal stem cells. **Toxicology Letters**, vol. 201, no. 1, p. 27–33, 2011. <https://doi.org/10.1016/j.toxlet.2010.12.001>.

HAMED, R.; SAWALHA, S.; ASSALI, M.; SHQAIR, R. A.; AL-QADI, A.; HUSSEIN, A.; ALKOWNI, R.; JODEH, S. Visible light-driven ZnO nanoparticles/carbon nanodots hybrid for broad-spectrum antimicrobial activity. **Surfaces and Interfaces**, vol. 38, no. January, p. 102760, 2023. <https://doi.org/10.1016/j.surfin.2023.102760>.

HAMMAD, M.; ELMORSI, T. M; ABUELELA, A. M; HASSAN, A. E; ZAKI, A.; BAKR, M. F; CHOU, H.. Direct sunlight-active Na-doped ZnO photocatalyst for the mineralization of organic pollutants at different pH mediums. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, vol. 115, p. 187–197, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2020.10.018>.

HASAN, I.; AHAMD, R.. A facile synthesis of poly (methyl methacrylate) grafted alginate@Cys-bentonite copolymer hybrid nanocomposite for sequestration of heavy metals. **Groundwater for Sustainable Development**, vol. 8, p. 82–92, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.gsd.2018.09.003>.

HASH, J. H.; WISHNICK, M.; MILLER, P. A. on the Mode of Action of the Tetracycline Antibiotics in Staphylococcus. **The Journal of biological chemistry**, vol. 239, no. 6, p. 2070–2078, 1964. [https://doi.org/10.1016/s0021-9258\(18\)91306-2](https://doi.org/10.1016/s0021-9258(18)91306-2).

HE, F.; ZHOU, Q.; WANG, L.; YU, G.; LI, J.; FENG, Y.. Fabrication of a sustained release delivery system for pesticides using interpenetrating polyacrylamide/alginate/montmorillonite nanocomposite hydrogels. **Applied Clay Science**, vol. 183, no. October, p. 105347, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2019.105347>.

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**, vol. 48, no. 1–2, p. 67–72, 2010. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2009.11.024>.

HE, Y.; WU, Z.; TU, L.; HAN, Y.; ZHANG, G.; LI, C. Encapsulation and characterization of slow-release microbial fertilizer from the composites of bentonite and alginate. **Applied Clay Science**, vol. 109–110, p. 68–75, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2015.02.001>.

HERNÁNDEZ-GONZÁLEZ, A. C.; TÉLLEZ-JURADO, L.; RODRÍGUEZ-LORENZO, L. M. Alginate hydrogels for bone tissue engineering, from injectables to

bioprinting: A review. **Carbohydrate Polymers**, vol. 229, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2019.115514>.

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**, vol. 92, p. 1191–1196, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2016.08.007>.

HU, H.; HUANG, X.; DENG, C.; CHEN, X.; QIAN, Y.. Hydrothermal synthesis of ZnO nanowires and nanobelts on a large scale. **Materials Chemistry and Physics**, vol. 106, p. 58–62, 2007. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2007.05.016>.

HU, J. Q.; LI, Q.; MENG, X M.; LEE, C. S.; LEE, S. T. Thermal Reduction Route to the Fabrication of Coaxial Zn / ZnO Nanocables and ZnO Nanotubes. **Nano Letters**, vol. 3, no. 9, p. 1315–1320, 2003. .

HU, W.; CHEN, Y.; HSIEH, P.; TSAO, C.; CHIU, Y.; CHANG, T. M.; CHEN, C.; SONE, M.; HSU, Y. Reduced graphene oxides-wrapped ZnO with notable photocatalytic property. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, vol. 112, p. 337–344, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2020.05.016>.

HUANG, X.; CHEN, C.; ZENG, Q.; DING, D.; GU, J.; MO, J. Field study on loss of tetracycline antibiotics from manure-applied soil and their risk assessment in regional water environment of Guangzhou, China. **Science of The Total Environment**, vol. 827, p. 154273, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.154273>.

HUMMERS, W. S.; OFFEMAN, R. E. Preparation of Graphitic Oxide. **Journal of the American Chemical Society**, vol. 80, no. 6, p. 1339, 1958. <https://doi.org/10.1021/ja01539a017>.

HUR, S. G.; KIM, T. W.; HWANG, S.; HWANG, S.; YANG, J. H.. Heterostructured Nanohybrid of Zinc Oxide-Montmorillonite Clay. **Journal of Physical Chemistry B**, vol. 110, p. 1599–1604, 2006. .

HYUNG JUN, J.; YOON, C.; SUN YOUNG, K.; CHONG SEUNG, Y.; YOUNG-HO, K.. Synthesis of ZnO Nanoparticles Embedded in a Polymeric Matrix ; Effect of Curing Temperature. **Materials science forum**, vol. 452, p. 1145–1148, 2004. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.449-452.1145>.

JANG, J.; LEE, D. S. Effective phosphorus removal using chitosan/Ca-organically modified montmorillonite beads in batch and fixed-bed column studies. **Journal of Hazardous Materials**, vol. 375, no. April, p. 9–18, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.04.070>.

JIN, J.; JI, Z.; XU, M.; LIU, C.; YE, X.; ZHANG, W.; LI, S.; WANG, D.; ZHANG, W.; CHEN, J.; YE, F.; LV, Z. Microspheres of Carboxymethyl Chitosan, Sodium Alginate, and Collagen as a Hemostatic Agent in Vivo. **ACS Biomaterials Science and Engineering**, vol. 4, no. 7, p. 2541–2551, 2018. <https://doi.org/10.1021/acsbiomaterials.8b00453>.

JLASSI, K.; SLIEM, M. H.; BENSLIMANE, F. M.; ELTAI, N. O.; ABDULLAH, A. M. Design of hybrid clay/ polypyrrole decorated with silver and zinc oxide nanoparticles for anticorrosive and antibacterial applications. **Progress in Organic Coatings**, vol. 149, no. June, p. 105918, 2020a. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2020.105918>.

JLASSI, K.; SLIEM, M. H.; BENSLIMANE, Fa. M.; ELTAI, N. O.; ABDULLAH, A. M. Design of hybrid clay/ polypyrrole decorated with silver and zinc oxide nanoparticles for anticorrosive and antibacterial applications. **Progress in Organic Coatings**, vol. 149, no. August, p. 105918, 2020b. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2020.105918>.

JOSHI, G. V.; KEVADIYA, B. D.; PATEL, H. A.; BAJAJ, H. C.; JASRA, R. V. Montmorillonite as a drug delivery system: Intercalation and in vitro release of timolol maleate. **International Journal of Pharmaceutics**, vol. 374, no. 1–2, p. 53–57, 2009. <https://doi.org/10.1016/j.ijpharm.2009.03.004>.

JÓZSEF, N.; GEONEL, R.; DAVID, D.; AMÉRICA, R. V.; IMRE, D. Synthesis of ZnO Nanoparticles on a Clay Mineral Surface in Dimethyl Sulfoxide Medium. **Langmuir**, vol. 20, no. 6, p. 2855–2860, 2004. .

K.BYRAPPA; A. K.; SUBRAMANI; A., S.; K. M., LOKANATHA RAI; M. H., S.; BASAVALINGU; SOGA, B.; K. Impregnation of ZnO onto activated carbon under hydrothermal conditions and its photocatalytic properties. **A novel method of advance materials processing**, vol. 1, p. 1355–1362, 2006. <https://doi.org/10.1007/s10853-006-7341-x>.

K'OREJE, K. O.; OKOTH, M.; VAN LANGENHOVE, H.; DEMEESTERE, K. Occurrence and treatment of contaminants of emerging concern in the African aquatic environment: Literature review and a look ahead. **Journal of Environmental Management**, vol. 254, no. November 2019, p. 109752, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2019.109752>.

KAMEDA, T.; HONDA, R.; KUMAGAI, S.; SAITO, Y.; YOSHIOKA, T.. Adsorption of Cu²⁺ and Ni²⁺ by tripolyphosphate-crosslinked chitosan-modified montmorillonite. **Journal of Solid State Chemistry**, vol. 277, no. February, p. 143–148, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2019.06.002>.

KANCI BOZOĞLAN, B.; DUMAN, O.; TUNÇ, S. Smart antifungal thermosensitive chitosan/carboxymethylcellulose/scleroglucan/montmorillonite nanocomposite hydrogels for onychomycosis treatment. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, vol. 610, no. July 2020, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2020.125600>.

KAR, S.; KAUR, T.; THIRUGNANAM, A. Microwave-assisted synthesis of porous chitosan-modified montmorillonite-hydroxyapatite composite scaffolds. **International Journal of Biological Macromolecules**, vol. 82, p. 628–636, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2015.10.060>.

KARPURARANJITH, M.; THAMBIDURAI, S. Chitosan/zinc oxide-polyvinylpyrrolidone (CS/ZnO-PVP) nanocomposite for better thermal and antibacterial activity. **International Journal of Biological Macromolecules**, vol. 104, p. 1753–1761, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2017.02.079>.

KHAN, M. N.; CHOWDHURY, M.; RAHMAN, M. M. Biobased amphoteric aerogel derived from amine-modified clay-enriched chitosan/alginate for adsorption of organic dyes and chromium (VI) ions from aqueous solution. **Materials Today Sustainability**, vol. 13, p. 100077, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.mtsust.2021.100077>.

KHAORAPAPONG, N.; KHUMCHOO, N.; OGAWA, M. Preparation of zinc oxide-

montmorillonite hybrids. **Materials Letters**, vol. 65, no. 4, p. 657–660, 2011. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2010.11.052>.

KI, J. S.; EBENEZER, V.; LIM, W. A.. Yellow clay modulates carbohydrate and glutathione responses in the harmful dinoflagellate *Cochlodinium polykrikoides* and leads to sedimentation. **European Journal of Protistology**, vol. 71, p. 125642, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.ejop.2019.125642>

KO, R; WORD, R C; GODINEZ, M. Ultraviolet Electroluminescence from ZnO / Polymer Heterojunction Light-Emitting Diodes. **Nano Letters**, vol. 5, no. 10, p. 2005–2008, 2005. .

KOMADEL, P.; MADEJOVÁ, J. **Acid activation of clay minerals**. In: BERGAYA, F.; LAGALY, G. (eds.). **Handbook of Clay Science**. 2nd ed. Amsterdam: Elsevier, Developments in Clay Science, 2013. vol. 5, p. 385-409 (Chapter 10.1). <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-098258-8.00002-X>.

KOMADEL, P.. Acid activated clays: Materials in continuous demand. **Applied Clay Science**, vol. 131, p. 84–99, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2016.05.001>.

KOMARNENI, S.; BRUNO, M.; MARIANI, E. Synthesis of ZnO with and without microwaves. **Materials Research Bulletin**, vol. 35, p. 1843–1847, 2000. .

KONG, X. Y.; WANG, Z. L. Spontaneous Polarization-Induced Nanohelices , Nanosprings , and Nanorings of Piezoelectric Nanobelts. **Nano Letters**, vol. 3, no. 12, p. 1625–1631, 2003. .

KOSMA, C. I.; LAMBROPOULOU, D. A.; ALBANIS, T. A. Photochemical transformation and wastewater fate and occurrence of omeprazole: HRMS for elucidation of transformation products and target and suspect screening analysis in wastewaters. **Science of the Total Environment**, vol. 590–591, p. 592–601, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.02.233>.

KOUSER, R.; VASHIST, A.; ZAFARYAB, M.; RIZVI, M. A.; AHMAD, S.. Na-Montmorillonite-Dispersed Sustainable Polymer Nanocomposite Hydrogel Films for Anticancer Drug Delivery. **ACS Omega**, vol. 3, no. 11, p. 15809–15820, 2018. <https://doi.org/10.1021/acsomega.8b01691>.

KOUTSOPOULOU, E.; KOUTSELAS, I.; CHRISTIDIS, G. E.; PAPAGIANNOPOULOS, A.; MARANTOS, I. Effect of layer charge and charge distribution on the formation of chitosan - smectite bionanocomposites. **Applied Clay Science**, vol. 190, no. February, p. 105583, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2020.105583>.

KRYUCHKOVA, M.; DANILUSHKINA, A.; LVOV, Y.; FAKHRULLIN, R. Evaluation of toxicity of nanoclays and graphene oxide: in vivo A *Paramecium caudatum* study. **Environmental Science: Nano**, vol. 3, no. 2, p. 442–452, 2016. <https://doi.org/10.1039/c5en00201j>.

KUMAR, R.; UMAR, A.; KUMAR, G.; NALWA, H. S. Antimicrobial properties of ZnO nanomaterials: A review. **Ceramics International**, vol. 43, no. 5, p. 3940–3961, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.12.062>.

KUMAR, S G.; KAVITHA, R. Lanthanide ions doped ZnO based photocatalysts ☆.

Separation and Purification Technology, vol. 274, no. December 2020, p. 118853, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2021.118853>.

KUMAR, S.; KRISHNAKUMAR, B.; SOBRAL, A. J. F. N.; KOH, J. Bio-based (chitosan/PVA/ZnO) nanocomposites film: Thermally stable and photoluminescence material for removal of organic dye. **Carbohydrate Polymers**, vol. 205, no. November 2017, p. 559–564, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2018.10.108>.

LAGALY, G.; OGAWA, M.; DÉKÁNY, I. **Clay mineral-organic interactions** In: BERGAYA, F.; LAGALY, G. (eds.). **Handbook of Clay Science**. 2nd ed. Amsterdam: Elsevier, Developments in Clay Science, 2013. vol. 5, p. 437-505 (Chapter 10.3). <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-098258-8.00002-X>.

LAKSHMI PRASANNA, V.; VIJAYARAGHAVAN, Rajagopalan. Insight into the Mechanism of Antibacterial Activity of ZnO: Surface Defects Mediated Reactive Oxygen Species even in the Dark. **Langmuir**, vol. 31, no. 33, p. 9155–9162, 2015. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.5b02266>.

LANGMUIR, I. The adsorption of gases on plane surfaces of glass mica and platinum. *Journal of the American Chemical Society*, vol. 40, no. 1914, p. 1361–1403, 1919. .

LANJE, A. S; SHARMA, S. J; NINGTHOUJAM, R. S; AHN, J; PODE, R. B. Low temperature dielectric studies of zinc oxide (ZnO) nanoparticles prepared by precipitation method. **Advanced Powder Technology**, vol. 24, no. 1, p. 331–335, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.appt.2012.08.005>.

LAVORGNA, M.; ATTIANESE, I.; BUONOCORE, G. G.; CONTE, A.; DEL NOBILE, M. A.; TESCIONE, F.; AMENDOLA, E. MMT-supported Ag nanoparticles for chitosan nanocomposites: Structural properties and antibacterial activity. **Carbohydrate Polymers**, vol. 102, no. 1, p. 385–392, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2013.11.026>.

LEE, C. P.; TSAI, S. C.; WU, M. C.; TSAI, T. L. A study on removal of Cs and Sr from aqueous solution by bentonite–alginate microcapsules. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, vol. 318, no. 3, p. 2381–2387, 2018. <https://doi.org/10.1007/s10967-018-6290-6>.

LERTSUTTHIWONG, P.; NOOMUN, K.; KHUNTHON, S.; LIMPANART, S. Influence of chitosan characteristics on the properties of biopolymeric chitosan–montmorillonite. **Progress in Natural Science: Materials International**, vol. 22, no. 5, p. 502–508, 2012. <https://doi.org/10.1016/j.pnsc.2012.07.008>.

LI, YANG; ZHANG, WEN; NIU, JUNFENG; CHEN, Yongsheng. Mechanism of Photogenerated Reactive Oxygen Species and Correlation with the Antibacterial Properties of Engineered. **ACS Nano**, no. 6, p. 5164–5173, 2012. .

LI, D.; GAO, X.; HUANG, X.; LIU, P.; XIONG, W.; WU, S.; HAO, F.; LUO, H. Preparation of organic-inorganic chitosan@silver/sepiolite composites with high synergistic antibacterial activity and stability. **Carbohydrate Polymers**, vol. 249, no. December 2019, p. 116858, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2020.116858>.

LI, D.; HUANG, X.; HAO, F.; YANG, L.V.; CHEN, H; WU, S.; XIONG, W.; LIU, P.; LUO, H. Preparation of organic-inorganic composites with high antibacterial activity based on sepiolite, chitosan and zinc: The study of the active antibacterial sites of

chitosan-zinc oxide structure. **Applied Clay Science**, vol. 216, no. October 2021, p. 106325, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2021.106325>.

LI, J. FU, J.; TIAN, X.; HUA, T.; POON, T.; KOO, M.; CHAN, W. Characteristics of chitosan fiber and their effects towards improvement of antibacterial activity. **Carbohydrate Polymers**, vol. 280, no. November 2021, p. 119031, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2021.119031>.

LI, J.; ZHAO, L.; WU, Y.; SHAHID, M.; RAJOKA, R. Colloids and Surfaces B: Biointerfaces Insights on the ultra high antibacterial activity of positionally substituted 2'-O-hydroxypropyl trimethyl ammonium chloride chitosan: A joint interaction of -NH₂ and -N⁺(CH₃)₃ with bacterial cell wall. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, vol. 173, no. September 2018, p. 429–436, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2018.09.077>.

LI, J.; ZHUANG, S. Antibacterial activity of chitosan and its derivatives and their interaction mechanism with bacteria: Current state and perspectives. **European Polymer Journal**, vol. 138, no. September, p. 109984, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2020.109984>.

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**, vol. 167, no. May 2018, p. 9–22, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2018.10.003>.

LI, L. H.; DENG, J. C.; DENG, H. R.; LIU, Z. L.; LI, X. L. Preparation, characterization and antimicrobial activities of chitosan/Ag/ZnO blend films. **Chemical Engineering Journal**, vol. 160, no. 1, p. 378–382, 2010. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2010.03.051>.

LI, X.; HE, F.; WANG, Z.; XING, B. Eco-Environment & Health Roadmap of environmental health research on emerging contaminants: Inspiration from the studies on engineered nanomaterials. **Eco-Environment & Health**, vol. 1, no. 3, p. 181–197, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.eehl.2022.10.001>.

LIANG, B.; ZHAO, H.; ZHANG, Q.; FAN, Y.; YUE, Y.; YIN, P.; GUO, L. Ca²⁺ Enhanced Nacre-Inspired Montmorillonite-Alginate Film with Superior Mechanical, Transparent, Fire Retardancy, and Shape Memory Properties. **ACS Applied Materials and Interfaces**, vol. 8, no. 42, p. 28816–28823, 2016. <https://doi.org/10.1021/acsami.6b08203>.

LIMA, R C; MACARIO, L R; ESPINOSA, J W M; LONGO, V M; ERLO, R; MARANA, N L; SAMBRANO, J R; SANTOS, M L; MOURA, A P; PIZANI, P S; ANDRE, J; LONGO, E. Toward an Understanding of Intermediate- and Short-Range Defects in ZnO Single Crystals. A Combined Experimental and Theoretical Study †. **Journal of Physical Chemistry A**, vol. 112, p. 8970–8978, 2008. .

LIPOVSKY, A.; TZITRINOVICH, Z.; FRIEDMANN, H.; APPLEROT, G.; GEDANKEN, A.; LUBART, R.; V, B. U. EPR Study of Visible Light-Induced ROS Generation by Nanoparticles of ZnO. **Journal of Physical Chemistry C**, no. 12, p. 15997–16001, 2009. .

LIU, H.; XIE, S.; LIAO, J.; YAN, T.; LIU, Y.; TANG, X. Novel graphene oxide/bentonite composite for uranium(VI) adsorption from aqueous solution. **Journal**

of **Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, vol. 317, no. 3, p. 1349–1360, 2018. <https://doi.org/10.1007/s10967-018-5992-0>.

LIU, J.; WANG, Y.; FAN, X.; LIU, H.; LI, J.; HE, X.; HUI, A.; WANG, A. The high-efficiency synergistic and broad-spectrum antibacterial effect of cobalt doped zinc oxide quantum dots (Co-ZnO QDs) loaded cetyltributylphosphonium bromide (CTPB) modified MMT (C-MMT) nanocomposites. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, vol. 613, no. October 2020, p. 126059, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2020.126059>.

LIU, J.; WANG, Y.; MA, J.; PENG, Y.; WANG, A. A review on bidirectional analogies between the photocatalysis and antibacterial properties of ZnO. **Journal of Alloys and Compounds**, vol. 783, p. 898–918, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.12.330>.

LIU, S.; LIU, Y.; JIANG, L.; ZENG, G.; LI, Y.; ZENG, Z.; WANG, X.; NING, Q. Removal of 17 β -Estradiol from water by adsorption onto montmorillonite-carbon hybrids derived from pyrolysis carbonization of carboxymethyl cellulose. **Journal of Environmental Management**, vol. 236, no. January, p. 25–33, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2019.01.064>.

LIU, X.; GUO, J.; TANG, W.; LI, H.; GU, X.; SUN, J.; ZHANG, S.. Enhancing the flame retardancy of thermoplastic polyurethane by introducing montmorillonite nanosheets modified with phosphorylated chitosan. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, vol. 119, no. February, p. 291–298, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2019.02.009>.

LOCATELLI, M. A. F.; SODRÉ, F. F.; JARDIM, W. F. Determination of antibiotics in brazilian surface waters using liquid chromatography-electrospray tandem mass spectrometry. **Archives of Environmental Contamination and Toxicology**, vol. 60, no. 3, p. 385–393, 2011. <https://doi.org/10.1007/s00244-010-9550-1>.

LÓPEZ-SERNA, R.; PETROVIĆ, M.; BARCELÓ, D.. Direct analysis of pharmaceuticals, their metabolites and transformation products in environmental waters using on-line TurboFlowTM chromatography-liquid chromatography-tandem mass spectrometry. **Journal of Chromatography A**, vol. 1252, p. 115–129, 2012. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2012.06.078>.

LU, X.; LU, T.; ZHANG, H.; SHANG, Z.; CHEN, J.; WANG, Y.; LI, D.; ZHOU, Y.; QI, Z. Effects of solution chemistry on the attachment of graphene oxide onto clay minerals. **Environmental Science: Processes and Impacts**, vol. 21, no. 3, p. 506–513, 2019. <https://doi.org/10.1039/c8em00480c>.

LUCKHURST, G. R.; ANNONI, C. Why is the Maier–Saupe theory of nematic liquid crystals so successful? **Nature**, vol. 267, no. 5610, p. 412–414, 1977. .

MA, J.; LEI, Y.; KHAN, M. A.; WANG, F.; CHU, Y.; LEI, W.; XIA, M.; ZHU, S. Adsorption properties, kinetics & thermodynamics of tetracycline on carboxymethyl-chitosan reformed montmorillonite. **International Journal of Biological Macromolecules**, vol. 124, p. 557–567, 2019a. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2018.11.235>.

MA, J.; LEI, Y.; KHAN, M. A.; WANG, F.; CHU, Y.; LEI, W.; XIA, M.; ZHU, S. Adsorption properties, kinetics & thermodynamics of tetracycline on carboxymethyl-

chitosan reformed montmorillonite. **International Journal of Biological Macromolecules**, vol. 124, p. 557–567, 2019b. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2018.11.235>.

MA, X.; GAO, L.; MA, Y.; ZHANG, X. Antibacterial Activity and Mechanism of ZnO/Cu²⁺-Chitosan/Montmorillonite. **Journal of Wuhan University of Technology-Mater**, vol. 36, p. 511–516, 2021. .

MA, Y. L.; YANG, B.; XIE, L.. Adsorptive property of Cu²⁺-ZnO/cetylpyridinium-montmorillonite complexes for pathogenic bacterium in vitro. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, vol. 79, no. 2, p. 390–396, 2010. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2010.05.001>.

MACHADO, K. C.; GRASSI, M. T.; VIDAL, C.; PESCARA, I. C.; JARDIM, W. F.; FERNANDES, A. N.; SODRÉ, F. F.; ALMEIDA, F. V.; SANTANA, J. S.; CANELA, M. C.; NUNES, C. R. O.; BICHINHO, K. M.; SEVERO, F. J. R. A preliminary nationwide survey of the presence of emerging contaminants in drinking and source waters in Brazil. **Science of the Total Environment**, vol. 572, p. 138–146, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.07.210>.

MADAN, H. R.; SHARMA, S. C.; UDAYABHANU; SURESH, D.; VIDYA, Y. S.; NAGABHUSHANA, H.; RAJANAİK, H.; ANANTHARAJU, K. S.; PRASHANTHA, S. C.; SADANANDA MAIYA, P. Facile green fabrication of nanostructure ZnO plates, bullets, flower, prismatic tip, closed pine cone: Their antibacterial, antioxidant, photoluminescent and photocatalytic properties. **Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, vol. 152, p. 404–416, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2015.07.067>.

MADEJOVÁ, J.; BUJDÁK, J.; JANEK, M.; KOMADEL, P. Comparative FT-IR study of structural modifications during acid treatment of dioctahedral smectites and hectorite. **Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, vol. 54, no. 10, p. 1397–1406, 1998. [https://doi.org/10.1016/S1386-1425\(98\)00040-7](https://doi.org/10.1016/S1386-1425(98)00040-7).

MADEJOVÁ, J.; JANKOVIČ, Ľ.; PENTRÁK, M.; KOMADEL, P. Benefits of near-infrared spectroscopy for characterization of selected organo-montmorillonites. **Vibrational Spectroscopy**, vol. 57, no. 1, p. 8–14, 2011. <https://doi.org/10.1016/j.vibspec.2011.04.001>.

MADSEN, M.; WESTH, P.; KHAN, S.; IPSEN, R.; ALMDAL, K.; AACHMANN, F. L.; SVENSSON, B. Impact of Alginate Mannuronic-Guluronic Acid Contents and pH on Protein Binding Capacity and Complex Size. **Biomacromolecules**, vol. 22, no. 2, p. 649–660, 2021. <https://doi.org/10.1021/acs.biomac.0c01485>.

MALEKKHAIAT HÄFFNER, S.; MALMSTEN, M.. Membrane interactions and antimicrobial effects of inorganic nanoparticles. **Advances in Colloid and Interface Science**, vol. 248, p. 105–128, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2017.07.029>.

MALINI, M.; THIRUMAVALAVAN, M.; YANG, W. Y.; LEE, J. F.; ANNADURAI, G. A versatile chitosan/ZnO nanocomposite with enhanced antimicrobial properties. **International Journal of Biological Macromolecules**, vol. 80, p. 121–129, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2015.06.036>.

MEHL, H.; MATOS, C. F.; NEIVA, E. G. C.; DOMINGUES, S. H.; ZARBIN, A. J. G. The effect of variation of reactional parameters in the preparation of graphene by

oxidation and reduction of graphite | Efeito da variação de parâmetros reacionais na preparação de grafeno via oxidação e redução do grafite. **Química Nova**, vol. 37, no. 10, p. 1639–1645, 2014. <https://doi.org/10.5935/0100-4042.20140252>.

MENG, L.; WANG, B.; MA, M.; LIN, K. The progress of microwave-assisted hydrothermal method in the synthesis of functional nanomaterials. **Materials Today Chemistry**, vol. 1–2, p. 63–83, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.mtchem.2016.11.003>.

MENG, N.; ZHOU, N.; ZHANG, S.; SHEN, J.. Controlled release and antibacterial activity chlorhexidine acetate (CA) intercalated in montmorillonite. **International Journal of Pharmaceutics**, vol. 382, no. 1–2, p. 45–49, 2009. <https://doi.org/10.1016/j.ijpharm.2009.08.004>.

MENSAH, S. L.; KAYASTHA, V. K.; YAP, Y. K. Selective Growth of Pure and Long ZnO Nanowires by Controlled Vapor Concentration Gradients. **The Journal of Chemical Physics**, vol. 111, p. 16092–16095, 2007. .

MESSA, L. L.; SOUZA, C. F.; FAEZ, R. Spray-dried potassium nitrate-containing chitosan/montmorillonite microparticles as potential enhanced efficiency fertilizer. **Polymer Testing**, vol. 81, no. October 2019, p. 106196, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2019.106196>.

MIHAI, G. D.; MEYNEN, V.; MERTENS, M.; BILBA, N.; COOL, P.; VANSANT, E. F. ZnO nanoparticles supported on mesoporous MCM-41 and SBA-15 : a comparative physicochemical and photocatalytic study. **Journal of Materials Science**, vol. 45, p. 5786–5794, 2010. <https://doi.org/10.1007/s10853-010-4652-8>.

MONVISADE, P.; SIRIPHANNON, P.. Chitosan intercalated montmorillonite: Preparation, characterization and cationic dye adsorption. **Applied Clay Science**, vol. 42, no. 3–4, p. 427–431, 2009. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2008.04.013>.

MORAES, D. S.; ANGÉLICA, R. S.; COSTA, C. E.F.; ROCHA FILHO, G. N.; ZAMIAN, J. R. Mineralogy and chemistry of a new bentonite occurrence in the eastern Amazon region, northern Brazil. **Applied Clay Science**, vol. 48, no. 3, p. 475–480, 2010. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2010.02.009>.

MOTSHEKGA, S. C.; RAY, S. S.; ONYANGO, M. S.; MOMBA, M. N. B. Microwave-assisted synthesis, characterization and antibacterial activity of Ag/ZnO nanoparticles supported bentonite clay. **Journal of Hazardous Materials**, vol. 262, p. 439–446, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2013.08.074>.

MOTSHEKGA, S. C.; RAY, S. S.; ONYANGO, M. S.; MOMBA, M. N. B. Preparation and antibacterial activity of chitosan-based nanocomposites containing bentonite-supported silver and zinc oxide nanoparticles for water disinfection. **Applied Clay Science**, vol. 114, p. 330–339, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2015.06.010>.

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**, vol. 168, no. October 2018, p. 203–210, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2018.10.020>.

NARAYANAN, D. P.; GOPALAKRISHNAN, A.; YAAKOB, Z.; SUGUNAN, S.; NARAYANAN, B. N. A facile synthesis of clay – graphene oxide nanocomposite catalysts for solvent free multicomponent Biginelli reaction. **Arabian Journal of**

Chemistry, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2017.04.011>.

NASROLLAHZADEH, M.; SAJJADI, M.; IRAVANI, S.; VARMA, R. S. Starch, cellulose, pectin, gum, alginate, chitin and chitosan derived (nano)materials for sustainable water treatment: A review. **Carbohydrate Polymers**, vol. 251, no. May 2020, p. 116986, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2020.116986>.

NEELAVENI, M.; SANTHANA KRISHNAN, P.; RAMYA, R.; SONIA THERES, G.; SHANTHI, K. Montmorillonite/graphene oxide nanocomposite as superior adsorbent for the adsorption of Rhodamine B and Nickel ion in binary system. **Advanced Powder Technology**, vol. 30, no. 3, p. 596–609, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.appt.2018.12.005>.

NETHRAVATHI, C.; VISWANATH, B.; SHIVAKUMARA, C.; MAHADEVAIAH, N.; RAJAMATHI, M. The production of smectite clay/graphene composites through delamination and co-stacking. **Carbon**, vol. 46, no. 13, p. 1773–1781, 2008. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2008.07.037>.

NGOUANA W., B. F.; KALINICHEV, A. G. Structural arrangements of isomorphic substitutions in smectites: Molecular simulation of the swelling properties, interlayer structure, and dynamics of hydrated cs-montmorillonite revisited with new clay models. **Journal of Physical Chemistry C**, vol. 118, no. 24, p. 12758–12773, 2014. <https://doi.org/10.1021/jp500538z>.

NGUYEN, C. H.; FU, C. C.; KAO, D. Y.; TRAN, T. T. V.; JUANG, R. S. Adsorption removal of tetracycline from water using poly(vinylidene fluoride)/polyaniline-montmorillonite mixed matrix membranes. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, vol. 112, p. 259–270, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2020.06.007>.

NOVOSELOV, K S; JIANG, D; SCHEDIN, F; BOOTH, T J; KHOTKEVICH, V V; MOROZOV, S V; GEIM, A K. Two-dimensional atomic crystals. vol. 102, no. 30, p. 1–3, 2005. .

NUNES FILHO, F. G.; ALVES, A. P. M.; NASCIMENTO, T. R. L.; CASTELLANO, L. R. C.; FONSECA, M. G. Híbridos de grafeno/montmorillonita e óxido de grafeno/montmorillonita como nanomateriais funcionais: uma visão da literatura atual. **Cerâmica**, vol. 67, no. 382, p. 210–229, 2021. <https://doi.org/10.1590/0366-69132021673823063>.

OBREJA, P.; CRISTEA, D.; DINESCU, A.; ROMANI, C. Applied Surface Science In fl uence of surface substrates on the properties of ZnO nanowires synthesized by hydrothermal method. **Applied Surface Science**, vol. 463, no. October 2017, p. 1117–1123, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.08.191>.

OLAD, A.; BAKHT KHOSH HAGH, H. Graphene oxide and amin-modified graphene oxide incorporated chitosan-gelatin scaffolds as promising materials for tissue engineering. **Composites Part B: Engineering**, vol. 162, no. June 2018, p. 692–702, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2019.01.040>.

OLAD, A.; BAKHT KHOSH HAGH, H.; MIRMOHSENI, A.; FARSHI AZHAR, F.. Graphene oxide and montmorillonite enriched natural polymeric scaffold for bone tissue engineering. **Ceramics International**, vol. 45, no. 12, p. 15609–15619, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.05.071>.

OLADIPO, A. A.; GAZI, M.. Enhanced removal of crystal violet by low cost

alginate/acid activated bentonite composite beads: Optimization and modelling using non-linear regression technique. **Journal of Water Process Engineering**, vol. 2, p. 43–52, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2014.04.007>.

OLIVEIRA, C.; DE OLIVEIRA, A. L. M.; CHANTELLE, L.; LANDERS, R.; MEDINA-CARRASCO, S.; DEL MAR ORTA, M.; SILVA FILHO, E. C.; FONSECA, M. G. Zinc (II) modified hydroxyapatites for tetracycline removal: Zn (II) doping or ZnO deposition and their influence in the adsorption. **Polyhedron**, vol. 194, p. 114879, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2020.114879>.

ONALENNA, O.; RAHUDE, T. O. Assessing bacterial diversity and antibiotic resistance dynamics in wastewater effluent-irrigated soil and vegetables in a microcosm setting. **Heliyon**, , p. 118159, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2022.e09089>.

ORTA, M. M.; MARTÍN, J.; SANTOS, J. L.; APARICIO, I.; MEDINA-CARRASCO, S.; ALONSO, E.. Biopolymer-clay nanocomposites as novel and ecofriendly adsorbents for environmental remediation. **Applied Clay Science**, vol. 198, no. September, p. 105838, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2020.105838>.

ORTIZ-CASAS, B.; GALDÁMEZ-MARTÍNEZ, A.; GUTIÉRREZ-FLORES, J.; IBAÑEZ, A.; PANDA, P. K. SANTANA, G.; ASTUDILLO, H.; VEGA, D.; S., M.; RODELO, C. G.; KAUSHIK, A.; MISHRA, Y. K.; DUTT, A.. Bio-acceptable 0D and 1D ZnO nanostructures for cancer diagnostics and treatment. **Materials Today**, vol. 50, no. November, p. 533–569, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.mattod.2021.07.025>.

OUSSALAH, A.; BOUKERROUI, A.; AICHOUR, A.; DJELLOULI, B. Cationic and anionic dyes removal by low-cost hybrid alginate/natural bentonite composite beads: Adsorption and reusability studies. **International Journal of Biological Macromolecules**, vol. 124, p. 854–862, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2018.11.197>.

PAL, B.; SARKAR, D; GIRI, P. K. Applied Surface Science Structural , optical , and magnetic properties of Ni doped ZnO nanoparticles : Correlation of magnetic moment with defect density. **Applied Surface Science**, vol. 356, p. 804–811, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.08.163>.

PAN, J.; LI, Y.; CHEN, K.; ZHANG, Y.; ZHANG, H. Enhanced physical and antimicrobial properties of alginate/chitosan composite aerogels based on electrostatic interactions and noncovalent crosslinking. **Carbohydrate Polymers**, vol. 266, no. August 2020, p. 118102, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2021.118102>.

PAN, Z. W.; DAI, Z. R.; WANG, Z. L. Nanobelts of Semiconducting Oxides. **Science**, vol. 291, no. March, p. 1947–1950, 2001. .

PAPAGEORGIOU, D. G.; KINLOCH, I. A.; YOUNG, R. J. Mechanical properties of graphene and graphene-based nanocomposites. **Progress in Materials Science**, vol. 90, p. 75–127, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2017.07.004>.

PATIAL, S.; KUMAR, R.; RAIZADA, P.; SINGH, P.; LE, Quyet Van. Boosting light-driven CO₂ reduction into solar fuels : Mainstream avenues for engineering ZnO-based photocatalysts. **Environmental Research**, vol. 197, no. February, p. 111134, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2021.111134>.

PENG, K.; WANG, H.; GAO, H.; WAN, P.; MA, M.; LI, X. Emerging hierarchical ternary 2D nanocomposites constructed from montmorillonite, graphene and MoS₂ for

enhanced electrochemical hydrogen evolution. **Chemical Engineering Journal**, vol. 393, p. 124704, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.124704>.

PERDIGÃO NETO, L. V.; OLIVEIRA, M. S.; ORSI, T. D. A.; PRADO, G. V. B. do; MARTINS, R. C. R.; LEITE, G. C.; MARCHI, A. P.; LIRA, E. S. A. de; CÔRTEZ, M. F.; ESPINOZA, E. P. S.; CARRILHO, C. M. D. de M.; BOSZCZOWSKI, Í.; GUIMARÃES, T.; COSTA, S. F.; LEVIN, A. S. Alternative drugs against multiresistant Gram-negative bacteria. **Journal of Global Antimicrobial Resistance**, vol. 23, p. 33–37, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.jgar.2020.07.025>.

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**, vol. 5, no. 4, p. 3309–3318, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2017.06.032>.

PEREZ-CALDERON, J.; MARIN-SILVA, D. A.; ZARITZKY, N.; PINOTTI, A. Eco-friendly PVA-chitosan adsorbent films for the removal of azo dye Acid Orange 7: Physical cross-linking, adsorption process, and reuse of the material. **Advanced Industrial and Engineering Polymer Research**, no. xxxx, 2023. <https://doi.org/10.1016/j.aiepr.2022.12.001>.

PERIYASAMY, S.; VISWANATHAN, N.. Hydrothermal Synthesis of Melamine-Functionalized Covalent Organic Polymer-Blended Alginate Beads for Iron Removal from Water. **Journal of Chemical and Engineering Data**, vol. 64, no. 6, p. 2280–2291, 2019. <https://doi.org/10.1021/acs.jced.8b01085>.

PIRES, J. R. A.; DE SOUZA, V. G. L.; FERNANDO, A. L.. Chitosan/montmorillonite bionanocomposites incorporated with rosemary and ginger essential oil as packaging for fresh poultry meat. **Food Packaging and Shelf Life**, vol. 17, no. June, p. 142–149, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.fpsl.2018.06.011>.

POURABOULGHASEM, H.; GHORBANPOUR, M.; SHAYEGH, R.; LOTFIMAN, S. Synthesis, characterization and antimicrobial activity of alkaline ion-exchanged ZnO/bentonite nanocomposites. **Journal of Central South University**, vol. 23, no. 4, p. 787–792, 2016. <https://doi.org/10.1007/s11771-016-3124-y>.

PRASAD, A. R.; WILLIAMS, L.; GARVASIS, J.; SHAMSHEERA, K O; BASHEER, S. M; KURUVILLA, M.; JOSEPH, A. Applications of phytogenic ZnO nanoparticles : A review on recent advancements. **Journal of Molecular Liquids**, vol. 331, p. 115805, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.115805>.

PURI, C.; SUMANA, G.. Highly effective adsorption of crystal violet dye from contaminated water using graphene oxide intercalated montmorillonite nanocomposite. **Applied Clay Science**, vol. 166, no. September, p. 102–112, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2018.09.012>.

QIN, Z.; TAYLOR, M.; HWANG, M.; BERTOLDI, K.; BUEHLER, M. J. Effect of wrinkles on the surface area of graphene: Toward the design of nanoelectronics. **Nano Letters**, vol. 14, no. 11, p. 6520–6525, 2014. <https://doi.org/10.1021/nl503097u>.

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, vol. 7, no. 5, p. 103333, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2019.103333>.

QUESADA, H. B.; DE ARAÚJO, T. P.; VARESCHINI, D. T.; DE BARROS, M. A. S. D.; GOMES, R. G.; BERGAMASCO, R.. Chitosan, alginate and other macromolecules as activated carbon immobilizing agents: A review on composite adsorbents for the removal of water contaminants. **International Journal of Biological Macromolecules**, vol. 164, p. 2535–2549, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.08.118>.

RAMÍREZ-MALULE, H.; QUIÑONES-MURILLO, D. H.; MANOTAS-DUQUE, D. Emerging contaminants as global environmental hazards. A bibliometric analysis. **Emerging Contaminants**, vol. 6, p. 179–193, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.emcon.2020.05.001>.

RANDVIIR, E. P; BROWNSON, D. A C; BANKS, C. E. A decade of graphene research : production , applications and outlook. **Biochemical Pharmacology**, vol. 17, no. 9, p. 426–432, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.mattod.2014.06.001>.

REVATHI, T.; THAMBIDURAI, S. Immobilization of ZnO on Chitosan-Neem seed composite for enhanced thermal and antibacterial activity. **Advanced Powder Technology**, vol. 29, no. 6, p. 1445–1454, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.appt.2018.03.007>.

ROSAL, R.; RODRÍGUEZ, A.; PERDIGÓN-MELÓN, J. A.; MEZCUA, M.; HERNANDO, M. D.; LETÓN, P.; GARCÍA-CALVO, E.; AGÜERA, A.; FERNÁNDEZ-ALBA, A. R. Removal of pharmaceuticals and kinetics of mineralization by O₃/H₂O₂ in a biotreated municipal wastewater. **Water Research**, vol. 42, no. 14, p. 3719–3728, 2008. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2008.06.008>.

ROSAL, R.; RODRÍGUEZ, A.; PERDIGÓN-MELÓN, J. A.; PETRE, A.; GARCÍA-CALVO, E.; GÓMEZ, M. J.; AGÜERA, A.; FERNÁNDEZ-ALBA, A. R. Occurrence of emerging pollutants in urban wastewater and their removal through biological treatment followed by ozonation. **Water Research**, vol. 44, no. 2, p. 578–588, 2010. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2009.07.004>.

ROSENDO, F. R. G. V.; PINTO, L. I. F.; DE LIMA, I. S.; TRIGUEIRO, P.; HONÓRIO, L. M.de C.; FONSECA, M. G.; SILVA-FILHO, E. C.; RIBEIRO, A. B.; FURTINI, M. B.; OSAJIMA, J. A. Antimicrobial efficacy of building material based on ZnO/palygorskite against Gram-negative and Gram-positive bacteria. **Applied Clay Science**, vol. 188, no. September 2019, p. 105499, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2020.105499>.

ROY, A.; JOSHI, M.; BUTOLA, B. S. Preparation and antimicrobial assessment of zinc-montmorillonite intercalates based HDPE nanocomposites: A cost-effective and safe bioactive plastic. **Journal of Cleaner Production**, vol. 212, p. 1518–1525, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.11.235>.

RUGGIERI, F.; COMPAGNE, N.; ANTRAYGUES, K.; EVEQUE, M.; WILLAND, N. Antibiotics with novel mode of action as new weapons to fight antimicrobial resistance. **European Journal of Medicinal Chemistry**, , p. 115413, 2023. <https://doi.org/10.1016/j.ejmech.2023.115413>.

RUIZ-GARCÍA, C.; PÉREZ-CARVAJAL, J.; BERENGUER-MURCIA, A.; DARDER, M.; ARANDA, P.; CAZORLA-AMORÓS, D.; RUIZ-HITZKY, E.. Clay-supported graphene materials: Application to hydrogen storage. **Physical Chemistry**

Chemical Physics, vol. 15, no. 42, p. 18635–18641, 2013. <https://doi.org/10.1039/c3cp53258e>.

RUIZ-HITZKY, E.; DARDER, M.; ARANDA, P. Functional biopolymer nanocomposites based on layered solids. **Journal of Materials Chemistry**, vol. 15, no. 35–36, p. 3650–3662, 2005. <https://doi.org/10.1039/b505640n>.

RUIZ, A. I.; DARDER, M.; ARANDA, P.; JIMÉNEZ, R.; VAN DAMME, H.; RUIZ-HITZKY, E.. Bio-nanocomposites by assembling of gelatin and layered perovskite mixed oxides. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, vol. 6, no. 6, p. 1602–1610, 2006. <https://doi.org/10.1166/jnn.2006.216>.

SABERI-RISE, R.; MORADI-POUR, M.. The effect of *Bacillus subtilis* Vru1 encapsulated in alginate – bentonite coating enriched with titanium nanoparticles against *Rhizoctonia solani* on bean. **International Journal of Biological Macromolecules**, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2019.10.197>.

SACCHETIN, P. C. S.; MORAES, A. M.; LEAL, C. A. G.; FIGUEIREDO, H. C. P. Produção de micropartículas de alginato contendo *flavobacterium columnare* inativada pelo método de emulsão para vacinação de peixes por via oral. **Química Nova**, vol. 33, no. 2, p. 263–268, 2010. .

SALVÉ, J.; GRÉGOIRE, B.; IMBERT, L.; HUBERT, F.; KARPEL VEL LEITNER, N.; LELOUP, M.. Design of hybrid Chitosan-Montmorillonite materials for water treatment: Study of the performance and stability. **Chemical Engineering Journal Advances**, vol. 6, no. January, p. 100087, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.100087>.

SAMZADEH-KERMANI, A.; MIRI, S. Synthesis, characterization and bactericidal property of chitosan-graft-polyaniline/montmorillonite/ZnO nanocomposite. **Korean Journal of Chemical Engineering**, vol. 32, no. 6, p. 1137–1141, 2015. <https://doi.org/10.1007/s11814-014-0285-y>.

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**, vol. 585, no. October 2019, p. 124152, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2019.124152>.

SANZ-PÉREZ, E. S.; DANTAS, T. C.M.; ARENCIBIA, A.; CALLEJA, G.; GUEDES, A. P. M. A.; ARAUJO, A. S.; SANZ, R. Reuse and recycling of amine-functionalized silica materials for CO₂ adsorption. **Chemical Engineering Journal**, vol. 308, p. 1021–1033, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.09.109>.

SATHISARAN, I.; BALASUBRAMANIAN, M. Physical characterization of chitosan/gelatin-alginate composite beads for controlled release of urea. **Heliyon**, vol. 6, no. 11, p. e05495, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2020.e05495>.

SAWAI, H; ORGEL, L E. International Union of Pure and Applied Chemistry Compendium of Chemical Terminology Gold Book Version 2.3.3. **IUPAC Compendium of Chemical Terminology**, vol. 97, no. 12, p. 3532–3, 1975. <https://doi.org/10.1351/goldbook.I03352>.

SCARIA, J.; ANUPAMA, K. V.; NIDHEESH, P. V. Tetracyclines in the environment: An overview on the occurrence, fate, toxicity, detection, removal methods, and sludge

management. **Science of the Total Environment**, vol. 771, p. 145291, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.145291>.

SCHOONHEYDT, R. A.; JOHNSTON, C. T. **Surface and interface chemistry of clay minerals**. In: BERGAYA, F.; LAGALY, G. (eds.). **Handbook of Clay Science**. 2nd ed. Amsterdam: Elsevier, Developments in Clay Science, 2013. vol. 5, p. 139-171 (Chapter 5). <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-098258-8.00002-X>.

SELLAOUI, L.; SOETAREDJO, F. Edi; ISMADJI, S.; BENGUERBA, Y.; DOTTO, G. L.; BONILLA-PETRICIOLET, A.; RODRIGUES, A. E.; LAMINE, A. B.; ERTO, A. Equilibrium study of single and binary adsorption of lead and mercury on bentonite-alginate composite: Experiments and application of two theoretical approaches. **Journal of Molecular Liquids**, vol. 253, p. 160–168, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.01.056>.

SEMENKOV, Y. P.; MAKAROV, E. M.; MAKHNO, V. I.; KIRILLOV, S. V. Kinetic aspects of tetracycline action on the acceptor (A) site of Escherichia coli ribosomes. **FEBS Letters**, vol. 144, no. 1, p. 125–129, 1982. [https://doi.org/10.1016/0014-5793\(82\)80584-X](https://doi.org/10.1016/0014-5793(82)80584-X).

SEMLALI AOURAGH HASSANI, F. Z.; EL BOURAKADI, K.; MERGHOUB, N.; QAISS, A. el k.; BOUHFID, R. Effect of chitosan/modified montmorillonite coating on the antibacterial and mechanical properties of date palm fiber trays. **International Journal of Biological Macromolecules**, vol. 148, p. 316–323, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.01.092>.

SHABTAI, Itamar A.; MISHAEL, Yael G. Polycyclodextrin-Clay Composites: Regenerable Dual-Site Sorbents for Bisphenol A Removal from Treated Wastewater. **ACS Applied Materials and Interfaces**, vol. 10, no. 32, p. 27088–27097, 2018. <https://doi.org/10.1021/acsami.8b09715>.

SHANG, K.; LIAO, W.; WANG, J.; WANG, Y. T.; WANG, Y. Z.; SCHIRALDI, D. A. Nonflammable Alginate Nanocomposite Aerogels Prepared by a Simple Freeze-Drying and Post-Cross-Linking Method. **ACS Applied Materials and Interfaces**, vol. 8, no. 1, p. 643–650, 2016. <https://doi.org/10.1021/acsami.5b09768>.

SHCHIPUNOV, Y. Bionanocomposites: Green sustainable materials for the near future. **Pure and Applied Chemistry**, vol. 84, no. 12, p. 2579–2607, 2012. <https://doi.org/10.1351/PAC-CON-12-05-04>.

SILVA, M. Dos S.; COCENZA, D. S.; DE MELO, N. F. S.; GRILLO, R.; ROSA, A. H.; FRACETO, L. F. Nanopartículas de alginato como sistema de liberação para o herbicida clomazone. **Química Nova**, vol. 33, no. 9, p. 1868–1873, 2010. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422010000900009>.

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**, vol. 33, no. 4, p. 880–884, 2010. <https://doi.org/10.1590/s0100-40422010000400022>.

SIRAJUDHEEN, P.; MEENAKSHI, S. Lanthanum (III) incorporated chitosan-montmorillonite composite as flexible material for adsorptive removal of azo dyes from water. **Materials Today: Proceedings**, vol. 27, p. 318–326, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2019.11.040>.

SIRELKHATIM, A.; MAHMUD, S.; SEENI, A.; KAUS, N. H. M.; ANN, L. C.; BAKHORI, S. K. M.; HASAN, H.; MOHAMAD, D. Review on zinc oxide nanoparticles: Antibacterial activity and toxicity mechanism. **Nano-Micro Letters**, vol. 7, no. 3, p. 219–242, 2015. <https://doi.org/10.1007/s40820-015-0040-x>.

SLANÝ, M.; JANKOVIČ, L.; MADEJOVÁ, J. Structural characterization of organo-montmorillonites prepared from a series of primary alkylamines salts: Mid-IR and near-IR study. **Applied Clay Science**, vol. 176, no. March, p. 11–20, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2019.04.016>.

SOSNIK, A.; GOTELLI, G.; ABRAHAM, G. A. Microwave-assisted polymer synthesis (MAPS) as a tool in biomaterials science: How new and how powerful. **Progress in Polymer Science (Oxford)**, vol. 36, no. 8, p. 1050–1078, 2011. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2010.12.001>.

SRINIVASAN, R. Advances in application of natural clay and its composites in removal of biological, organic, and inorganic contaminants from drinking water. **Advances in Materials Science and Engineering**, vol. 2011, 2011. <https://doi.org/10.1155/2011/872531>.

SUN, J. Y.; ZHAO, X.; ILLEPERUMA, W. R.K.; CHAUDHURI, O.; OH, K. H.; MOONEY, D. J.; VLASSAK, J. J.; SUO, Z. Highly stretchable and tough hydrogels. **Nature**, vol. 489, no. 7414, p. 133–136, 2012. <https://doi.org/10.1038/nature11409>.

SURYA, R.; MULLASSERY, M. D.; FERNANDEZ, N. B.; THOMAS, D. Synthesis and characterization of a clay-alginate nanocomposite for the controlled release of 5-Fluorouracil. **Journal of Science: Advanced Materials and Devices**, vol. 4, no. 3, p. 432–441, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.jsamd.2019.08.001>.

TAEMEH, M. A.; SHIRAVANDI, A.; KORAYEM, M. A.; DAEMI, H. Fabrication challenges and trends in biomedical applications of alginate electrospun nanofibers. **Carbohydrate Polymers**, vol. 228, p. 115419, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2019.115419>.

TALAT, M.; SRIVASTAVA, O. N. Synthesis, Characterization and Functionalization of Carbon Nanotubes and Graphene: A Glimpse of Their Application **Advanced Carbon Materials and Technology**, vol. 1, p. 1–34 2013. <https://doi.org/10.1002/9781118895399.ch1>.

TAN, W. S.; TING, A. S. Y. Alginate-immobilized bentonite clay: Adsorption efficacy and reusability for Cu(II) removal from aqueous solution. **Bioresource Technology**, vol. 160, p. 115–118, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2013.12.056>.

TANTIS, I.; BOUSIAKOU, L.; FRONTISTIS, Z.; MANTZAVINOS, D.; KONSTANTINO, I.; ANTONOPOULOU, M.; KARIKAS, G. A.; LIANOS, P. Photocatalytic and photoelectrocatalytic degradation of the drug omeprazole on nanocrystalline titania films in alkaline media: Effect of applied electrical bias on degradation and transformation products. **Journal of Hazardous Materials**, vol. 294, p. 57–63, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2015.03.042>.

TEMKIN, M. J., AND PYZHEV, V. Recent modifications to Langmuir isotherms. *Acta Physiochim.*, p. 217–222, 1940. .

THANG, H. V.; PACCHIONI, G. Oxygen Vacancy in Wurtzite ZnO and Metal-Supported ZnO/M(111) Bilayer Films (M = Cu, Ag and Au). **Journal of Physical**

Chemistry C, vol. 122, no. 36, p. 20880–20887, 2018. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b06474>.

TIAN, Z. R.; VOIGT, J. A.; LIU, J. U N.; MCKENZIE, B.; MCDERMOTT, M. J.; RODRIGUEZ, M. A.; KONISHI, H.; XU, H.. Complex and oriented ZnO nanostructures. **Nature Publishing Group**, vol. 2, no. December, p. 821–826, 2003. <https://doi.org/10.1038/nmat1014>.

TRAN, L.; WU, P.; ZHU, Y.; LIU, S.; ZHU, N. Comparative study of Hg(II) adsorption by thiol- and hydroxyl-containing bifunctional montmorillonite and vermiculite. **Applied Surface Science**, vol. 356, p. 91–101, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.08.038>.

UMAR, A.; KIM, S H; KIM, J H; PARK, Y K; HAHN, Y B. Structural and optical properties of single-crystalline ultraviolet-emitting needle-shaped ZnO nanowires. **Materials Letters**, vol. 61, p. 4954–4958, 2007. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2007.03.079>.

UYEN, N. T. T.; HAMID, Z. A. A.; TRAM, N. X. T.; AHMAD, N. Fabrication of alginate microspheres for drug delivery: A review. **International Journal of Biological Macromolecules**, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2019.10.233>.

UYGUR, B.; CRAIG, G.; MASON, M. D.; N. G., A. K.. Cytotoxicity and genotoxicity of silver nanomaterials. **Technical Proceedings of the 2009 NSTI Nanotechnology Conference and Expo, NSTI-Nanotech 2009**, vol. 2, no. 2, p. 383–386, 2009. .

VALCÁRCEL, Y.; GONZÁLEZ ALONSO, S.; RODRÍGUEZ-GIL, J. L.; GIL, A.; CATALÁ, M. Detection of pharmaceutically active compounds in the rivers and tap water of the Madrid Region (Spain) and potential ecotoxicological risk. **Chemosphere**, vol. 84, no. 10, p. 1336–1348, 2011. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2011.05.014>.

VALERINI, D.; TAMMARO, L.; DI BENEDETTO, F.; VIGLIOTTA, G.; CAPODIECI, L.; TERZI, R.; RIZZO, A. Aluminum-doped zinc oxide coatings on polylactic acid films for antimicrobial food packaging. **Thin Solid Films**, vol. 645, no. March 2017, p. 187–192, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2017.10.038>.

VAN DER VORST, C. P. J. M.; PICKEN, S. J. Electric field poling of acceptor–donor molecules. **Journal of the Optical Society of America B**, vol. 7, no. 3, p. 320, 1990. <https://doi.org/10.1364/josab.7.000320>.

VARAPRASAD, K.; JAYARAMUDU, T.; KANIKIREDDY, V.; TORO, C.; SADIKU, E. R. Alginate-based composite materials for wound dressing application: A mini review. **Carbohydrate Polymers**, vol. 236, p. 116025, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2020.116025>.

VELEMPINI, T.; AHAMED, MEH E.H.; PILLAY, K. Heavy-metal spent adsorbents reuse in catalytic, energy and forensic applications- a new approach in reducing secondary pollution associated with adsorption. **Results in Chemistry**, vol. 5, no. March, p. 100901, 2023. <https://doi.org/10.1016/j.rechem.2023.100901>.

VERLEE, A.; MINCKE, S.; STEVENS, C. V. Recent developments in antibacterial and antifungal chitosan and its derivatives. **Carbohydrate Polymers**, vol. 164, p. 268–283, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2017.02.001>.

VIEIRA, R. M.; VILELA, P. B.; BECEGATO, V. A.; PAULINO, A. T. Chitosan-

based hydrogel and chitosan/acid-activated montmorillonite composite hydrogel for the adsorption and removal of Pb²⁺ and Ni²⁺ ions accommodated in aqueous solutions. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, vol. 6, no. 2, p. 2713–2723, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.04.018>.

VISWANATHA, R.; SANTRA, P. K; DASGUPTA, C.; SARMA, D D. Growth Mechanism of Nanocrystals in Solution : ZnO , a Case Study. **physical review letters**, vol. 255501, no. June, p. 98–101, 2007. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.98.255501>.

WANG, B. H.; ZHANG, Q.; HONG, J. M. Fe⁰/C-bentonite alginate beads and oyster shell fixed-bed column combined process to continuously remove N-acetyl-p-aminophenol in persulfate system. **The Korean Society of Industrial and Engineering Chemistry**, 2018. vol. 67, . <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2018.07.001>.

WANG, B. H.; ZHANG, Q.; HONG, J. M.; LI, L. Highly effective iron–carbon–bentonite–alginate beads (Fe⁰/C-BABs) as catalyst to treat benzalkonium chloride in fixed-bed column systems. **Process Safety and Environmental Protection**, vol. 119, p. 75–86, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2018.07.018>.

WANG, M.; LI, Y.; CUI, M.; LI, M.; XU, W.; LI, L.; SUN, Y.; CHEN, B.; CHEN, K.; ZHANG, Y.. Barium alginate as a skeleton coating graphene oxide and bentonite-derived composites: Excellent adsorbent based on predictive design for the enhanced adsorption of methylene blue. **Journal of Colloid and Interface Science**, vol. 611, p. 629–643, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2021.12.115>.

WANG, S.; JING, Yi. Effects of formation and penetration properties of biodegradable montmorillonite/chitosan nanocomposite film on the barrier of package paper. **Applied Clay Science**, vol. 138, p. 74–80, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2016.12.037>.

WANG, W.; NI, J.; CHEN, L.; AI, Z.; ZHAO, Y.; SONG, S.. Synthesis of carboxymethyl cellulose-chitosan-montmorillonite nanosheets composite hydrogel for dye effluent remediation. **International Journal of Biological Macromolecules**, vol. 165, p. 1–10, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.09.154>.

WANG, W.; XU, H.; REN, X.; DENG, L. Interfacial interaction of graphene oxide with Na-montmorillonite and its effect on the U(VI) retention properties of Na-montmorillonite. **Journal of Molecular Liquids**, vol. 276, p. 919–926, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.12.130>.

WANG, W.; ZHAO, Y.; BAI, H.; ZHANG, T.; IBARRA-GALVAN, V.; SONG, S. Methylene blue removal from water using the hydrogel beads of poly(vinyl alcohol)-sodium alginate-chitosan-montmorillonite. **Carbohydrate Polymers**, vol. 198, no. June, p. 518–528, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2018.06.124>.

WANG, Z. L. Nanostructures of zinc oxide. **Materials Today**, no. June, p. 26–33, 2004. .

WANG, Z. L.; SONG, J.. Piezoelectric Nanogenerators Based on Zinc Oxide Nanowire Arrays. **Science**, vol. 242, p. 242–246, 2006. <https://doi.org/10.1126/science.1124005>.

WEI, J.; ALY ABOUD, M. F.; SHAKIR, I.; TONG, Z.; XU, Y. Graphene Oxide-Supported Organo-Montmorillonite Composites for the Removal of Pb(II), Cd(II), and As(V) Contaminants from Water. **ACS Applied Nano Materials**, vol. 3, no. 1, p. 806–813, 2020. <https://doi.org/10.1021/acsanm.9b02311>.

WEI, Y.; SUN, Z.. Liquid-phase exfoliation of graphite for mass production of pristine few-layer graphene. **Current Opinion in Colloid and Interface Science**, vol. 20, no. 5–6, p. 311–321, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.cocis.2015.10.010>.

WILKINSON, J. L.; BOXALL, A. B. A.; KOLPIN, D. W.; LEUNG, K. M. Y.; LAI, R. W. S.; WONG, D.; NTCHANTCHO, R.; PIZARRO, J.; MART, J.; ECHEVERRER, S.; GARRIC, J.; CHAUMOT, A.; GIBBA, P.; KUNCHULIA, I.; SEIDENSTICKER, S.; LYBERATOS, G.; MORALES-SALDA, J. M.; KANG, H.. Pharmaceutical pollution of the world ' s rivers. **PNAS**, vol. 119, no. 8, p. 1–10, 2022. <https://doi.org/10.1073/pnas.2113947119/-/DCSupplemental>.Published.

XU, J.; ZHAO, X.; WANG, X.; ZHAO, Z.; DU, Y.. Oligochitosan inhibits *Phytophthora capsici* by penetrating the cell membrane and putative binding to intracellular targets. vol. 88, p. 167–175, 2007. <https://doi.org/10.1016/j.pestbp.2006.10.010>.

XU, W.; CHEN, Y.; ZHANG, W.; LI, B. Fabrication of graphene oxide/bentonite composites with excellent adsorption performances for toluidine blue removal from aqueous solution. **Advanced Powder Technology**, vol. 30, no. 3, p. 493–501, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.appt.2018.11.028>.

XU, X.; CHEN, D.; YI, Z.; JIANG, M.; WANG, L.; ZHOU, Z.; FAN, X.; WANG, Y.; HUI, D. Antimicrobial Mechanism Based on H₂O₂ Generation at Oxygen Vacancies in ZnO Crystals. **Langmuir**, vol. 29, no. 18, p. 5573–5580, 2013. .

XU, X.; WANG, B.; TANG, H.; JIN, Z.; MAO, Y.; HUANG, T. Removal of phosphate from wastewater by modified bentonite entrapped in Ca-alginate beads. **Journal of Environmental Management**, vol. 260, no. January, p. 110130, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2020.110130>.

Y. KASIRGA, A. ORAL, C. Cane. Preparation and Characterization of Chitosan/Montmorillonite-K10 Nanocomposites Films for Food Packaging Applications. **Polymer Composites**, vol. 16, no. 2, p. 1874–1882, 2012. <https://doi.org/10.1002/pc>.

YADAV, M.; AHMAD, S. Montmorillonite/graphene oxide/chitosan composite: Synthesis, characterization and properties. **International Journal of Biological Macromolecules**, vol. 79, p. 923–933, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2015.05.055>.

YAN, O. Influence of particle size on the antibacterial activity of zinc oxide. **International Journal of Inorganic Materials**, vol. 3, no. 7, p. 643–646, 2001. [https://doi.org/10.1016/S1466-6049\(01\)00197-0](https://doi.org/10.1016/S1466-6049(01)00197-0).

YAN, H.; CHEN, X.; BAO, C.; YI, J.; LEI, M.; KE, C.; ZHANG, W.; LIN, Q. Synthesis and assessment of CTAB and NPE modified organo-montmorillonite for the fabrication of organo-montmorillonite/alginate based hydrophobic pharmaceutical controlled-release formulation. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, vol. 191, no. February, p. 110983, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2020.110983>.

YANG, C. H.; WANG, M. X.; HAIDER, H.; YANG, J. H.; SUN, J. Y.; CHEN, Y. M.; ZHOU, J.; SUO, Z. Strengthening alginate/polyacrylamide hydrogels using various multivalent cations. **ACS Applied Materials and Interfaces**, vol. 5, no. 21, p. 10418–10422, 2013. <https://doi.org/10.1021/am403966x>.

YANG, Y.; YU, W.; HE, S.; YU, S.; CHEN, Y.; LU, L.; SHU, Z.; CUI, H.; ZHANG,

Y.; JIN, H. Rapid adsorption of cationic dye-methylene blue on the modified montmorillonite/graphene oxide composites. **Applied Clay Science**, vol. 168, no. November 2018, p. 304–311, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2018.11.013>.

YANG, Z.; YUAN, Z.; SHANG, Z.; YE, S. S.. Multi-functional membrane based on montmorillonite/graphene oxide nanocomposites with high actuating performance and wastewater purification. **Applied Clay Science**, vol. 197, no. July, p. 105781, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2020.105781>.

YE, J.; LI, X.; HONG, J.; CHEN, J.; FAN, Q. Materials Science in Semiconductor Processing Photocatalytic degradation of phenol over ZnO nanosheets immobilized on montmorillonite. **Materials Science in Semiconductor Processing**, vol. 39, p. 17–22, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2015.04.039>.

YONETA, M; YOSHINO, K; OHISHI, M; SAITO, H. Photoluminescence studies of high-quality ZnO single crystals by hydrothermal method. **Physica B**, vol. 377, p. 745–748, 2006. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2005.12.186>.

YOUNG, R. J.; KINLOCH, I. A.; GONG, L.; NOVOSELOV, K. S. The mechanics of graphene nanocomposites: A review. **Composites Science and Technology**, vol. 72, no. 12, p. 1459–1476, 2012. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2012.05.005>.

YU, C.; SHAO, J. C.; SUN, W. J.; YU, X. N. Treatment of lead contaminated water using synthesized nano-iron supported with bentonite/graphene oxide. **Arabian Journal of Chemistry**, vol. 13, no. 1, p. 3474–3483, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2018.11.019>.

YU, J.; ZHANG, W.; GHASABAN, S.; ATAI, M.; IMANI, M.; MATHARU, R. K.; CIRIC, L. Enhanced bioactivity of ZnO nanoparticles — an antimicrobial study. **Science and Technology of Advance Materials**, no. 8, p. 035004, 2008. <https://doi.org/10.1088/1468-6996/9/3/035004>.

YU, P.; WANG, H. Q.; BAO, R. Y.; LIU, Z.; YANG, W.; XIE, B. H.; YANG, M. B. Self-assembled sponge-like chitosan/reduced graphene oxide/montmorillonite composite hydrogels without cross-linking of chitosan for effective Cr(VI) sorption. **ACS Sustainable Chemistry and Engineering**, vol. 5, no. 2, p. 1557–1566, 2017. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.6b02254>.

YU, W. H.; LI, N.; TONG, D. S.; ZHOU, C. H.; XU, C. Y. Adsorção de proteínas e ácidos nucleicos em minerais argilosos e suas interações : uma revisão Palavras-chave. , p. 1–33, 2020. .

YUAN, Y.; JIA, H.; XU, D. Y.; WANG, J. Novel method in emerging environmental contaminants detection: Fiber optic sensors based on microfluidic chips. **Science of the Total Environment**, vol. 857, no. August 2022, p. 159563, 2023. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.159563>.

YUEN, F. K.; HAMEED, B. H. Recent developments in the preparation and regeneration of activated carbons by microwaves. **Advances in Colloid and Interface Science**, vol. 149, no. 1–2, p. 19–27, 2009. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2008.12.005>.

ZAMIRI, R.; KAUSHAL, A.; REBELO, A.; FERREIRA, J M F. Er doped ZnO nanoplates : Synthesis , optical and dielectric properties. **Ceramics International**, vol. 40, no. 1, p. 1635–1639, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2013.07.054>.

ZHAI, J.; TAO, X.; PU, Y.; ZENG, X.; CHEN, J. Applied Surface Science Core / shell structured ZnO / SiO₂ nanoparticles : Preparation , characterization and photocatalytic property. **Applied Surface Science**, vol. 257, no. 2, p. 393–397, 2010. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2010.06.091>.

ZHANG, C.; LUAN, J.; YU, X.; CHEN, W. Characterization and adsorption performance of graphene oxide – montmorillonite nanocomposite for the simultaneous removal of Pb²⁺ and p-nitrophenol. **Journal of Hazardous Materials**, vol. 378, no. June, p. 120739, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.06.016>.

ZHANG, H.; SHI, Y.; XU, X.; ZHANG, M.; MA, L.. Structure Regulation of Bentonite-Alginate Nanocomposites for Controlled Release of Imidacloprid. **ACS Omega**, 2020. <https://doi.org/10.1021/acsomega.0c00610>.

ZHANG, H.; MA, J.; WANG, F.; CHU, Y.; YANG, L.; XIA, M. Mechanism of carboxymethyl chitosan hybrid montmorillonite and adsorption of Pb(II) and Congo red by CMC-MMT organic-inorganic hybrid composite. **International Journal of Biological Macromolecules**, vol. 149, p. 1161–1169, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.01.201>.

ZHANG, M.; YI, K.; ZHANG, X.; HAN, P.; LIU, W.; TONG, M. Modification of zero valent iron nanoparticles by sodium alginate and bentonite: Enhanced transport, effective hexavalent chromium removal and reduced bacterial toxicity. **Journal of Hazardous Materials**, vol. 388, p. 121822, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.121822>.

ZHANG, T.; LI, M.; CHEN, J.; WANG, Y.; MIAO, L.; LU, Y.; HE, Y. Materials Science & Engineering R Multi-component ZnO alloys : Bandgap engineering , hetero-structures , and optoelectronic devices. **Materials Science & Engineering R**, vol. 147, no. November 2021, p. 100661, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.mser.2021.100661>.

ZHANG, W. A.; CHEN, D. Z.; XU, H. Y.; SHEN, X. F.; FANG, Y. E. Influence of four different types of organophilic clay on the morphology and thermal properties of polystyrene/clay nanocomposites prepared by using the γ -ray irradiation technique. **European Polymer Journal**, vol. 39, no. 12, p. 2323–2328, 2003. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2003.08.006>.

ZHANG, X.; XIE, S.; JIANG, Z.; ZHANG, X.; TIAN, Z.; XIE, Z.; HUANG, R.; ZHENG, L. Rational Design and Fabrication of ZnO Nanotubes from Nanowire Templates in a Microwave Plasma System. **Journal of Physical Chemistry B**, vol. 107, p. 10114–10118, 2003. .

ZHAO, J.; HE, Q.; YAO, B.; ZHANG, Q.; ZHANG, T.; WANG, Q.; HAN, X.. Hydrothermal synthesis of Y₃NbO₇ nanowires for the photocatalytic degradation of omeprazole sodium. **Ceramics International**, vol. 41, no. 6, p. 7669–7676, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.02.095>.

ZHAO, L.; XI, X.; LIU, Y.; MA, L.; NIE, Z. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers Growth mechanism and visible-light-driven photocatalysis of organic solvent dependent WO₃ and nonstoichiometric WO_{3-x} nanostructures. vol. 115, p. 339–347, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2020.10.031>.

ZHAO, P.; LIU, Y.; LI, T.; ZHOU, Y.; LEEFLANG, S.; CHEN, L. Progress in Natural Science : Materials International 3D printed titanium scaffolds with ordered TiO₂

nanotubular surface and mesoporous bioactive glass for bone repair. **Progress in Natural Science: Materials International**, vol. 30, no. 4, p. 502–509, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.pnsc.2020.08.009>.

ZHAO, Q.; YIN, W.; LONG, C.; JIANG, Z.; JIANG, J.; YANG, H.. Insights into the adsorption behaviour and mechanism of tetracycline on rectorite mineral: Influence of surface and structure evolution. **Applied Clay Science**, vol. 229, no. June, p. 106698, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2022.106698>.

ZHI, Y.; LI, Y.; ZHANG, Q.; WANG, H. ZnO Nanoparticles Immobilized on Flaky Layered Double Hydroxides as Photocatalysts with Enhanced Adsorptivity for Removal of Acid Red G. **Langmuir**, vol. 26, no. 19, p. 15546–15553, 2010. <https://doi.org/10.1021/la1019313>.

ZHU, W.; CHEN, J.; DONG, Q.; LUAN, D.; TAO, N.; DENG, S.; WANG, L.; HAO, Y.; LI, L.. Development of organic-inorganic hybrid antimicrobial materials by mechanical force and application for active packaging. **Food Packaging and Shelf Life**, vol. 37, no. August 2022, p. 101060, 2023. <https://doi.org/10.1016/j.fpsl.2023.101060>.

ZHU, X. H; HANG, Q. M. Microscopical and physical characterization of microwave and microwave-hydrothermal synthesis products. **micron**, vol. 44, p. 21–44, 2013. .

ZLOPASA, J.; NORDER, B.; KOENDERS, E. A. B.; PICKEN, S. J. Origin of highly ordered sodium alginate/montmorillonite bionanocomposites. **Macromolecules**, vol. 48, no. 4, p. 1204–1209, 2015. <https://doi.org/10.1021/ma502147m>.

ZYOD, A.; JONDI, W.; ALDAQQA, N.; ASAAD, S.; QAMHIEH, N.; HAJAMOHIDEEN, A.; HELAL, M. H S; KWON, H.; HILAL, H. S. Self-sensitization of tetracycline degradation with simulated solar light catalyzed by ZnO @ montmorillonite. **Solid State Sciences**, vol. 74, p. 131–143, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2017.09.009>.

Apêndice

Híbridos de grafeno/montmorillonita e óxido de grafeno/montmorillonita como nanomateriais funcionais: uma visão da literatura atual

(Graphene/montmorillonite and graphene oxide/montmorillonite hybrids as functional nanomaterials: a view in the current literature)

F. G. Nunes Filho¹, A. P. M. Alves¹, T. R. L. Nascimento², L. R. C. Castellano², M. G. Fonseca^{1*}

¹Universidade Federal da Paraíba, Núcleo de Pesquisa e Extensão Laboratório de Combustíveis e Materiais, 58051-900, João Pessoa, PB, Brasil

²Universidade Federal da Paraíba, Grupo de Estudos e Pesquisas em Imunologia Humana, Escola Técnica de Saúde, João Pessoa, PB, Brasil

Resumo

Os híbridos derivados de grafeno ou óxido de grafeno e o argilomineral montmorillonita são materiais cuja matriz do filosilicato oferece estabilização das camadas nanométricas das estruturas carbonáceas, além de melhoramento das propriedades físico-químicas e da biocompatibilidade. Por sua vez, o grafeno e seus derivados agregam novas funcionalidades à montmorillonita e ao aumento da reatividade. Os materiais funcionais resultantes do sinergismo entre os constituintes têm sido explorados em diferentes aplicações, como em processos de remediação ambiental por meio da adsorção e catálise, ciência de materiais, áreas biológicas e biomédicas. No âmbito dessa revisão, as principais rotas para obtenção dos híbridos de grafeno e derivados com montmorillonita são apresentadas, relacionando os fatores estruturais e interações entre os constituintes para formação dos compostos. Ainda os principais métodos de caracterização são discutidos e as aplicações mais recentes são relacionadas às características estruturais, morfológicas, textuais e térmicas.

Palavras-chave: montmorillonita, grafeno, óxido de grafeno, híbridos.

Abstract

In hybrids derived from graphene or graphene oxide and montmorillonite (MMT) clay, the phyllosilicate matrix of MMT provides stability to the carbonaceous layer structure of graphene. The formation of hybrids improves the physicochemical properties and biocompatibility of the individual components. In addition to enhancing the chemical reactivity of MMT, the synthesis of hybrids with graphene or its derivatives may offer enhanced properties. The synergistic properties of the organic and inorganic components of the hybrids result in functional materials, as demonstrated in various fields, such as environmental remediation, adsorption, catalysis, materials science, biology, and biomedical sciences. In this review, we present the main routes for synthesizing the hybrids of graphene and its derivatives with MMT. We discuss the effects of the structure and interactions between the constituents on the formation of composites. Furthermore, major characterization techniques and material properties, such as structural, morphological, textural, and thermal properties, are discussed.

Keywords: montmorillonite, graphene, graphene oxide, hybrids.



Contents lists available at ScienceDirect

Applied Clay Science

journal homepage: www.elsevier.com/locate/clay

Research Paper

Adsorption of tetracycline using chitosan–alginate–bentonite composites

Francisco G. Nunes Filho^a, Edson C. Silva Filho^b, Josy A. Osajima^b, Ana Paula de Melo Alves^a, Maria Gardênnia Fonseca^{a,*}^a Universidade Federal do Paraná, Departamento de Química, Núcleo de Pesquisa e Extensão Laboratório de Combustíveis e Materiais NPE/LACOM, 58051-085 João Pessoa, Paraíba, Brazil^b Universidade Federal do Piauí, Laboratório Interdisciplinar de Materiais Avançados-LIMAV, 64049- 11 550 Teresina, Piauí, Brazil

ARTICLE INFO

Keywords:
Nanocomposites
Bentonite
Emerging pollutants
Environmental remediation

ABSTRACT

Nanocomposites composed of biopolymers and clay minerals have applications in several fields, particularly in environmental remediation. In this study, a series of new adsorbents for tetracycline was prepared by the microwave-assisted reaction of two biopolymers, chitosan (CS) and sodium alginate (SA), with sodium bentonite (Na-Bent), a clay mineral. The nanocomposites were prepared by first mixing CS with Na-Bent at 100, 200, and 300% of Na-Bent's cation-exchange capacity (CEC) at 50 °C for 30 min. Subsequently, the resulting mixture was reacted with SA at a 1:1 mass ratio under microwave-assisted heating. X-ray diffraction analyses indicated the formation of intercalated nanocomposites (with basal spacings of 1.96–2.26 nm) with increasing amount of CS, as quantified by CHN elemental analysis (the samples obtained using CS at 300% CEC of Na-Bent had higher carbon contents of 5.82% or 6.95 mmol/g). Maintenance of the flake-like morphology of the clay was confirmed by scanning electron microscopy. The tetracycline-adsorption studies, viz., kinetics and equilibria at pH 5.5, using the bionanocomposites were conducted using 10–550 mg L⁻¹ tetracycline solutions. Compared with that of Na-Bent (69% removal at 75 mg dosage), the nanocomposites exhibited a higher adsorptive capacity (>75%) for the antibiotic at 10 mg L⁻¹, even when a lower dosage of the nanocomposites (25 mg) was used in comparison with that of Na-Bent. A better performance was obtained using the bionanocomposite prepared with CS at 100% CEC of Na-Bent, and the tetracycline removal reached 97.7% in 30 min. The addition of SA did not significantly change the adsorption capacity of the nanocomposites, and the tetracycline removal reached 81.8–82.7% at 45–90 min (adsorbent concentration: 10 mg L⁻¹). Long- and short-range interaction characteristics and zeta potential measurements indicated that electrostatic interactions and ion-exchange processes drove the adsorption mechanism.

Anexos

Figura A1. Difratoigramas de raios X: a) Na-Bent; b) CS/Na-Bent1; c) CS/Na-Bent2; d) CS/Na-Bent3; e) SA/CS/Na-Bent1; f) SA/CS/Na-Bent2 e g) SA/CS/Na-Bent3.

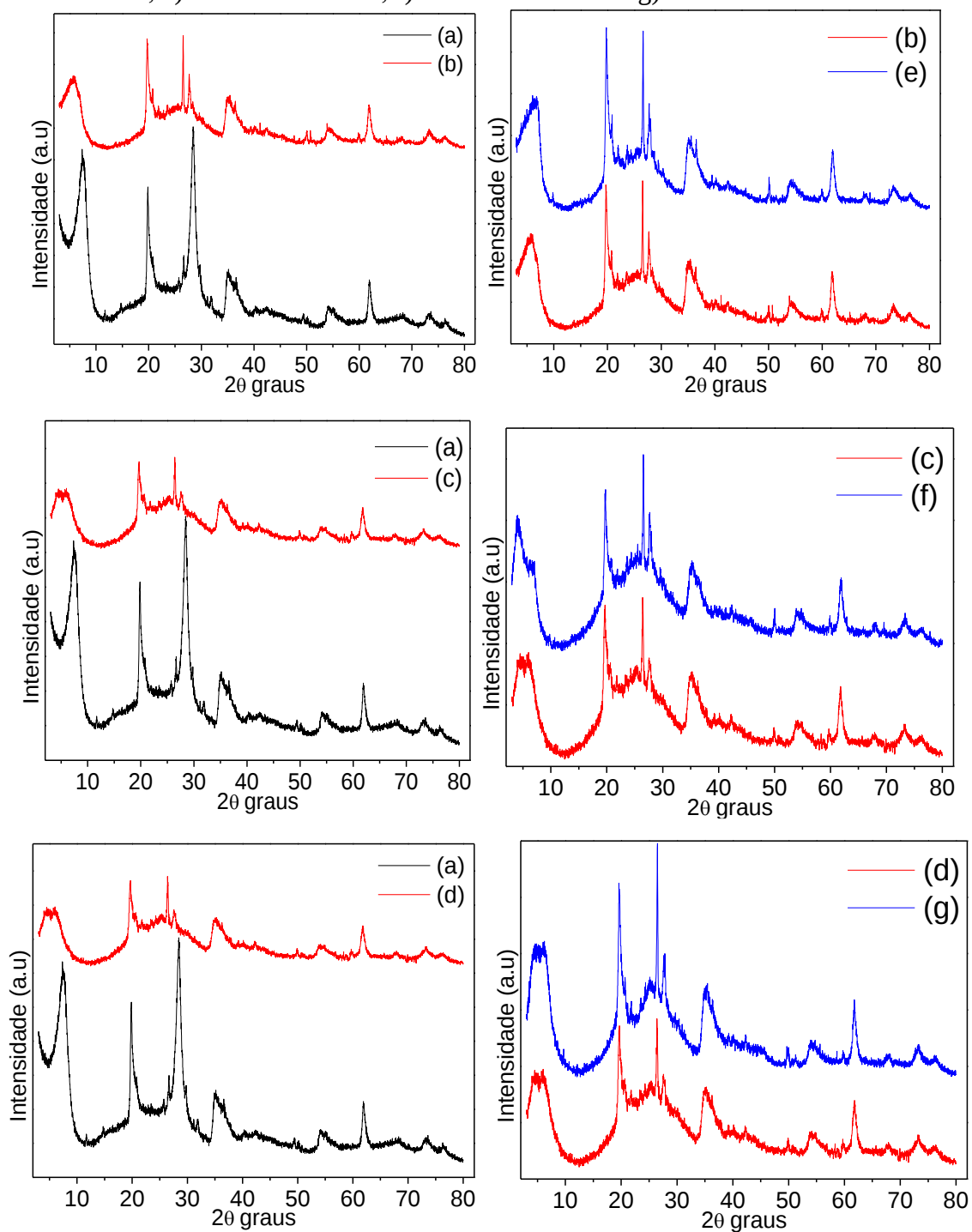


Figura A2. Difrátogramas de raios X: a) Na-Bent; b) CS/Na-Bent1MW, c) CS/Na-Bent2MW, d) CS/Na-Bent3MW, e) SA/CS/Na-Bent1MW, f) SA/CS/Na-Bent2MW e g) SA/CS/Na-Bent3MW.

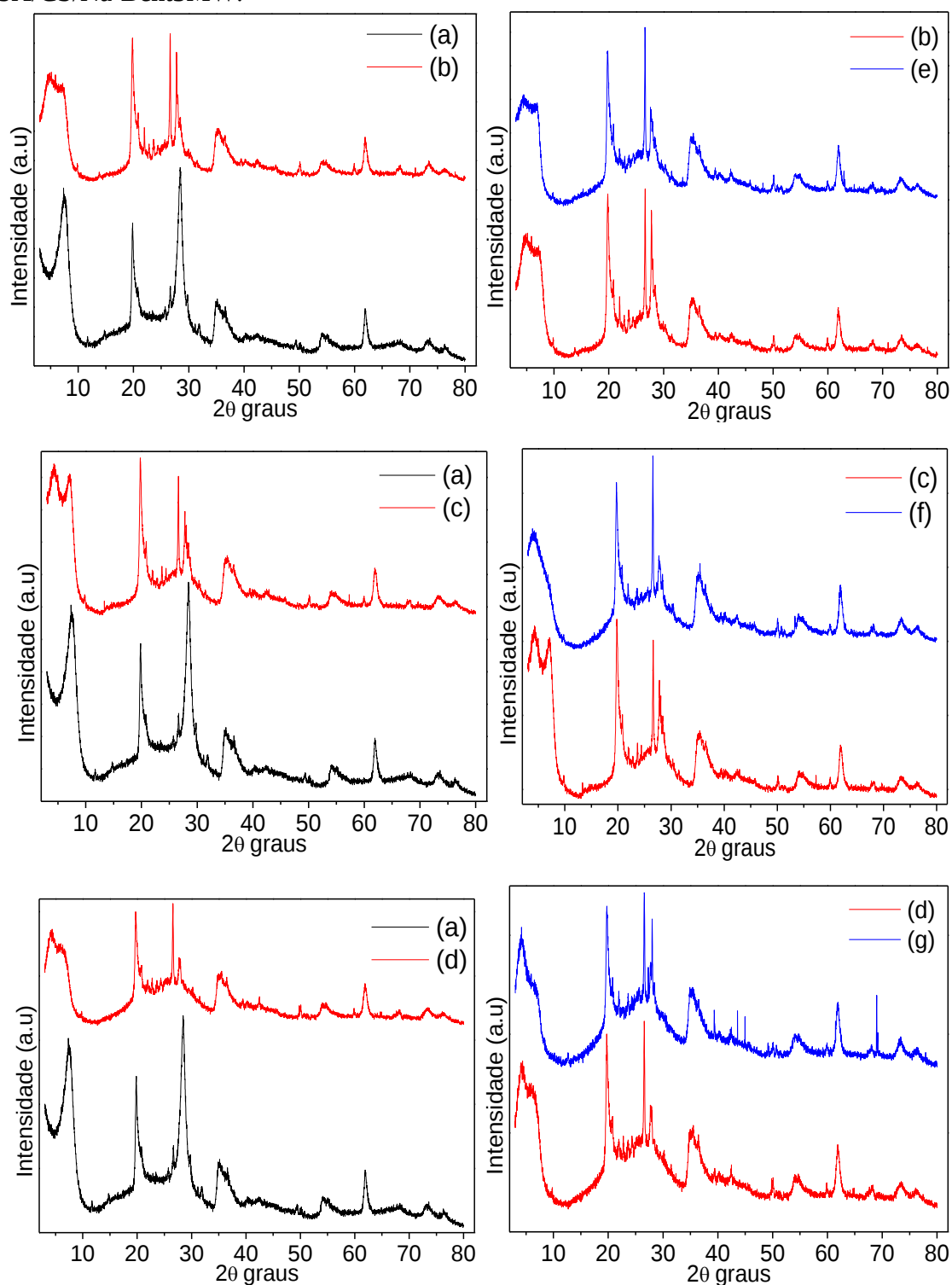
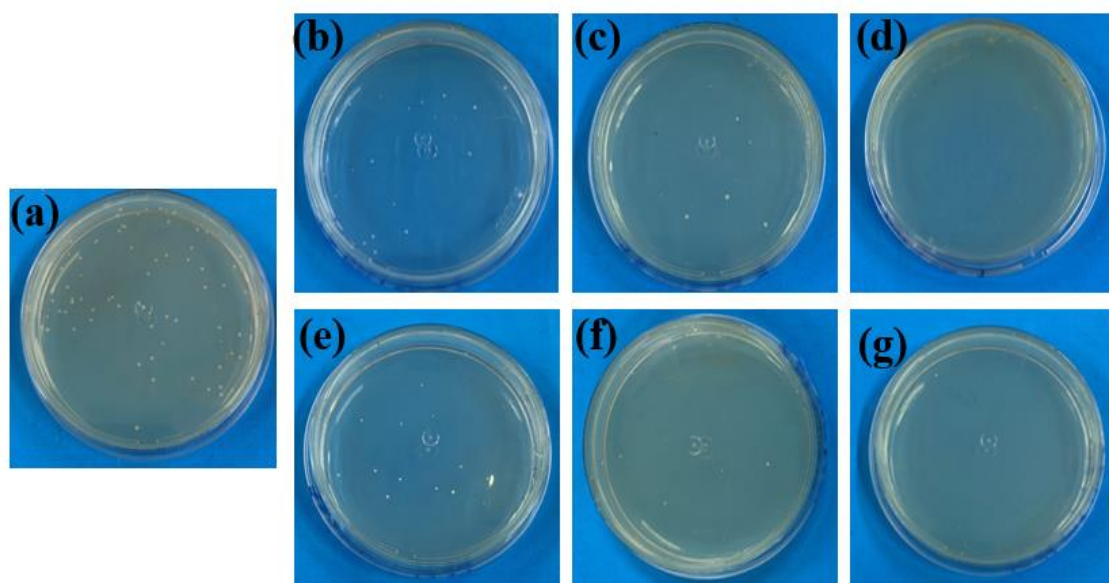


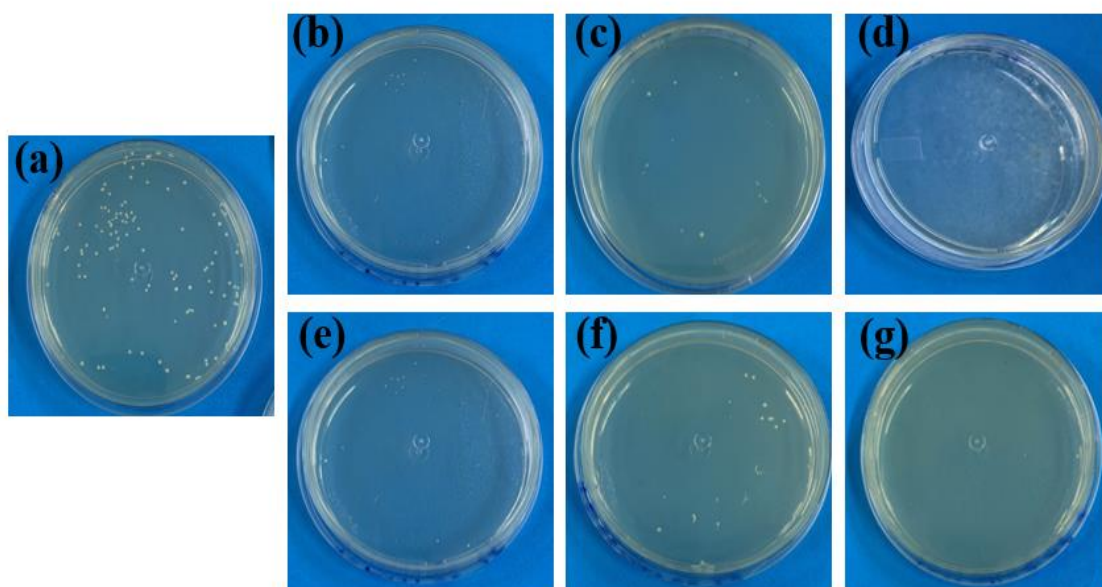
Figura A3. Imagens das placas de Petri mostrando as colônias de *Staphylococcus aureus* (*S. aureus*) formadas após o contato direto bacteriano, com controle de crescimento (a);

e amostras: (b) TC/Na-Bent1; (c) TC/Na-Bent2; (d) TC/Na-Bent4; (e) TC/CS/Na-Bent1; (f) TC/CS/Na-Bent2; (g) TC/Na-Bent4.



Fonte: próprio autor.

Figura A4. Imagens das placas de Petri mostrando as colônias de *Escherichia coli* (*E. coli*) formadas após o contato direto bacteriano, com controle de crescimento (a); e amostras: (b) TC/Na-Bent1; (c) TC/Na-Bent2; (d) TC/Na-Bent4; (e) TC/CS/Na-Bent1; (f) TC/CS/Na-Bent2; (g) TC/Na-Bent4.



Fonte: próprio autor.

Figura A5. Curvas TG e DTG para os sólidos: (a) Na-Bent; (b) GO/Na-Bent5; (c) GO/Na-Bent5MW; (d) GO/Na-Bent10; (e) GO/Na-Bent10MW.

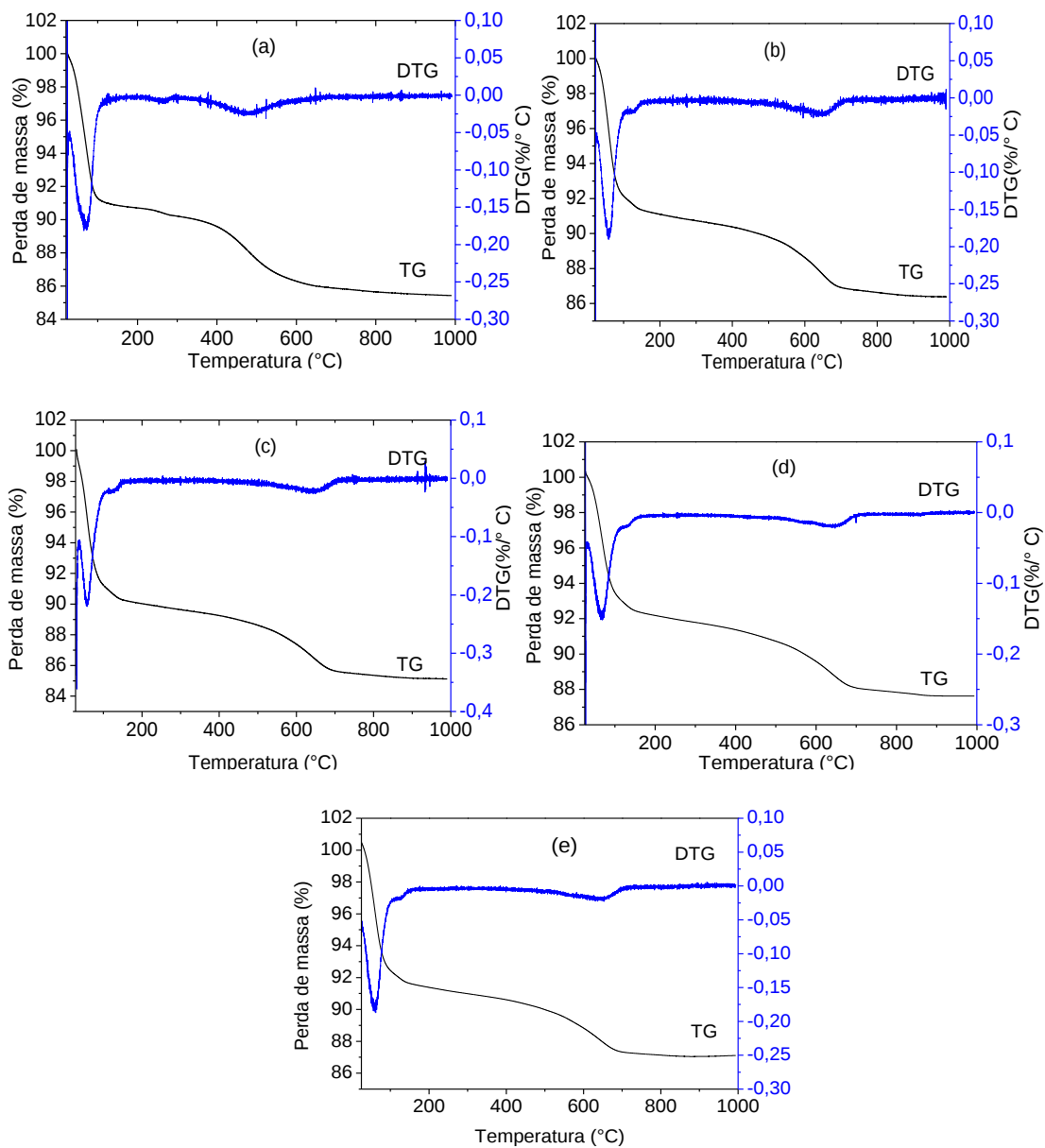
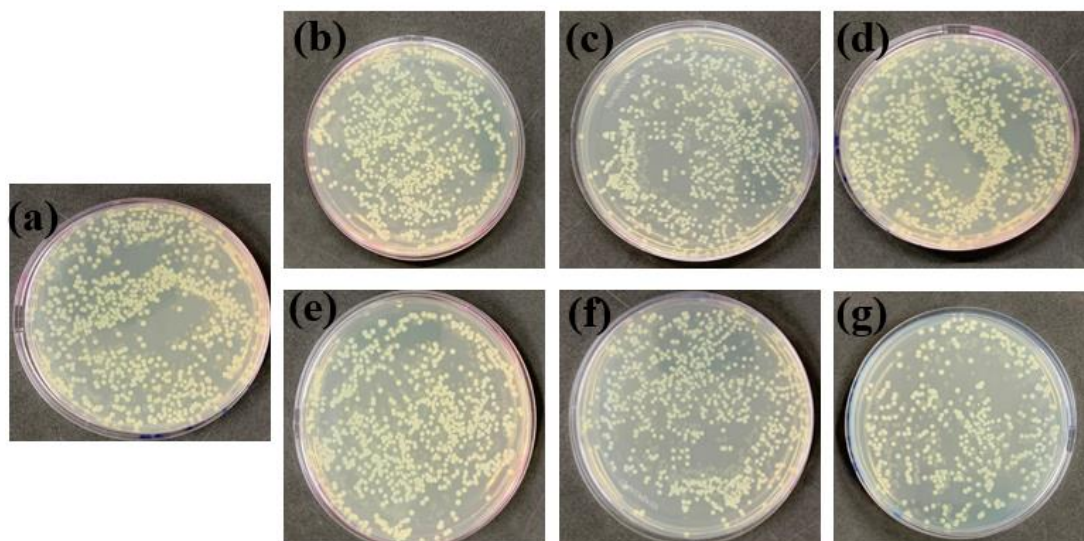
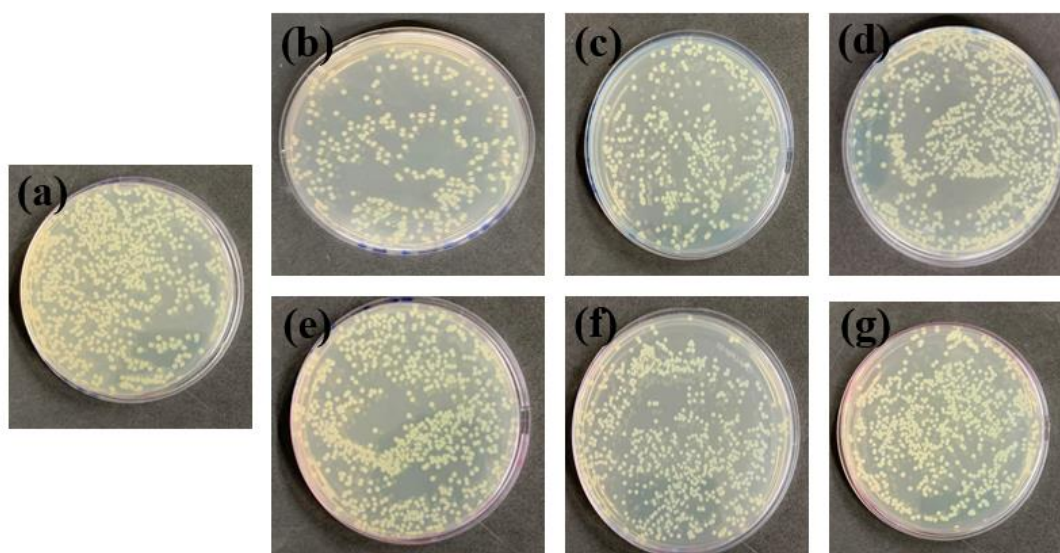


Figura A6. Imagens das placas de Petri mostrando as colônias de *Staphylococcus aureus* (*S. aureus*) formadas após o contato direto bacteriano, com controle de crescimento (a); e amostras: (b) ZnO; (c) ZnO/Na-Bent3; (d) CS/ZnO/Na-Bent3; (e) ZnOMW; (f) ZnO/Na-Bent3MW; (g) CS/ZnO/Na-Bent3MW.



Fonte: próprio autor.

Figura A7. Imagens das placas de Petri mostrando as colônias de *Escherichia coli* (*E. coli*) formadas após o contato direto bacteriano, com controle de crescimento (a); e amostras: (b) ZnO; (c) ZnO/Na-Bent3; (d) CS/ZnO/Na-Bent3; (e) ZnOMW; (f) ZnO/Na-Bent3MW; (g) CS/ZnO/Na-Bent3MW.



Fonte: próprio autor